COMMISSION EUROPÉENNE

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

Ministère
de l'Écologie,
de l'Énergie,
du Développement
durable
et de la Mer

Document de référence sur les meilleures techniques disponibles

Produits chimiques inorganiques en grands volumes : solides et autres

Août 2007

Ce document est la traduction de la version anglaise publiée par la Commission européenne qui seule fait foi.

Traduction V 0

Ce document fait partie d'une série de documents attendus et listés ci-dessous (lors de la rédaction, tous les documents n'étaient pas finalisés) :

Document de Référence sur les Techniques les Meilleures Disponibles . .	**Code**
Grandes Usines de Combustion	LCP
Raffineries de Pétrole Minéral et de Gaz	REF
Production de Fer et d'Acier	I&S
Industries de Transformation des Métaux Ferreux	FMP
Industries de Métaux non ferreux	NFM
Industries de Fonte et d'Assemblage de Charpentes en Fer	SF
Traitement de Surface des Métaux et Plastiques	STM
Industries de Fabrication de Ciment et de Chaux	CL
Industrie de la Fabrication du Verre	GLS
Industrie de la Fabrication de la Céramique	CER
Industrie Chimique Organique de Volume Important	LVOC
Fabrication de Produits Chimiques Fins Organiques	OFC
Production de Polymères	POL
Industrie de Fabrication de Chlore – Alkali	CAK
Industries de Produits Chimiques Inorganiques en Volume Important – Ammoniaque, Acides et Engrais	LVIC-AAF
Industrie de Produits Chimiques Inorganiques de Volume Important - Solide et Autres	**LVIC-S**
Production de Produits Chimiques Inorganiques Spécifiques	SIC
Systèmes communs de Traitement : Management des Eaux Usées et des Gaz d'Échappement dans le Secteur Chimique	CWW
Industries de Traitements des Déchets	WT
Incinération des Déchets	WI
Gestion des Résidus et Déblais des Activités Minières	MTWR
Industrie de Pâte et de Papier	PP
Industrie Textile	TXT
Tannage de Cuirs et de Peaux	TAN
Industries de l'Abattoir et sous-produits Animaux	SA
Industries Alimentaires, de Boisson et Laitières	FDM
Élevage intensif de Volaille et porcins	ILF
Traitement de Surfaces Utilisant des solvants Organiques	STS
Systèmes de refroidissement industriel	CV
Émissions provenant du stockage	ESB
Document de Référence . .	
Principes Généraux de Contrôle	MON
Données Économiques et Effets Cross-Media	ECM
Techniques d'Efficacité Énergétique	ENE

RÉSUMÉ

Introduction

Le document de référence sur les meilleures techniques disponibles (BREF - Best Available Techniques Reference document) intitulé «Industrie des produits chimiques inorganiques en grands volumes – solides et autres) rend compte de l'échange d'informations mené en application de l'article 16, paragraphe 2, de la directive 96/61/CE du Conseil (directive IPPC). Le présent résumé, qu'il convient de lire à la lumière de la préface du BREF qui en explique les objectifs, l'utilisation et les termes juridiques, décrit les principales constatations faites, les principales conclusions relatives aux MTD (meilleures techniques disponibles) ainsi que les niveaux d'émission et de consommation associés. Il se suffit à lui-même mais, en tant que résumé, il ne rend pas compte de toutes les complexités du texte complet du BREF. Il n'a donc pas vocation à se substituer au BREF intégral en tant qu'outil pour la prise de décisions sur les meilleures techniques disponibles

Champ d'application du BREF

Le BREF concernant l'industrie des produits chimiques inorganiques en grands volumes – solides et autres, est à rapprocher du BREF sur l'industrie du chlore et de la soude, du BREF sur les produits chimiques inorganiques en grands volume – ammoniac, acides et engrais, et du BREF sur les spécialités chimiques inorganiques.

Il n'existe pas à proprement parler d'industrie des produits chimiques inorganiques solides en grands volumes (PCISGV) vraiment homogène, et les limites entre les quatre secteurs de produits chimiques inorganiques susmentionnés et les quatre BREF correspondants ne sont pas clairement définies.

Le présent document porte donc en principe sur les activités industrielles mentionnées à l'annexe I de la directive IPPC (96/61/CE), point 4.2. «Installations chimiques destinées à la fabrication de produits chimiques inorganiques de base», en particulier les activités couvertes par les points 4.2.d et 4.2.e.

L'annexe I de la directive IPPC ne précise pas de capacité seuil pour les installations industrielles chimiques et ne définit pas non plus les concepts de «grands volumes», «majeurs» et «représentatifs» appliqués aux produits; néanmoins, les critères suivants ont été retenus pour sélectionner les procédés couverts par le BREF:

- échelle et importance économique de la production
- nombre d'installations et répartition dans les différents États membres
- incidences d'un secteur industriel donné sur l'environnement
- compatibilité des activités industrielles avec la structure de l'annexe I de la directive
- représentativité pour toute une série de techniques appliquées dans l'industrie PCIGV-S
- disponibilité de données et d'informations validées sur les PCISGV en suffisance pour définir des «Techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD» et pour en déduire des conclusions concernant les MTD pour la fabrication de ces produits.

Les PCISGV sur lesquels porte le présent BREF comprennent:

I. <u>Cinq produits «majeurs» auxquels sont consacrés les chapitres 2 à 6:</u>

- carbonate de sodium anhydre (carbonate de sodium y compris bicarbonate de sodium)
- dioxyde de titane (procédé au chlore et procédé au sulfate)
- noir de carbone (qualité pour caoutchouc et pour spécialités)
- silice synthétique amorphe (silice pyrogénée, silice précipitée et gel de silice)
- phosphates inorganiques (détergents, phosphates utilisés dans l'alimentation humaine et animale).

II. 17 produits «représentatifs» présentés de façon moins détaillée dans le chapitre 7 (points 7.1 à 7.17):

- fluorure d'aluminium (deux procédés de fabrication : à partir du spath fluor ou à partir de l'acide fluosilicique)
- carbure de calcium (procédé électrothermique à haute température, à partir de chaux et de carbone)
- disulfure de carbone (procédé au méthane, basé sur la réaction du soufre avec le gaz naturel)
- chlorure ferreux (procédé intégré à la production de dioxyde de titane TiO_2 par le procédé au chlore)
- sulfates ferreux et produits connexes (coproduits de la fabrication du TiO_2 par le procédé au sulfate)
- oxyde de plomb (procédés de production du minium et de la litharge, à partir de plomb pur)
- composés du magnésium (chlorures et oxydes de magnésium produits par des procédés par voie humide)
- silicate de sodium (couvrant la production de silicate alcalin par fusion et par voie hydrothermale)
- carbure de silicium (procédé électrothermique à haute température, à partir de silice et de carbone)
- zéolithes (procédés de production des aluminosilicates de synthèse, dont les zéolithes de type A et de type Y)
- chlorure de calcium (procédés de production en rapport avec le carbonate de sodium et la magnésie, et procédé par HCl-$CaCO_3$)
- carbonate de calcium précipité (produit par réaction de l'hydroxyde de calcium avec CO_2)
- chlorate de sodium (produit par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium)
- perborate de sodium (produit par la réaction du borax et de NaOH, et par la réaction avec H_2O_2)
- percarbonate de sodium (produit par cristallisation et par le procédé de granulation par pulvérisation)
- sulfite de sodium et produits connexes (famille de produits à base de sodium obtenus par la réaction de SO_2 avec un alcali)
- oxyde de zinc (obtenu par le procédé direct, par les cinq procédés indirects et par le procédé chimique)

Le présent BREF est structuré comme suit:

- le résumé reprend sous une forme concise les informations essentielles figurant dans les différents chapitres du document;
- la préface explique la nature du document, ses objectifs et ses modalités d'utilisation;
- le champ d'application précise la portée des travaux du groupe de travail et fournit des détails sur la structure du document;
- Le chapitre 1 est une description générale de l'industrie des PCISGV, de son potentiel et de ses caractéristiques.
  Les chapitres 2, 3, 4, 5 et 6 décrivent les cinq PCISGV majeurs, et comprennent également une rubrique consacrée aux MTD pour chaque produit majeur.
- Le chapitre 7 décrit 17 groupes de procédés PCISGV représentatifs, et comprend une rubrique consacrée aux MTD pour chaque procédé représentatif.
- Le chapitre 8 donne des exemples des mesures de réduction de la pollution couramment appliquées dans l'industrie des PCISGV.
- Le chapitre 9 fournit une description des techniques nouvelles qui se font jour dans l'industrie des PCISGV.
- Le chapitre 10 contient les conclusions du BREF.

- La bibliographie énumère les sources d'information qui ont été utilisées pour l'élaboration du document.
- Le glossaire explique les expressions et abréviations utilisées dans le document.
- Les annexes fournissent des compléments d'information utiles, notamment:
    - l'annexe 3 qui contient les «bonnes pratiques environnementales (BPE) dans l'industrie des PCISGV».

Afin de ne perdre aucune information, même fragmentaire ou incomplète, sur les PCISGV, un document intitulé «Complément d'informations transmis durant l'échange d'informations sur l'industrie des PCISGV», qui peut être consulté sur le site internet du Bureau européen IPPC **http://eippcb.jrc.es**, contient certaines données et informations concernant neuf PCISGV «représentatifs» qui n'ont pas pu être pris en compte pour l'élaboration des conclusions relatives aux MTD. Il s'agit des produits suivants: 1. chlorure d'ammonium; 2. sulfate d'aluminium; 3. composés du chrome; 4. chlorure ferrique; 5. carbonate de potassium; 6. sulfate de sodium; 7. chlorure de zinc; 8. sulfate de zinc; 9. bisulfate de sodium.

Ce document n'a pas été soumis à un examen collégial et les informations qu'il contient n'ont pas été validées ni approuvées par le groupe de travail ou par la Commission européenne, mais il serait souhaitable que ces données puissent être prises en considération pour la révision des quatre BREF relatifs à l'industrie des produits chimiques inorganiques.

Chapitre 1 – Généralités sur l'industrie des PCISGV

Le taux de croissance de l'industrie chimique européenne (3,1%) dépasse d'environ 50 % celui de l'économie européenne, mais au sein de l'industrie chimique européenne, c'est le secteur des produits chimiques inorganiques de base qui connaît la croissance la moins dynamique (0,2 %).

La part de l'UE dans la production mondiale de produits chimiques est en baisse. Cependant, le dynamisme de l'industrie chimique ne provient pas seulement de sa croissance, mais aussi de son évolution technologique rapide qui est une de ses grandes caractéristiques.

L'industrie chimique approvisionne tous les secteurs de l'économie, et l'industrie chimique de l'UE est tout à la fois son propre fournisseur principal et son propre client principal, étant donné que la transformation des produits chimiques comprend de nombreuses étapes intermédiaires. La fabrication de grands volumes de produits chimiques permet non seulement des économies d'échelle, mais elle est aussi beaucoup plus efficace dans des complexes industriels fortement intégrés que dans des installations isolées.

L'industrie des PCISGV est un des piliers de l'industrie chimique européenne globale et, sans cette industrie plutôt mûre, caractérisée par une croissance relativement lente, il serait impossible de satisfaire les besoins fondamentaux de l'économie dans son ensemble.

Le tableau suivant présente les niveaux de production de l'industrie européenne des PCISGV «majeurs»:

Produit PCISGV	Capacité UE	Part mondiale	Nombre d'installations	Fourchette des capacités
Carbonate de sodium	7700 kt/an	18 %	14	160 – 1020 kt/an
Dioxyde de titane	1500 kt/an	37 %	20	30 – 130 kt/an
Noir de carbone	1700 kt/an	21 %	22	10 – 120 kt/an
Silice synthétique amorphe	620 kt/an	30 %	18	12 – 100 kt/an
Phosphates inorganiques	3000 kt/an (*)	48 %	26 (**)	30 – 165 kt/an (***)

(*) Données approximatives; (**) installations de production de phosphates pour détergents et usages alimentaires; (***) Pour les phosphates de type détergents.

Sur un total de 100 installations de PCISGV majeurs, 21 sont implantées en Allemagne, 10 au Royaume-Uni, 9 en France, 7 en Espagne, 6 aux Pays-Bas et 5 respectivement en Belgique, en Italie et en Pologne. L'Autriche, la République tchèque, la Finlande, la Hongrie, la Norvège, le Portugal, la Slovénie et la Suède disposent chacun de moins de cinq installations de PCISGV majeurs. L'industrie des PCISGV majeurs n'est pas représentée au Danemark, en Grèce, en Irlande, au Luxembourg, en Slovaquie, en Lituanie, en Lettonie et en Estonie.

En outre, l'UE-25 compte plus de 300 installations de fabrication de PCISGV «représentatifs», mais on peut considérer qu'environ 400 installations de capacité variable et utilisant de nombreux procédés de production différents sont associées à l'industrie des PCISGV dans l'UE.

Chapitre 2 - Carbonate de sodium

Le carbonate de sodium est une matière première essentielle dans les secteurs du verre, des détergents et des produits chimiques, et à ce titre il revêt une importance stratégique pour l'industrie manufacturière européenne et mondiale.

Les dépôts de natron n'existant pas en Europe, le carbonate de sodium utilisé dans l'Union européenne est presque exclusivement produit par le procédé Solvay, à partir des saumures et du calcaire disponibles localement et présentant la qualité requise. Le procédé Solvay a été mis au point au 19e siècle et les premières usines de soude d'Europe datent de cette époque. Toutes les installations ont été modernisées et adaptées au progrès technologique à plusieurs reprises, et leurs capacités ont été renforcées pour répondre à la demande du marché.

Les capacités européennes de production de carbonate de sodium dépassent les 15 millions de tonnes par an, dont la moitié sont à attribuer aux 25 États membres de l'Union européenne. Sur plusieurs sites, les installations de production de carbonate de sodium sont associées à des installations de production de bicarbonate de sodium raffiné.

La qualité des matières premières sélectionnées et la localisation géographique des installations de production influent directement sur la composition, le volume et le traitement des effluents. Les principales incidences environnementales du procédé Solvay sont les émissions de CO_2 dans l'air, et les rejets dans l'eau associés aux eaux résiduaires de l'étape de «distillation» du procédé.

À certains endroits, en raison de l'ancienneté de la production de carbonate de sodium et de la composition des boues résultant de cette distillation (chlorures inorganiques, carbonates, sulfates, alcali, ammoniaque et solides en suspension, y compris métaux lourds issus des matières premières), l'élimination de ces effluents posent de réels problèmes d'environnement si elle n'est pas bien gérée.

Les boues issues de la distillation sont directement déversées dans le milieu aquatique en vue de leur dispersion (principalement dans le cas des usines de production de carbonate de sodium situées en bord de mer) ou font d'abord l'objet d'une séparation liquide/solide (principalement dans le cas des usines de production implantées dans les terres), puis le liquide épuré est ensuite rejeté dans les eaux réceptrices.

Lors de la détermination des MTD pour la production de carbonate de sodium par le procédé Solvay, il est apparu essentiel de prendre en considération les facteurs environnementaux suivants:

- le rendement limité du procédé Solvay, dû aux inévitables contraintes d'équilibre chimique, qui est directement responsable des incidences de la production de carbonate de sodium sur l'environnement;
- le rôle de la qualité des matières premières utilisées (y compris la teneur en métaux lourds), en particulier du calcaire, dans l'impact global de la production de carbonate de sodium sur l'environnement;

- les volumes relativement importants d'eaux résiduaires du procédé, rejetées dans le milieu aquatique;
- la charge des eaux résiduaires en solides en suspension, notamment en métaux lourds provenant des matières premières, et les possibilités limitées de séparation de ces solides, dans tous les sites de production de carbonate de sodium. Les options de gestion optimales sont fonction des conditions locales, mais dans plusieurs sites, la solution retenue est la dispersion totale sans séparation des solides en suspension.

13 conclusions relatives aux MTD ont été formulées pour les usines de production de carbonate de sodium par le procédé Solvay implantées dans l'UE-25; certaines sont énumérées ci-après et fournissent des exemples des facteurs qui incitent le secteur de la production de carbonate de sodium à améliorer sa performance environnementale (tous les chiffres indiqués pour les MTD correspondent à des moyennes annuelles).

MTD 2
Consommation totale de calcaire de l'installation comprise entre 1,1 et 1,5 tonne par tonne de carbonate de sodium produite, mais ces chiffres peuvent aller jusqu'à 1,8 tonne lorsque le calcaire utilisé n'est pas de bonne qualité (par exemple faible teneur en carbonate, médiocres caractéristiques de combustion, friabilité de la roche).

MTD 3
Choix d'un calcaire de qualité approprié, notamment:

- haute teneur en $CaCO_3$, de préférence de l'ordre de 95 à 99 % (faible teneur en $MgCO_3$, SiO_2, SO_3 et Al_2O_3+Fe_2O_3)
- caractéristiques physiques appropriées au procédé (granulométrie, dureté, porosité, caractéristiques de combustion)
- teneur réduite en métaux lourds (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) du calcaire acheté ou provenant du gisement propre.

En cas d'exploitation d'un gisement de calcaire de qualité inférieure (85 à 95 % de $CaCO_3$), s'il n'est pas possible d'utiliser un autre calcaire de meilleure qualité, la condition de faible teneur en $MgCO_3$, SiO_2, SO_3, and Al_2O_3+Fe_2O_3 n'est pas réalisable.

MTD 5
Fonctionnement optimisé de l'usine de carbonate de sodium de manière à maintenir les émissions de CO_2 du procédé entre 0,2 et 0,4 tonne de CO_2 à 100 % par tonne de carbonate de sodium produite (la production intégrée de carbonate de sodium et de bicarbonate de sodium raffiné sur le site peut considérablement réduire les émissions).

MTD 8
Le volume d'eaux résiduaires rejeté par l'unité de distillation dans un cours d'eau local est compris entre 8,5 et 10,7 m^3 par tonne de carbonate de sodium produite.

MTD 10
En ce qui concerne les incidences du déversement dans l'environnement aquatique des eaux résiduaires (chargées de solides en suspension et de métaux lourds) provenant de la production de carbonate de sodium:

A. Si les eaux résiduaires sont finalement déversées dans le milieu marin (mer ou estuaire soumis à l'influence de la marée, suivant conditions locales), il convient de veiller à la dispersion des solides et d'éviter les accumulations localisées et en tout état de cause de réduire au minimum les rejets de métaux lourds, grâce à la sélection des matières premières.

B. Si les eaux résiduaires sont finalement déversées dans des masses d'eau douce, il convient:

de réduire au minimum les émissions de métaux lourds par l'application d'au moins une des techniques suivantes:

- sélection de matières premières appropriées
- filtration des eaux résiduaires pour extraire les particules solides grossières
- sédimentation/dispersion – bassins de décantation
- sédimentation/dispersion – élimination souterraine;

de réduire au minimum les rejets de solides en suspension par l'application d'au moins une des techniques suivantes, selon les caractéristiques de la masse d'eau réceptrice:

- sélection de matières premières appropriées
- filtration des eaux résiduaires pour extraire les particules solides grossières
- sédimentation/dispersion – bassins de décantation
- sédimentation/dispersion – élimination souterraine.

Chapitre 3 - Dioxyde de titane

Le chapitre 3 consacré au dioxyde de titane porte sur deux procédés totalement différents qui sont utilisés pour la fabrication des pigments de TiO2:

- le procédé au chlore (procédé en continu, stocks de chlore nécessaires);
- le procédé au sulfate (procédé discontinu, utilisation de l'acide sulfurique usé).

Le chapitre 3 couvre donc de manière intégrée les aspects suivants:

- Partie 3.1 - Généralités sur l'industrie du dioxyde de titane
- Partie 3.2 – Dioxyde de titane – le procédé au chlore
- Partie 3.3 – Dioxyde de titane – le procédé au sulfate
- Partie 3.4 - Comparaison du procédé au chlore et du procédé au sulfate
- Partie 3.5 – Meilleures techniques disponibles pour la production de dioxyde de titane.

L'industrie du dioxyde de titane s'est développée de façon dynamique ces dernières décennies. C'est une industrie mondiale et l'UE produit environ 1,5 million de tonnes de dioxyde de titane par an. 30 % environ de cette production est obtenu par le procédé au chlore, le reste par le procédé au sulfate.

Ces 20 dernières années, l'industrie européenne du dioxyde de titane a investi près de 1400 millions EUR pour améliorer ses performances en matière d'environnement. Ces investissements avaient débuté dans les années soixante-dix et ont été stimulés par les directives d'harmonisation relatives au TiO_2 (directives 78/176/CEE, 82/883/CEE et 92/112/CEE) qui prescrivent des normes minimales de protection de l'environnement auxquelles l'industrie du dioxyde de titane est tenue de se conformer. Ces investissements ont surtout été centrés sur le procédé au sulfate, et l'industrie européenne du TiO_2 considère que, du point de vue de l'environnement, il y aujourd'hui très peu de différences entre le procédé au chlore et le procédé au sulfate.

Toutefois, d'après les chapitres 12 «Techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD pour le procédé au chlore» et 13 «Techniques à prendre en considération pour la détermination

des MTD pour le procédé au sulfate», les installations de production de TiO_2 de l'UE sont davantage enclines à adopter le procédé au chlore qui permet une utilisation plus rationnelle de l'énergie.

À condition de limiter les stocks de chlore et de prendre des mesures pour réduire les risques que représente la manipulation du chlore et du titane pour l'environnement (directive SEVESO II, directive 96/82/CE du Conseil concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses), le procédé au chlore est préférable si l'on considère les incidences globales sur l'environnement dans l'UE. Toutefois, compte tenu de la disponibilité de la matière première du TiO_2 et au vu des conclusions de l'analyse sur l'ensemble du cycle de vie, aucun des deux procédés n'est retenu comme MTD, et les conclusions relatives à chaque procédé sont présentées en parallèle dans le BREF.

Lors de la détermination des MTD pour la production de dioxyde de titane, il est apparu essentiel de prendre en considération les facteurs environnementaux suivants:

- Incidences sur l'environnement en dehors de l'UE du fait de la valorisation du minerai de titane préalable à la production de dioxyde de titane
- Précautions concernant les stocks de chlore pour le procédé au chlore
- Mesures adoptées pour utiliser dans le procédé au sulfate l'acide sulfurique usé ayant servi à l'hydrolyse
- Consommation énergétique importante pour les deux procédés, surtout pour le procédé au sulfate.

Différentes matières premières dont la teneur en TiO_2 varie entre 44 et 96 % sont utilisées pour la production de dioxyde de titane. Le procédé au chlore utilise des minerais naturels ou des produits de départ synthétiques; le procédé au sulfate, quant à lui, permet d'utiliser du laitier de titane et de l'ilménite, séparément ou sous forme de mélange. Par conséquent, la principale conclusion en matière de MTD pour l'industrie du TiO_2, qu'il s'agisse du procédé au chlore ou du procédé au sulfate, consiste à choisir une matière de départ économiquement avantageuse, compte tenu notamment des considérations relatives à l'analyse du cycle de vie, qui renferme le moins possible d'impuretés nocives, afin de réduire la consommation des matières premières et d'énergie, de limiter la production de déchets et d'alléger au maximum la pression sur l'environnement au niveau de l'installation de production de TiO_2.

L'application de cette MTD principale est liée aux incidences sur l'environnement en amont de l'installation de production de TiO_2 (extraction et valorisation du minerai); une approche intégrée et de bonnes pratiques industrielles doivent donc être mises en œuvre pour chaque choix de matière de départ du TiO_2, afin de garantir globalement un niveau élevé de protection de l'environnement.

Les chiffres indiqués pour la consommation et les émissions se rapportent à 1 tonne de pigment TiO_2, mais dans la mesure où la teneur en TiO_2 des pigments produits varie et où il n'existe pas de données correspondant à 1 tonne de TiO_2 100 % pur, il est difficile de formuler des conclusions quantitatives en matière de MTD pour la production de dioxyde de titane. Toutefois, deux conclusions quantitatives relatives aux MTD ont été formulées en matière de consommation d'énergie, pour chacun des procédés:

<u>Procédé au chlore, MTD 13</u>
Améliorer l'efficacité énergétique globale du procédé au chlore de manière à obtenir des valeurs comprises entre 17 et 25 GJ/tonne de pigment TiO_2 (pour les installations exploitées à pleine capacité), étant entendu que les opérations de finissage consomment la plus grande partie de l'énergie totale (de l'ordre de 10 à 15 GJ/t pigment TiO_2), et que les caractéristiques du produit final influent considérablement sur la consommation d'énergie. Ainsi, une augmentation de l'énergie nécessaire pour le traitement par voie humide et les opérations de finissage est à prévoir lorsque les spécifications du produit requièrent une granulométrie plus fine pour le pigment final.

Procédé au sulfate, MTD 17
Améliorer l'efficacité énergétique globale du procédé au sulfate de manière à obtenir des valeurs comprises entre 23 et 41 GJ/tonne de pigment TiO_2 (pour les installations exploitées à pleine capacité), et de là:

1) 23 – 29 GJ/t pigment TiO_2 dans le procédé avec neutralisation de l'acide sulfurique
2) 33 – 41 GJ/t pigment TiO_2 dans le procédé avec reconcentration de l'acide sulfurique.

Étant donné les divers systèmes utilisés dans l'industrie européenne du TiO_2 pour la neutralisation et/ou la reconcentration de l'acide, les valeurs extrêmes indiquées en 1) et 2) ci-dessus ne sont données qu'à titre indicatif pour fournir une estimation de l'efficacité énergétique globale de l'installation de production de TiO_2 considérée.

Il est aussi à noter que les opérations de finissage consomment une grande partie de l'énergie totale (de l'ordre de 10 à 15 GJ/t pigment TiO_2), la consommation d'énergie dépendant fortement des caractéristiques du produit final. Ainsi, une augmentation de l'énergie nécessaire pour le traitement par voie humide et les opérations de finissage est à prévoir lorsque les spécifications du produit requièrent une granulométrie plus fine pour le pigment final. Une désulfatation plus poussée des effluents liquides nécessite une consommation accrue d'énergie.

Le lecteur notera également que pour chaque procédé, des niveaux d'émission associés aux MTD ont été définis (émissions dans l'air et dans l'eau), notamment en ce qui concerne les émissions de métaux lourds dans l'eau.

Chapitre 4 – noir de carbone

65 % environ de la consommation mondiale de noir de carbone sert à la fabrication des pneumatiques et produits connexes pour automobiles et autres véhicules. 30 % environ sert à la fabrication d'autres produits en caoutchouc et le reste est utilisé pour la production des plastiques, encres d'imprimerie, peintures, papier et applications diverses.

À l'heure actuelle, la capacité de production au niveau mondial est d'environ huit millions de tonnes par an, pour une demande annuelle mondiale de l'ordre de six millions de tonnes. Sur les 150 installations de production de noir de carbone réparties dans 35 pays dans le monde, 22 sont implantées dans 12 États membres de l'UE et produisent 1,7 million de tonnes par an.

Des mélanges d'hydrocarbures gazeux ou liquides sont les matières premières de prédilection pour la production industrielle de noir de carbone. Le rendement des hydrocarbures aliphatiques étant inférieur à celui des hydrocarbures aromatiques, ce sont surtout ces derniers qui sont utilisés.

La teneur en soufre du produit de départ utilisé revêt une importance capitale pour l'évaluation des incidences sur l'environnement des installations européennes de production de noir de carbone.

Le procédé le plus important aujourd'hui est celui du noir de fourneau. C'est la méthode utilisée pour plus de 95 % de la production mondiale de noir de carbone. Pratiquement toutes les qualités de caoutchouc et une grande partie des noirs de carbone de qualité pigment sont désormais fabriqués selon ce procédé. C'est un procédé continu qui présente l'avantage d'une grande souplesse et qui est plus économique par rapport aux autres procédés. La capacité de production classique d'un réacteur de noir de fourneau moderne est d'environ 2000 kg/h.

Lors de la détermination des MTD pour la production de noir de carbone, il est apparu essentiel de prendre en considération les facteurs environnementaux suivants:

- l'industrie européenne du noir de carbone est tributaire de stocks de matières premières pétrochimiques et carbochimiques présentant un rapport carbone/hydrogène élevé et une forte teneur en composés aromatiques, qui permettent d'obtenir un rendement élevé tout en limitant les incidences sur l'environnement;

- la teneur en soufre des matières premières utilisées pour la production de noir de carbone a une influence sur les émissions de SO_X dans l'air;
- Le procédé moderne du noir de fourneau utilisé par l'industrie européenne du noir de carbone donne des flux de production élevés; du point de vue environnemental, les principales caractéristiques du procédé sont la consommation d'énergie élevée et les émissions de NO_X, de SO_X et de poussière dans l'air;
- des mesures intégrées au procédé, notamment la réduction primaire des émissions de NO_X et la combustion des effluents gazeux avec récupération d'énergie, éventuellement suivies de mesures en fin de chaîne pour réduire les émissions de NO_X, de SO_X et de poussière dans l'air permettent de réduire les incidences de la production de noir de carbone de l'UE-25 sur l'environnement.

Plusieurs conclusions distinctes en matière de MTD ont été formulées pour les installations de production de noir de carbone par le procédé du noir de fourneau de l'UE-25; elles ont trait notamment à l'utilisation de matières premières à faible teneur en soufre, à la teneur en noir de carbone du gaz de combustion filtré, au brûlage à la torche, aux émissions de NO_X et aux émissions de poussière.

Á cet égard, il importe tout particulièrement de signaler la succession d'interventions ayant permis d'aboutir, en ce qui concerne la teneur en soufre des matières premières utilisées, à la conclusion suivante en matière de MTD:

MTD 1
Utiliser des matières premières à faible teneur en soufre: comprise entre 0,5 et 1,5 % en moyenne annuelle. Les niveaux d'émission associés à la MTD sont compris entre 10 et 50 kg SO_X (sous forme de SO_2) par tonne de noir de carbone de qualité caoutchouc produite, en moyenne annuelle. Ces niveaux sont obtenus en partant du principe que la matière secondaire est du gaz naturel. Il est aussi possible d'utiliser d'autres hydrocarbures liquides ou gazeux.

Pour la production de noirs de carbone de qualité spéciale (pigments à surface spécifique élevée), des niveaux d'émission plus élevés sont à attendre.

Chapitre 5 – Silice synthétique amorphe

La silice synthétique amorphe est produite par voie thermique (hydrolyse à haute température de chlorosilanes - silice pyrogénée) ou par voie humide (précipitation d'une solution de silicate de sodium à l'aide d'acides - silice précipitée et gel de silice) et est utilisée pour toute une série d'applications telles que les résines synthétiques, les plastiques, les caoutchoucs, les cosmétiques, les produits nutritionnels et les médicaments, les agents de remplissage ou les antiagglomérants.
Lors de la détermination des MTD pour la production de silice synthétique amorphe, il est apparu essentiel de prendre en considération les facteurs environnementaux suivants:

- Pour la production de silice pyrogénée, le principal aspect environnemental est la réduction des émissions de chlore par des mesures intégrées au procédé (injection d'hydrogène, injection de méthane et d'hydrogène, incinération), suivies d'une épuration des effluents gazeux pour éliminer les chlorures d'hydrogène et application d'une technique en fin de chaîne consistant en un lavage des effluents gazeux pour éliminer les résidus de chlore et traitement du flux résultant d'hypochlorite de sodium par le peroxyde d'hydrogène ou par conversion catalytique pour obtenir du chlorure de sodium.
- Pour la production de silice précipitée et de gel de silice, l'aspect environnemental le plus important réside dans le choix et l'intégration appropriés des techniques de séparation liquide/solide et des techniques de séchage de la silice afin d'économiser l'énergie et de réduire les émissions associées de CO_2, SO_X et NO_X dans l'air.

Chapitre 6 – Phosphates inorganiques

Le BREF couvre la production de trois groupes de phosphates inorganiques:

- les phosphates utilisés comme détergents, en particulier le tripolyphosphate de sodium (TPPS)
- les phosphates alimentaires (alimentation humaine ou ingrédients de médicaments), en particulier le tripolyphosphate de sodium (TPPS)

- les phosphates destinés à l'alimentation animale (compléments alimentaires), en particulier le phosphate dicalcique (PDC)

Lors de la détermination des MTD dans le secteur des phosphates inorganiques, il est apparu essentiel de prendre en considération les facteurs environnementaux suivants:

- Les phosphates inorganiques sont obtenus à partir de phosphate naturel, et en fonction de la qualité de la roche et du prétraitement (purification) de l'acide phosphorique intermédiaire utilisé, les effets sur l'environnement varient, de même que les effets multimilieux. Les comparaisons précises sont difficiles vu le peu de données concernant la purification de l'acide phosphorique par voie humide pour les phosphates autres qu'engrais (cette étape du processus n'entre par dans le champ d'application du BREF).
- Pour le TPPS de qualité détergent, obtenu par le procédé «vert» à l'acide phosphorique, deux grands problèmes d'environnement peuvent être mis en évidence: durant la phase humide du processus, les amas de gypse et autres impuretés provenant des matières premières utilisées, et durant la phase sèche du processus, les émissions de fluor, les gouttelettes de P_2O_5 et la poussière de TPPS.
- Pour le TPPS de qualité alimentaire et de qualité détergent, obtenu par le procédé à l'acide phosphorique par voie humide pour phosphates purifiés (autres qu'engrais), le principal problème d'environnement se situe en amont, au niveau de la phase humide de purification de l'acide. Durant la phase sèche du procédé de production du TPPS, les principaux problèmes sont de nouveau les émissions de fluor, les gouttelettes de P_2O_5 et la poussière.
- Pour le PDC destiné à l'alimentation animale, obtenu par le procédé à l'acide phosphorique par voie humide pour phosphates purifiés (autres qu'engrais), le principal problème d'environnement se situe en amont, au niveau de la phase humide de purification de l'acide. Durant la phase sèche du procédé de production du PDC, les principaux problèmes sont les émissions de poussière dans l'air et les rejets de phosphore dans l'eau. De même, pour le procédé à l'acide chlorhydrique, les principaux problèmes sont les émissions de poussière et de HCl dans l'air, les rejets de phosphores dans l'eau et le déversement des déchets solides sur les sols.

Chapitre 7 – PCISGV «représentatifs»

Le chapitre 7 porte au total sur 17 produits «représentatifs» de l'industrie des PCISGV, qui sont traités de façon un peu moins détaillée que les produits «majeurs».

Étant donné la concision requise dans un résumé et la taille du chapitre 7 qui compte plus de 240 pages, il est impossible d'évoquer, même brièvement tous les procédés utilisés pour la production des PCISGV «représentatifs», les «Techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD» et les conclusions détaillées en matière de MTD qui figurent dans ce chapitre.
Il convient toutefois de signaler qu'en ce qui concerne les produits «représentatifs», 126 meilleures techniques disponibles ont été définies.

On s'est efforcé de faire ressortir les points communs dans les propositions de MTD formulées pour ces 17 produits «représentatifs», mais en dehors de certaines similitudes dans les techniques antipollution de dépoussiérage, il n'a pas été possible de formuler d'autres conclusions communes en matière de MTD pour ce groupe.

Chapitre 8 – mesures antipollution couramment appliquées dans l'industrie des PCISGV.

Conformément aux dispositions de l'annexe IV de la directive IPPC qui doivent être prises en considération lors de la détermination des MTD, le chapitre 8 fournit des informations sur les émissions dans l'air et les techniques disponibles pour les réduire, sur les rejets dans l'eau et sur les déchets solides de l'industrie des PCISGV. Il est suivi d'une description des instruments de gestion de l'environnement et enfin de conclusions concernant les meilleures techniques disponibles pour la gestion de l'environnement. L'annexe 3 consacrée aux bonnes pratiques environnementales (BPE) en matière de technologie, de conception, d'entretien, d'exploitation, de performance environnementale et de déclassement des installations dans l'industrie des PCISGV est étroitement liée au chapitre 8.

Chapitre 9 - Techniques nouvelles dans l'industrie des PCISGV

Le tour d'horizon des techniques actuellement disponibles dans l'industrie des PCISGV ne livre que très peu d'informations sur les techniques nouvelles. Les innovations et les techniques nouvelles signalées dans le BREF concernent la production de carbonate de sodium, de dioxyde de titane, de noir de carbone et de carbure de silicium.

Chapitre 10 - Conclusions

Le chapitre relatif aux conclusions contient des informations générales sur la réunion de démarrage concernant l'industrie des PCISGV, sur les grandes étapes de l'élaboration du BREF, sur le niveau de consensus obtenu sur les propositions de MTD et sur les propositions de MTD génériques formulées pour l'industrie des PCISGV. Il contient également des recommandations concernant les recherches complémentaires à mener et les informations à rassembler, ainsi que des recommandations pour la mise à jour du BREF sur l'industrie des PCISGV.

Dans le cadre de ses programmes de RDT, la Communauté européenne mène et subventionne une série de projets concernant les technologies propres et les stratégies de gestion en la matière. Ces projets sont susceptibles d'apporter une précieuse contribution lors des futurs réexamens du BREF. Les lecteurs sont donc invités à informer le Bureau européen IPPC de tout résultat de recherche présentant de l'intérêt pour ce document (voir également la préface du BREF).

PREFACE

1. Statut du présent document

Sauf indication contraire, les références à « la directive » faites dans le présent document renvoient à la directive du Conseil 96/61/CE relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution. La directive s'appliquant sans préjudice des dispositions communautaires sur la santé et la sécurité sur le lieu de travail, il en est de même du présent document.

Le présent document fait partie d'une série de documents qui présentent les résultats d'un échange d'informations entre les États membres de l'UE et les industries intéressés au sujet des meilleures techniques disponibles (MTD), des prescriptions de contrôle y afférentes et de leur évolution. *[Il est publié par la Commission européenne en application de l'article 16, paragraphe 2, de la directive et doit donc être pris en considération, conformément à l'annexe IV de la directive, lors de la détermination des « meilleures techniques disponibles ».]

* Remarque : les crochets seront supprimés une fois achevée la procédure de publication par la Commission.

2. Obligations légales correspondantes de la directive IPPC et définition des MTD

Afin de clarifier le contexte juridique entourant la rédaction du présent document, la préface décrit quelques unes des principales dispositions de la directive IPPC et définit notamment le terme « meilleures techniques disponibles ». Cette description ne peut évidemment pas être complète et est donnée à titre purement informatif. Elle n'a aucune valeur juridique et n'a pas pour effet de modifier les dispositions réelles de la directive ou de leur porter atteinte.

La directive a pour objet la prévention et la réduction intégrées des pollutions en provenance des activités énumérées dans son annexe I afin de garantir un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble. La base juridique de cette directive est liée aux objectifs de protection de l'environnement. Lors de sa mise en œuvre, il conviendra de tenir également compte d'autres objectifs communautaires tels que la compétitivité de l'industrie communautaire, ce qui permettra de contribuer au développement durable.

Plus spécifiquement, la directive prévoit un système d'autorisation pour certaines catégories d'installations industrielles, en vertu duquel les exploitants et régulateurs sont invités à adopter une approche globale intégrée en ce qui concerne les risques de pollution et le potentiel de consommation associés à l'installation. L'objectif de cette approche intégrée est d'améliorer la gestion et le contrôle des procédés industriels afin de parvenir à un niveau de protection élevé pour l'environnement dans son ensemble. Le principe général défini à l'article 3 constitue la pierre angulaire de cette approche. Il stipule que les exploitants doivent prendre toutes les mesures de prévention appropriées contre la pollution, notamment en mettant en œuvre les meilleures techniques disponibles afin d'améliorer les performances en matière d'environnement.

L'expression « meilleures techniques disponibles » est définie à l'article 2, paragraphe 11 de la directive comme « le stade de développement le plus efficace et avancé des activités et de leurs modes d'exploitation, démontrant l'aptitude pratique de techniques particulières à constituer, en principe, la base des valeurs limites d'émission visant à éviter et, lorsque cela s'avère impossible, à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble ». L'article 2, point 11 précise ensuite cette définition comme suit :

Les « techniques » désignent aussi bien les techniques employées que la manière dont l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et mise à l'arrêt,

Les techniques « disponibles » correspondent aux techniques mises au point sur une échelle permettant de les appliquer dans le contexte du secteur industriel concerné, dans des conditions économiquement et techniquement viables, en prenant en considération les coûts et les avantages, que ces techniques

soient utilisées ou produites ou non sur le territoire de l'État membre intéressé, pour autant que l'exploitant concerné puisse y avoir accès dans des conditions raisonnables,

Les « meilleures » techniques renvoient aux techniques les plus efficaces pour atteindre un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

En outre, l'annexe IV de la directive comporte une liste de « considérations à prendre en compte en général ou dans un cas particulier lors de la détermination des meilleures techniques disponibles ... compte tenu des coûts et des avantages pouvant résulter d'une action, et des principes de précaution et de prévention ». Ces considérations comprennent les informations publiées par la Commission en vertu de l'article 16, paragraphe 2.

Les autorités compétentes chargées de délivrer des autorisations sont invitées à tenir compte des principes généraux définis à l'article 3 lorsqu'elles définissent les conditions de l'autorisation. Ces conditions doivent comporter des valeurs limites d'émission, qui peuvent être complétées ou remplacées, le cas échéant, par des paramètres ou des mesures techniques équivalents. Conformément à l'article 9, paragraphe 4 de la directive, ces valeurs limites d'émission, paramètres et mesures techniques équivalents doivent, sans préjudice du respect des normes sur la qualité de l'environnement, reposer sur les meilleures techniques disponibles. Elles ne doivent pas prescrire l'utilisation d'une technique ou d'une technologie spécifique, mais tenir compte des caractéristiques techniques de l'installation considérée, de son implantation géographique et des conditions locales de l'environnement. Dans tous les cas, les conditions d'autorisation doivent prévoir des dispositions relatives à la minimisation de la pollution à longue distance ou transfrontières et garantir un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

En vertu de l'article 11 de la directive, les États membres ont l'obligation de veiller à ce que les autorités compétentes se tiennent informées ou soient informées de l'évolution des meilleures techniques disponibles.

3. Objectif du présent document

L'article 16, paragraphe 2 de la directive invite la Commission à organiser « l'échange d'informations entre les États membres et les industries intéressées au sujet des meilleures techniques disponibles, des prescriptions de contrôle y afférentes et de leur évolution » et à publier les résultats des échanges d'informations.

L'objet de l'échange d'informations est défini au considérant 25 de la directive, qui prévoit que les « progrès et les échanges d'informations au niveau communautaire en ce qui concerne les meilleures techniques disponibles permettront de réduire les déséquilibres au plan technologique dans la Communauté, favoriseront la diffusion au plan mondial des valeurs limites et des techniques utilisées dans la Communauté et aideront les États membres dans la mise en œuvre efficace de la présente directive ».
La Commission (DG Environnement) a mis en place un forum d'échange d'informations (IEF) pour faciliter les travaux entrepris en application de l'article 16, paragraphe 2. Un certain nombre de groupes de travail techniques ont par ailleurs été créés sous les auspices de l'IEF. L'IEF comme les groupes de travail techniques sont composés de représentants des États membres et de l'industrie, comme le prévoit l'article 16, paragraphe 2.

La présente série de documents a pour objet de refléter précisément l'échange d'informations qui a été établi conformément à l'article 16, paragraphe 2 et de fournir des informations de référence à l'instance chargée de la délivrance des autorisations pour qu'elle les prenne en compte lors de la définition des conditions d'autorisation. En rendant disponibles les informations pertinentes relatives aux meilleures techniques disponibles, ces documents doivent devenir des outils précieux pour l'amélioration des performances en matière d'environnement.

4. Sources d'information

Le présent document est le résumé des informations recueillies à partir d'un certain nombre de sources, y compris notamment l'expertise des groupes mis en place pour assister la Commission dans son travail, puis vérifiées par les services de la Commission. Il convient de remercier ici les auteurs de toutes ces contributions.

5. Compréhension et utilisation du présent document

Les informations contenues dans le présent document sont prévues pour servir de base à la détermination des meilleures techniques disponibles dans certains cas particuliers. Lors de la détermination de ces meilleures techniques et de la fixation des conditions d'autorisation, l'objectif global, qui est de parvenir à un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble, ne doit jamais être perdu de vue.

Les paragraphes ci-après décrivent le type d'informations présentées dans chacune des sections du document.

Comme détaillé au chapitre Portée, la structure du présent document diffère de celle des autres BREF. Après le chapitre 1 qui décrit de manière générale le secteur industriel concerné et les procédés industriels qui y sont employés, le présent document se divise en cinq chapitres présentant les PCIGV-S dits « majeurs » : le chapitre 2 traite du carbonate de sodium, le chapitre 3, du dioxyde de titane (et présente deux procédés de production différents : au sulfate et au chlorure), le chapitre 4, du noir de carbone, le chapitre 5, de la silice synthétique amorphe et le chapitre 6 des phosphates utilisées en détergence et dans l'alimentation humaine et animale. Le chapitre7 présente 17 PCIGV-S dits « représentatifs ». Les chapitres 2 à 7 suivent la structure suivante :

- Les sections 1 et 2 de chaque chapitre contiennent des informations générales relatives au secteur industriel en question et aux procédés qui y sont employés.

- La section 3 fournit des données et des informations sur les niveaux de consommation et d'émission actuels, reflétant la situation dans les installations existantes au moment de l'élaboration du présent document.

- La section 4 de chaque chapitre décrit plus précisément les techniques de réduction des émissions et autres considérées les plus pertinentes pour la détermination des MTD et pour les conditions de délivrance d'autorisation basées sur les MTD. Cette section présente les niveaux de consommation et d'émission que la technique considérée permet d'atteindre, une idée des coûts et des effets inter-milieux liés à la technique considérée, ainsi que l'applicabilité de ladite technique dans les installations soumises à autorisation IPPC, par exemples dans les installations nouvelles, existantes, petites ou grandes. Les techniques considérées comme obsolètes ne sont pas abordées.

- La section 5 de chaque chapitre présente les techniques et les niveaux d'émission et de consommation jugés compatibles avec les meilleures techniques disponibles au sens général. Le but est ainsi d'apporter des indications générales sur les niveaux d'émission et de consommation qu'il est possible de considérer comme des valeurs de référence appropriées pour servir de base à la détermination de conditions d'autorisation reposant sur les meilleures techniques disponibles ou à l'établissement des prescriptions contraignantes générales mentionnées à l'article 9, paragraphe 8. Il faut cependant souligner que ce document ne propose pas de valeurs limites d'émission. La détermination des conditions d'autorisation appropriées supposera la prise en compte de facteurs locaux inhérents au site, tels que les caractéristiques techniques de l'installation concernée, son implantation géographique et les conditions locales de l'environnement. Dans le cas des installations existantes, il faut en outre tenir compte de la viabilité économique et technique de leur amélioration. Le seul objectif consistant à assurer un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble

impliquera déjà souvent de faire des compromis entre différents types d'incidences sur l'environnement et ces compromis seront souvent influencés par des considérations locales.

Bien que ce document cherche à aborder certains des problèmes évoqués, il ne pourra pas les traiter tous de manière exhaustive. Les techniques et niveaux présentés à la section traitant des conclusions sur les meilleures techniques disponibles à la section 5 de chaque chapitre ne sera donc pas forcément appropriés pour toutes les installations. Par ailleurs, l'obligation de garantir un niveau élevé de protection de l'environnement, y compris la réduction de la pollution à longue distance ou transfrontières, suppose que les conditions d'autorisation ne pourront pas être définies sur la base de considérations purement locales. C'est pourquoi il est de la plus haute importance que les autorités chargées de délivrer les autorisations tiennent compte de toutes les informations présentées dans le présent document.

Étant donné que les meilleures techniques disponibles sont modifiées au fil du temps, le présent document sera révisé et mis à jour, le cas échéant. Toutes les éventuelles observations et propositions peuvent être envoyées au Bureau européen IPPC de l'Institut de prospective technologique, à l'adresse suivante :

European Commission
Institute for Prospective Technological Studies, Edificio Expo
C/ Inca Garcilaso s/n
E-41092 Seville, Spain
Telephone: +34 95 4488 284
Fax: +34 95 4488 426
e-mail: JRC-IPTS-EIPPCB@cec.eu.int
Internet: http://eippcb.jrc.es

Document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour la fabrication des produits chimiques inorganiques en grands volumes – solides et autres

RESUME

PRÉFACE

PORTÉE

1 GÉNÉRALITÉS SUR L'INDUSTRIE DES PRODUITS CHIMIQUES INORGANIQUES EN GRANDS VOLUMES, SOLIDES ET AUTRES (PCIGV-S)

1.1 Aperçu de l'industrie européenne des PCIGV-S
1.1.1 Secteur industriel chimique européen
1.1.1.1 Profil de l'industrie chimique
1.1.1.2 Commerce international
1.1.1.3 Croissance de l'industrie chimique
1.1.1.4 Coûts et prix
1.1.1.5 Énergie
1.1.1.6 Emploi
1.1.1.7 Investissement et recherche et développement
1.1.1.8 Développement durable
1.1.2 Composés inorganiques
1.1.3 Caractéristiques de l'industrie des PCIGV-S
1.1.4 Produits majeurs et représentatifs dans le cadre du présent document
1.1.4.1 Principaux liens entre les composés au sein de l'industrie des PCIGV-S
1.1.4.2 Principales utilisations
1.1.4.3 Aspects économiques
1.1.5 Échelle de production de l'industrie européenne des PCIGV-S
1.1.5.1 Carbonate de sodium
1.1.5.2 Dioxyde de titane
1.1.5.3 Noir de carbone
1.1.5.4 Silice synthétique amorphe
1.1.5.5 Phosphates inorganiques
1.1.5.5.1 Phosphates utilisés en détergence
1.1.5.6 Potentiel de production de l'industrie des PCIGV-S dans l'UE-25
1.1.5.7 Répartition des usines de production de PCIGV-S au sein de l'UE-25
1.2 Principaux procédés de production des PCIGV-S
1.2.1 Carbonate de sodium anhydre et bicarbonate de sodium
1.2.2 Dioxyde de titane
1.2.2.1 Procédé au sulfate
1.2.2.2 Procédé au chlore
1.2.2.3 Traitement par voie humide (couchage)
1.2.3 Noir de carbone
1.2.3.1 Post-traitement
1.2.4 Silice synthétique amorphe
1.2.4.1 Silice pyrogénée synthétique amorphe
1.2.4.2 Silice précipitée synthétique amorphe
1.2.4.3 Gel de silice
1.2.5 Phosphates inorganiques pour détergents ou pour alimentation animale ou humaine

1.2.5.1 Phosphates pour alimentation humaine et pour détergents : tripolyphosphate de sodium
1.2.5.2 Phosphates pour l'alimentation animale : phosphate dicalcique
1.3 Aperçu des problèmes environnementaux dans l'industrie des PCIGV-S
1.3.1 Principales matières premières
1.3.2 Produits secondaires et énergie
1.3.3 Utilisation de l'eau
1.3.4 Émissions atmosphériques
1.3.5 Émissions aqueuses
1.3.6 Produits dérivés et déchets solides
1.4 Procédés élémentaires et infrastructure dans l'industrie des PCIGV-S
1.4.1 Procédés et opérations élémentaires dans l'industrie des PCIGV-S
1.4.2 Caractéristiques d'une usine de production de PCIGV-S classique
1.4.3 Infrastructure d'un site de production de PCIGV-S
1.4.3.1 Alimentation en énergie
1.4.3.2 Refroidissement
1.4.3.3 Réfrigération
1.4.3.4 Stockage et manipulation
1.4.3.5 Vide
1.4.3.6 Fluides à usage général
1.5 Meilleures techniques disponibles pour l'industrie des PCIGV-S

2 CARBONATE DE SODIUM
2.1 Généralités
2.1.1 Introduction
2.1.2 Généralités sur les types de production
2.1.2.1 Procédé Solvay
2.1.2.2 Procédés à base de trona ou de nahcolite
2.1.2.2.1 Trona
2.1.2.2.2 Nahcolite
2.1.2.3 Procédé à la syénite néphélinique
2.1.2.4 Carbonatation de la soude caustique
2.1.2.5 Carbonate de sodium comme produit dérivé de la production de caprolactame
2.1.3 Utilisations industrielles
2.1.4 Capacité de production dans le monde et en Europe
2.1.4.1 Dans le monde
2.1.4.2 Union européenne
2.1.5 Aspects socio-économiques
2.1.5.1 Intégration sociale, emploi
2.1.5.2 Intensité du capital dans l'industrie européenne de la production du carbonate de sodium
2.1.5.3 État économique général
2.1.5.4 Taxes environnementales
2.1.5.5 Coûts de fabrication et d'exploitation
2.2 Procédés et techniques appliqués
2.2.1 Procédé Solvay
2.2.1.1 Principales réactions chimiques
2.2.1.2 Étapes du procédé
2.2.1.2.1 Purification de la saumure
2.2.1.2.2 Fours à chaux et production du lait de chaux
2.2.1.2.3 Absorption de l'ammoniac
2.2.1.2.4 Précipitation du bicarbonate de sodium
2.2.1.2.5 Séparation du bicarbonate de sodium de la liqueur mère
2.2.1.2.6 Calcination du bicarbonate de sodium
2.2.1.2.7 Récupération de l'ammoniac
2.2.1.3 Stockage et manipulation des produits
2.2.2 Matières premières

2.2.2.1 Saumure
2.2.2.1.1 Composition typique de la saumure
2.2.2.2 Calcaire
2.2.2.2.1 Composition typique du calcaire
2.2.2.3 Carbone pour la combustion du calcaire dans les fours à chaux
2.2.2.3.1 Composition typique du coke
2.2.2.4 Ammoniac
2.2.2.4.1 Caractéristiques de l'ammoniac
2.2.2.4.2 Stockage de l'ammoniac
2.2.2.5 Additifs divers
2.2.3 Principaux flux de sortie
2.2.4 Possibilités d'optimisation et d'amélioration du procédé
2.2.4.1 Pureté des matières premières
2.2.4.1.1 Métaux lourds contenus dans les matières premières utilisées pour la production de carbonate de sodium
2.2.4.2 Consommation de matières premières
2.2.4.3 Énergie
2.3 Niveaux de consommation et d'émissions actuels
2.3.1 Matières premières
2.3.2 Utilités
2.3.2.1 Vapeur
2.3.2.2 Eau de procédé
2.3.2.3 Eaux de refroidissement
2.3.2.4 Électricité
2.3.3 Émissions atmosphériques
2.3.3.1 Poussières
2.3.3.2 Monoxyde et dioxyde de carbone
2.3.3.3 Oxydes d'azote
2.3.3.4 Oxydes de soufre
2.3.3.5 Ammoniac
2.3.3.6 Sulfure d'hydrogène
2.3.4 Émissions aqueuses
2.3.4.1 Eaux usées de la distillation
2.3.4.1.1 Solides en suspension et métaux lourds rejetés avec les eaux usées
2.3.4.1.2 Exemples concrets d'émissions d'eaux usées
2.3.4.2 Eaux usées de la purification de la saumure
2.3.5 Déchets solides
2.3.5.1 Tamisat du calcaire
2.3.5.2 Sable non recyclé dans l'extincteur à chaux
2.3.6 Coproduits
2.3.6.1 Chlorure de calcium
2.3.6.2 Bicarbonate de sodium raffiné
2.3.6.2.1 Informations préliminaires
2.3.6.2.2 Description du procédé
2.3.6.2.3 Principales incidences sur l'environnement
2.3.7 Gestion de l'énergie dans la production du carbonate de sodium
2.3.7.1 Conversion énergétique des combustibles primaires
2.3.7.2 Économies d'énergie dans le procédé
2.3.7.2.1 Récupération de la chaleur
2.3.7.2.2 Minimisation de l'énergie
2.3.8 Gestion des émissions atmosphériques
2.3.8.1 Calcination du calcaire
2.3.8.1.1 Quantité du gaz d'extraction du four à chaux produit
2.3.8.1.2 Composition du gaz d'extraction des fours à chaux
2.3.8.2 Précipitation du bicarbonate de sodium brut
2.3.8.3 Filtration du bicarbonate
2.3.8.4 Production de carbonate de sodium dense

2.3.8.5 Transport et stockage des carbonates de sodium léger et dense
2.3.9 Mesures de réduction des émissions aqueuses
2.3.9.1 Ammoniac
2.3.9.2 Solides en suspension
2.3.10 Gestion des émissions aqueuses
2.3.10.1 Dispersion totale
2.3.10.1.1 Exutoires en mer
2.3.10.1.2 Déversement fluvial ou lacustre
2.3.10.2 Dépôt/dispersion
2.3.10.2.1 Bassins de décantation
2.3.10.2.2 Rejet en sous sol
2.3.10.3 Possibilités de rejet des effluents liquides
2.3.10.3.1 Égalisation dans des bassins de modulation
2.3.10.3.2 Correction du pH
2.3.10.4 Récupération et réutilisation des produits dérivés
2.3.10.4.1 $CaCl_2$ dissous dans les eaux résiduaires de la distillation
2.3.10.4.2 Solides en suspension dans les eaux résiduaires de la distillation
2.3.10.4.3 Produit de la purification de la saumure
2.3.11 Gestion des matières solides
2.3.11.1 Fines de calcaire
2.3.11.2 Morceaux de calcaire insuffisamment calciné
2.4 Techniques à prendre en compte pour la détermination des MTD
2.4.1 Conception intégrée et exploitation des installations de production de carbonate de sodium
2.4.2 Conversion énergétique des combustibles primaires
2.4.3 Optimisation du procédé de production de carbonate de sodium pour éviter les émissions excessives de CO_2
2.4.4 Fours à chaux à cuve verticale pour la production de CO_2 concentré et de chaux réactive
2.4.5 Centrifugation du bicarbonate de sodium brut : économies d'énergie
2.4.6 Récupération de l'ammoniac dans la phase de distillation
2.4.7 Gestion des eaux usées de la production du carbonate de sodium
2.4.7.1 Choix de la qualité appropriée du calcaire, de la saumure de sel et du coke
2.4.7.2 Dispersion totale des eaux usées : via un exutoire en mer
2.4.7.3 Élimination des solides grossiers des eaux usées, en particulier pour les rejets lacustres et fluviaux
2.4.7.4 Dépôt/dispersion : bassins de décantation
2.4.7.5 Dépôt/dispersion : rejet en sous sol
2.5 Meilleures Techniques Disponibles pour la production du carbonate de sodium selon le procédé Solvay

3 DIOXYDE DE TITANE

3.1 Généralités
3.1.1 Introduction
3.1.2 Généralités sur l'industrie européenne du dioxyde de titane
3.1.3 Histoire des marchés
3.1.4 Fabricants
3.2 Dioxyde de titane : procédé au chlore
3.2.1 Introduction
3.2.2 Techniques et procédés appliqués : procédé au chlore
3.2.2.1 Approvisionnement et préparation des matières premières
3.2.2.2 Chloration
3.2.2.3 Séparation des solides
3.2.2.4 Traitement des déchets solides de chlorures métalliques
3.2.2.5 Condensation
3.2.2.6 Traitement des effluents gazeux
3.2.2.7 Distillation

3.2.2.8 Élimination de l'oxychlorure de vanadium
3.2.2.9 Oxydation
3.2.2.10 Refroidissement et séparation
3.2.2.11 Procédé d'absorption/désorption
3.2.2.12 Recyclage direct du chlore
3.2.2.13 Finissage
3.2.2.14 Systèmes de réduction des gaz
3.2.2.15 Systèmes de réduction des solides
3.2.2.16 Systèmes de réduction des liquides
3.2.2.17 Coproduits destinés à la commercialisation ou à la réutilisation
3.2.2.18 Tétrachlorure de titane purifié destiné à la commercialisation
3.2.3 Niveaux d'émission et de consommation actuels : procédé au chlore
3.2.3.1 Performances environnementales actuelles
3.2.3.2 Consommation en matières premières
3.2.3.2.1 Chloration
3.2.3.2.2 Séparation des solides et traitement des déchets solides de chlorures métalliques
3.2.3.2.3 Purification du $TiCl_4$
3.2.3.2.4 Oxydation
3.2.3.2.5 Refroidissement et séparation
3.2.3.2.6 Finissage
3.2.3.2.7 Systèmes de réduction des gaz
3.2.3.2.8 Systèmes de réduction des liquides
3.2.3.3 Consommation d'utilités : énergie et eau
3.2.3.3.1 Énergie
3.2.3.3.2 Eau
3.2.3.4 Émissions atmosphériques
3.2.3.4.1 Approvisionnement et préparation des matières premières
3.2.3.4.2 Chloration
3.2.3.4.3 Séparation des solides
3.2.3.4.4 Traitement des déchets solides de chlorures métalliques
3.2.3.4.5 Condensation
3.2.3.4.6 Traitement de l'effluent gazeux
3.2.3.4.7 Oxydation
3.2.3.4.8 Finissage
3.2.3.4.9 Systèmes de réduction des gaz
3.2.3.5 Émissions aqueuses
3.2.3.5.1 Traitement des déchets solides de chlorures métalliques
3.2.3.5.2 Condensation et lavage des gaz
3.2.3.5.3 Finissage
3.2.3.5.4 Systèmes de réduction des gaz
3.2.3.5.5 Systèmes de réduction des liquides
3.2.3.6 Déchets solides
3.2.3.6.1 Chloration
3.2.3.6.2 Traitement des déchets solides de chlorures métalliques
3.2.3.6.3 Distillation et élimination de l'oxychlorure de vanadium
3.2.3.7 Performances environnementales : Greatham Works 2002
3.2.4 Techniques à prendre en compte pour la détermination des MTD : procédé au chlore
3.2.4.1 Approvisionnement et préparation des matières premières
3.2.4.1.1 Minerai de dioxyde de titane sec
3.2.4.1.2 Systèmes de dépoussiérage du minerai titanifère
3.2.4.1.3 Teneur faible en soufre dans le coke granulaire
3.2.4.1.4 Stock de chlore faible
3.2.4.2 Chloration
3.2.4.3 Séparation des solides : récupération du coke et du chlorure ferreux
3.2.4.4 Neutralisation des déchets solides de chlorure métallique par de la craie ou de la chaux
3.2.4.5 Condensation du $TiCl_4$ et traitement des effluents gazeux

3.2.4.6 Purification du $TiCl_4$ brut et élimination de l'oxychlorure de vanadium
3.2.4.7 Oxydation
3.2.4.8 Refroidissement et séparation
3.2.4.9 Recyclage direct du chlore
3.2.4.10 Systèmes de réduction des gaz, des solides et des liquides
3.2.4.10.1 Systèmes de réduction des gaz
3.2.4.10.2 Systèmes de réduction des solides
3.2.4.10.3 Systèmes de réduction des liquides
3.2.4.11 Coproduits destinés à la commercialisation ou à la réutilisation
3.2.4.12 Consommation d'énergie
3.3 Dioxyde de titane : procédé au sulfate
3.3.1 Introduction
3.3.2 Techniques et procédés appliqués : procédé au sulfate
3.3.2.1 Approvisionnement et préparation des matières premières
3.3.2.2 Digestion
3.3.2.3 Réduction
3.3.2.4 Clarification et cristallisation
3.3.2.5 Hydrolyse (précipitation du TiO_2 hydraté)
3.3.2.6 Filtration et lavage
3.3.2.7 Calcination
3.3.2.8 Traitement des effluents
3.3.2.9 Finissage
3.3.2.9.1 Enrobage
3.3.2.9.2 Traitement final
3.3.2.10 Systèmes de réduction des émissions aqueuses du procédé au sulfate
3.3.2.10.1 Recyclage de l'acide
3.3.2.10.2 Neutralisation
3.3.2.10.3 Eaux usées du post-traitement
3.3.2.10.4 Eaux de refroidissement
3.3.2.10.5 Coproduits
3.3.3 Niveaux d'émission et de consommation actuels : procédé au sulfate
3.3.3.1 Consommation de matières premières
3.3.3.1.1 Digestion
3.3.3.1.2 Réduction
3.3.3.1.3 Clarification et cristallisation
3.3.3.1.4 Hydrolyse, filtration et lavage
3.3.3.1.5 Calcination
3.3.3.1.6 Traitement des effluents
3.3.3.1.7 Finissage
3.3.3.1.8 Systèmes de réduction des émissions aqueuses du procédé au sulfate
3.3.3.1.9 Systèmes de réduction des émissions gazeuses du procédé au sulfate
3.3.3.2 Consommation des utilités : énergie et eau
3.3.3.2.1 Énergie
3.3.3.2.2 Consommation d'eau
3.3.3.3 Émissions atmosphériques
3.3.3.3.1 Approvisionnement et préparation des matières premières
3.3.3.3.2 Digestion
3.3.3.3.3 Réduction
3.3.3.3.4 Hydrolyse, filtration et lavage
3.3.3.3.5 Calcination
3.3.3.3.6 Finissage
3.3.3.3.7 Systèmes de réduction des émissions atmosphériques du procédé au sulfate
3.3.3.4 Émissions aqueuses
3.3.3.4.1 Hydrolyse, filtration et lavage
3.3.3.4.2 Finissage
3.3.3.5 Déchets solides
3.3.3.5.1 Clarification et cristallisation

3.3.3.5.2 Systèmes de réduction des émissions aqueuses du procédé au sulfate
3.3.3.6 Performances environnementales : Grimsby Works 2002
3.3.4 Techniques à prendre en compte pour la détermination des MTD : procédé au sulfate
3.3.4.1 Choix de l'approvisionnement en matières premières
3.3.4.2 Préparation des matières premières
3.3.4.3 Digestion du minerai
3.3.4.4 Réduction
3.3.4.5 Clarification et cristallisation
3.3.4.6 Hydrolyse (précipitation du TiO_2 hydraté)
3.3.4.7 Filtration et lavage
3.3.4.8 Calcination
3.3.4.9 Finissage
3.3.4.10 Systèmes de réduction des émissions gazeuses du procédé au sulfate
3.3.4.10.1 Traitement des gaz résiduaires de la digestion
3.3.4.10.2 Traitement des effluents gazeux de la calcination
3.3.4.11 Systèmes de réduction des émissions aqueuses du procédé au sulfate
3.3.4.11.1 Recyclage de l'acide résiduaire
3.3.4.11.2 Neutralisation de l'acide résiduaire
3.2.4.12 Coproduits destinés à la commercialisation ou à la réutilisation
3.2.4.13 Consommation d'énergie
3.4 Comparaison entre le procédé au chlore et le procédé au sulfate
3.4.1 Introduction
3.4.2 Comparaison directe entre le procédé au chlore et le procédé au sulfate
3.4.2.1 Approvisionnement en minerai
3.4.2.2 Traitement des matières premières : digestion et chloration
3.4.2.3 Traitement des matières premières : élimination des impuretés
3.4.2.4 Production de pigments bruts : calcination et oxydation
3.4.2.5 Préparation des pigments bruts pour le finissage
3.4.2.6 Finissage
3.4.2.7 Traitement des effluents
3.4.2.8 Énergie
3.4.2.9 Eau
3.4.3 Comparaison directe : réduction de la pollution dans une usine de production de dioxyde de titane
3.4.3.1 Procédé au sulfate
3.4.3.2 Procédé au chlore
3.4.4 Conclusions
3.4.5 Évaluation du cycle de vie dans l'industrie du dioxyde de titane
3.5 Meilleures Techniques Disponibles pour la production du dioxyde de titane
3.5.1 Procédé au chlore
3.5.2 Procédé au sulfate

4 NOIR DE CARBONE
4.1 Informations générales
4.1.1 L'industrie du noir de carbone
4.1.2 Applications du noir de carbone
4.2 Techniques et procédés appliqués
4.2.1 Introduction
4.2.2 Matières premières
4.2.3 Procédés de production
4.2.3.1 Procédé au noir de fourneau
4.2.3.2 Procédés au noir au tunnel et noir de gaz
4.2.3.3 Procédé au noir de fumée
4.2.3.4 Procédé au noir thermique
4.2.3.5 Procédé au noir d'acétylène
4.2.3.6 Autres procédés de fabrication
4.2.4 Traitement oxydatif du noir de carbone

4.2.5 Noir de carbone : propriétés physiques et chimiques
4.2.5.1 Propriétés physiques
4.2.5.2 Propriétés chimiques
4.3 Consommation actuelle et niveaux d'émission - le procédé au fourneau
4.3.1 Introduction
4.3.2 Émissions dans l'air
4.3.2.1 Émissions possibles dans l'air
4.3.2.2 Purge du gaz résiduaire
4.3.2.3 Émissions issues du dispositif dédié à la combustion de gaz résiduaires
4.3.2.4 Émissions issues des séchoirs de l'unité de granulation par voie humide
4.3.2.5 Purges du système de filtration
4.3.2.6 Émissions fugaces
4.3.2.7 Récapitulatif des émissions dans l'air
4.3.3 Émissions dans l'eau
4.3.3.1 Courants d'eau associés au procédé
4.3.3.2 Courants d'eau non associés au procédé
4.3.3.3 Déversements potentiels
4.3.4 Déchets solides
4.3.4.1 Déchets dangereux
4.3.4.2 Déchets non dangereux
4.3.5 Consommation d'énergie
4.4 Techniques à prendre en considération pour la détermination de la MTD
4.4.1 Réduction primaire des NO_x
4.4.2 Réduction primaire des SO_x
4.4.3 Dispositifs de combustion du gaz résiduaire et récupération de l'énergie
4.4.4 Réduction non catalytique sélective (RNCS)
4.4.5 Réduction catalytique sélective (RCS)
4.4.6 Désulfuration du gaz de combustion ($deSO_x$)
4.4.7 Mesures de séparation/élimination de la poussière
4.5 Meilleures techniques disponibles pour la production de noir de carbone

5 SILICE SYNTHETIQUE AMORPHE
5.1 Informations générales
5.1.1 Introduction
5.1.2 Aperçu des différents types de silice
5.1.3 Identité du produit
5.1.4 Propriétés physiques et chimiques
5.1.4.1 Propriétés physiques
5.1.4.2 Propriétés chimiques
5.1.5 Quantités de production
5.1.6 Applications des produits
5.2 Techniques et procédés appliqués
5.2.1 Silice pyrogénée synthétique amorphe
5.2.1.1 Principes de base de la formation des particules de silice pyrogénée
5.2.1.2 Matières premières
5.2.1.3 Description du procédé
5.2.2 Silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice
5.2.2.1 Matières premières
5.2.2.1.1 Verre soluble
5.2.2.1.2 Acide sulfurique
5.2.2.1.3 Stockage des matières premières
5.2.2.2 Procédé de production - silice précipitée
5.2.2.2.1 Procédé de précipitation
5.2.2.2.2 Procédé de filtration
5.2.2.2.3 Traitement du gâteau de filtration
5.2.2.2.4 Procédé de séchage

5.2.2.2.5 Procédé de broyage
5.2.2.2.6 Procédé de granulation
5.2.2.3 Procédé de production - gel de silice
5.2.2.3.1 Synthèse
5.2.2.3.2 Lavage/vieillissement
5.2.2.3.3 Séchage
5.2.2.3.4 Post-séchage
5.2.2.3.5 Stockage
5.2.2.4 Paramètres clé du procédé - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice
5.2.2.4.1 Étape humide du procédé
5.2.2.4.2 Étape sèche du procédé
5.2.3 Manipulation et transport de la silice synthétique amorphe
5.2.4 Tendances en matière de procédé et produit
5.3 Consommation et niveaux d'émission actuels
5.3.1 Silice pyrogénée synthétique amorphe
5.3.1.1 Consommation de matières premières et d'énergie
5.3.1.1.1 Matières premières
5.3.1.1.2 Consommation d'énergie
5.3.1.2 Niveaux d'émission
5.3.1.2.1 Émissions dans l'air
5.3.1.2.2 Émissions dans l'eau
5.3.1.2.3 Déchets solides
5.3.1.3 Aspects environnementaux
5.3.1.3.1 Récupération des déchets et de l'énergie
5.3.2 Silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice
5.3.2.1 Consommation de matières premières et d'énergie
5.3.2.1.1 Alimentation en eau et matières premières
5.3.2.1.2 Consommation d'énergie
5.3.2.1.3 Déchets solides
5.3.2.1.4 Émissions dans l'eau
5.3.2.2 Niveaux d'émission
5.3.2.2.1 Émissions dans l'air
5.3.2.2.2 Émissions dans l'eau
5.3.2.3 Aspects environnementaux
5.4 Techniques à prendre en considération pour la détermination de la MTD
5.4.1 Silice pyrogénée synthétique amorphe
5.4.1.1 Réduction du chlore en utilisant l'injection d'hydrogène
5.4.1.2 Réduction du chlore en utilisant l'injection de méthane et d'hydrogène
5.4.1.3 Réduction du chlore en utilisant l'incinération
5.4.1.4 Élimination de chlorure d'hydrogène du gaz d'échappement
5.4.1.5 Épuration du chlore du gaz d'échappement et traitement de l'hypochlorite de sodium
5.4.2 Silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice
5.4.2.1 Élimination du sulfate de sodium de l'eau résiduaire
5.4.2.2 Séchage de la silice précipitée et du gel de silice
5.4.3 Mesures de séparation/élimination de la poussière
5.5 Meilleures techniques disponibles pour la production de silice synthétique amorphe
5.5.1 Silice pyrogénée synthétique amorphe
5.5.2 Silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice

6 PHOSPHATES INORGANIQUES
6.1 Introduction
6.2 Phosphates utilisés dans la détergence
6.2.1 Informations générales
6.2.1.1 Production de phosphates utilisés dans la détergence (STPP)
6.2.1.1.1 Production de stock d'alimentation de STPP à partir d'acide vert non

6.2.1.1.2 Production de stock d'alimentation de STPP à partir d'acide phosphorique purifié
6.2.1.2 Comparaison des deux voies de procédé pour produire le STPP
6.2.2 Procédés et techniques appliqués
6.2.2.1 Description générale du procédé de production de STPP
6.2.2.2 Voie de procédé : de l'acide vert jusqu'à la solution d'orthophosphate de sodium
6.2.2.2.1 PRETRAITEMENT DE L'ACIDE VERT de sodium
6.2.2.3 Voie de procédé : de l'acide purifié jusqu'à la solution d'orthophosphate
6.2.2.3.1 Neutralisation de l'acide purifié
6.2.2.4 Voie de procédé : de la solution d'orthophosphate jusqu'au STPP
6.2.2.4.1 Calcination
6.2.2.4.2 Refroidissement et hydratation
6.2.2.4.3 Broyage et criblage
6.2.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
6.2.3.1 À partir de l'acide vert jusqu'à la solution d'orthophosphate
6.2.3.2 À partir de l'acide purifié jusqu'à la solution d'orthophosphate
6.2.3.3 À partir de la solution d'orthophosphate jusqu'au STPP
6.2.3.4 Consommations d'électricité pour le procédé complet : les deux voies
6.2.3.5 Consommations et émissions : acide vert jusqu'à la solution d'orthophosphate
6.2.3.6 Consommations et émissions : à partir de l'acide purifié jusqu'à la solution d'orthophosphate
6.2.3.7 Consommations et émissions : à partir de la solution d'orthophosphate jusqu'au STPP sec
6.2.4 Techniques à prendre en considération pour déterminer les meilleures techniques disponibles (MTD)
6.2.4.1 Prétraitement, neutralisation et purification de l'acide vert
6.2.4.2 Concentration de la solution d'orthophosphate de sodium
6.2.4.3 Calcination du tripolyphosphate de sodium
6.2.4.4 Techniques disponibles pour contrôler les émissions atmosphériques
6.3 Phosphates utilisés dans l'alimentation
6.3.1 Informations générales
6.3.2 Procédés et techniques appliqués
6.3.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
6.3.4 Techniques à prendre en considération pour déterminer les meilleures techniques disponibles (MTD)
6.3.4.1 Sélection de la matière première pour la production des phosphates utilisés dans l'alimentation
6.4 Phosphates utilisés dans l'alimentation animale
6.4.1 Informations générales
6.4.1.1 Introduction
6.4.1.2 Phosphore : une source vitale de nutrition des animaux
6.4.1.3 Phosphate de calcium minéral : les principaux procédés en aval et produits
6.4.2 Procédés industriels
6.4.2.1 Procédés à base d'acide phosphorique
6.4.2.1.1 Phosphate dicalcique (PDC)
6.4.2.1.2 Phosphate monocalcique (PMC)
6.4.2.1.3.1 Phosphate monodicalcique (PMDC)
6.4.2.1.4 Phosphate de calcium-magnésium (PCaMg)
6.4.2.1.5 Phosphate de magnésium (PMg)
6.4.2.1.6 Phosphate de sodium-calcium-magnésium (PNaCaMg)
6.4.2.1.7 Phosphate monosodique (PMS)
6.4.2.1.8 Phosphate monoammonique (PMA)
6.4.2.2 Procédés à base d'acide chlorhydrique (phosphate dicalcique)

6.4.2.2.1 À partir de phosphate de calcium minéral
6.4.3 Valeurs actuelles de consommation et d'émission
6.4.3.1 Phosphate dicalcique : la voie de procédé à partir d'acide phosphorique
6.4.2.2.2 À partir des phosphates d'os (phosphate dicalcique)
6.4.3.2 Phosphate dicalcique : la voie de procédé à partir d'acide chlorhydrique
6.4.4 Techniques à prendre en considération pour déterminer les meilleures techniques disponibles (MTD)
6.4.4.1 Phosphate dicalcique : la voie de procédé d'acide phosphorique
6.4.4.1.1 Récupération des déversements à partir du conditionnement acide, de la réaction et de la réutilisation de l'eau
6.4.4.1.2 Dépoussiérage de l'air des opérations de séchage
6.4.4.2 Phosphate dicalcique : la voie de procédé d'acide chlorhydrique
6.4.4.2.1 Production intégrée de phosphate dicalcique et de sulfate de potassium
6.4.4.2.2. Réduction des émissions dans l'air : poussière, odeur et bruit
6.4.4.2.3 Traitement des effluents liquides
6.4.4.2.4 Séparation du résidu insoluble à partir du phosphate de calcium minéral
6.4.4.2.5 Effluents solides : les boues provenant du nettoyage des eaux usées
6.5 Meilleures techniques disponibles pour la production de phosphates inorganiques
6.5.2 Produit STPP utilisé dans l'alimentation et dans la détergence, basé sur l'acide phosphorique par voie humide purifié
6.5.3 Phosphates utilisés dans l'alimentation animale : produit PDC de qualité alimentation animale
6.5.3.1 Phosphates utilisés dans l'alimentation animale, fabriqué par la voie à l'acide phosphorique
6.5.3.2 Phosphates utilisés dans l'alimentation animale, fabriqués par la voie à l'acide chlorhydrique
6.5.1 Produit STPP utilisé dans la détergence, basé sur l'acide phosphorique « vert »

7 PRODUITS ILLUSTRATIFS SELECTIONNES DE L'INDUSTRIE DES LVIC-S
7.1 Fluorure d'aluminium
7.1.1 Informations générales
7.1.2 Procédés industriels appliqués
7.1.2.1 Procédé au spathfluor en conditions sèches
7.1.2.1.1 Génération de HF gazeux
7.1.2.1.2 Réaction de l'AlF_3
7.1.2.1.3 Techniques de réduction
7.1.2.2 Procédé au FSA en conditions humides
7.1.2.2.1 Etape réactionnelle
7.1.2.2.2 Cristallisation
7.1.2.2.3 Séchage
7.1.2.2.4 Calcination
7.1.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.1.3.1 Procédé au spathfluor en conditions sèches
7.1.3.2 Procédé au FSA en conditions humides
7.1.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.1.4.1 Production d'AlF_3 par le procédé au spathfluor en conditions sèches
7.1.4.1.1 Utilisation de matières premières pures et la récupération de l'anhydrite synthétique
7.1.4.1.2 Récupération de l'énergie à partir des gaz chauds du procédé

7.1.4.1.3 Réduction des gaz effluents et des poussières issus de la production de l'AlF_3
7.1.4.2 Production d'AlF_3 par le procédé à l'acide fluosilicique en conditions humides
7.1.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du fluorure d'aluminium
7.2 Carbure de calcium
7.2.1 Informations générales
7.2.1.1 Introduction
7.2.1.2 Informations de base sur la production du carbure de calcium
7.2.2 Procédés industriels utilisés
7.2.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.2.3.1 Emissions dans l'air
7.2.3.3 Déchets solides
7.2.3.4 Matières premières et énergie
7.2.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.2.4.1 Récupération totale du gaz du four
7.2.4.2 Système de dépoussiérage par voie sèche pour le nettoyage du gaz du four
7.2.4.3 Systèmes de dépoussiérage par voie humide pour le nettoyage du four de gaz
7.2.4.4 Traitement de l'eau contaminée (pour le procédé de dépoussiérage par voie sèche)
7.2.4.5 Utilisation du gaz du four
7.2.4.6 Récupération et traitement des fumées de coulée
7.2.4.7 Traitement des déchets gazeux pour d'autres sources d'émissions
7.2.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du carbure de calcium
7.3 Sulfure de carbone
7.3.1 Informations générales
7.3.1.1 Introduction
7.3.1.2 Caractéristiques du sulfure de carbone
7.3.1.3 L'échelle de production du CS_2 en Europe
7.3.2 Procédés industriels utilisés
7.3.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.3.3.1 Emissions dans l'air
7.3.3.2 Emissions dans l'eau
7.3.3.3 Déchets solides
7.3.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.3.4.1 Mesures de prévention appliquée pour réduire les émissions dans l'air
7.3.4.2 Traitement de l'eau contaminée
7.3.4.3 Déchet
7.3.5 Meilleures techniques disponibles pour la production du sulfure de carbone
7.4 Chlorure ferreux
7.4.1 Informations générales
7.4.1.1 Introduction – le chlorure ferreux ($FeCl_2$)
7.4.1.2 Informations de base sur le chlorure ferreux ($FeCl_2$)
7.4.2 Description du procédé
7.4.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.4.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.4.4.1 Production de $FeCl_2$ intégrée à la production de TiO_2
7.4.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du chlorure ferreux
7.5. Copperes et produits apparentés
7.5.1 Heptahydrate de sulfate ferreux
7.5.1.1 Informations de base
7.5.1.2 Description du procédé
7.5.1.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.5.1.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.5.1.4.1 Production de copperes intégrée à la production du TiO_2

7.5.1.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication de l'heptahydrate de sulfate ferreux ($FeSO_4.7H_2O$)
7.5.2 Monohydrate de sulfate ferreux
7.5.2.1 Informations de base
7.5.2.2 Description du procédé
7.5.2.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.5.2.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.5.2.4.1 Production de $FeSO_4$ monohydraté intégrée à la production du TiO_2
7.5.2.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du monohydrate de sulfate ferreux ($FeSO_4.H_2O$)
7.5.3 Monohydrate et heptahydrate de sulfate ferreux
7.5.3.1 Informations de base
7.5.3.2 Description du procédé
7.5.3.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.5.3.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.5.3.4.1 Utilisation de filtres à sac pour le dépoussiérage de l'air utilisé dans le séchage du copperes
7.5.3.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du monohydrate et de l'heptahydrate de sulfate ferreux
7.5.4 Sulfate ferrique
7.5.4.1 Informations de base
7.5.4.2 Description du procédé
7.5.4.2.1 Réaction du sulfate ferreux avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique
7.5.4.2.2 Oxydation directe du sulfate ferreux avec l'oxygène et l'acide sulfurique
7.5.4.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.5.4.3.1 Valeurs typiques pour la production utilisant l'acide nitrique et l'acide sulfurique
7.5.4.3.2 Valeurs typiques pour la production utilisant l'oxydation sous pression
7.5.4.3.3 Conversion de sulfate ferrique en solution en produit solide de sulfate ferrique
7.5.4.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.5.4.4.1 Production de sulfate ferrique par le procédé d'oxydation avec des acides
7.5.4.4.2 Production de sulfate ferrique à partir de copperes par le procédé d'oxydation directe
7.5.4.4.3 Production de sulfate ferrique sec
7.5.4.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du sulfate ferrique liquide et solide $Fe_2(SO_4)_3$
7.5.5 Chlorosulfate de fer
7.5.5.1 Information de base
7.5.5.2 Description du procédé
7.5.5.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.5.5.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.5.5.4.1 Chlorosulfate de fer produit à partir du copperes par chloration
7.5.5.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du chlorosulfate de fer ($FeClSO_4$)
7.5.6 Pigment à base d'oxyde de fer
7.5.6.1 Information de base
7.5.6.2 Description du procès
7.5.6.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.5.6.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.5.6.4.1 Oxyde de fer produit à partir du copperes par déshydratation et calcination

7.5.6.4.2 Production d'acide sulfurique à partir du déchet gazeux dans la production de l'oxyde de fer
7.5.6.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication de pigment à base d'oxyde de fer (Fe_2O_3)
7.6 Oxyde de plomb
7.6.1 Informations générales
7.6.1.1 Introduction
7.6.1.2 Informations de base
7.6.1.3 Profils d'utilisation et importance économique
7.6.1.3.1 Applications pour la litharge
7.6.1.3.2 Applications pour le plomb rouge
7.6.1.4 Importance économique
7.6.2 Techniques et procédés appliqués
7.6.2.1 Frontières du procédé
7.6.2.2 Procédés de production des oxydes de plomb
7.6.2.2.1 Pré-oxydation (production de l'oxyde « brute »)
7.6.2.2.2 Oxydation secondaire (oxydation finale)
7.6.2.2.3 Broyage/classification
7.6.2.2.4 Agglomération
7.6.2.2.5 Emballage
7.6.2.3 Système de gestion pour réduire les émissions diffuses et l'exposition au plomb
7.6.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.6.3.1 Emissions issues de la production des oxydes de plomb
7.6.3.1.1 Emissions dans l'air
7.6.3.1.2 Emission dans l'eau
7.6.3.1.3 Déchets solides
7.6.3.2 Consommation d'énergie et émissions de CO_2 associées
7.6.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.6.4.1 Nettoyage des gaz rejetés par la production des oxydes de plomb
7.6.4.2 Nettoyage des eaux usées
7.6.4.3 Recyclage des résidus à haute teneur en plomb dans le fondeur de plomb
7.6.4.4 Systèmes disponibles pour l'utilisation de l'énergie dans la production des oxydes de plomb
7.6.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication des oxydes de plomb
7.7 Composés du magnésium
7.7.1 Informations générales
7.7.1.1 Introduction
7.7.2 Procédés industriels utilisés
7.7.2.1 Exploitation par dissolution
7.7.2.2 Production du chlorure de magnésium (solide)
7.7.2.3 Production d'OMCM et d'autres composés du Mg (sections par voie humides)
7.7.2.3.1 Réduction du bore et des sulfates
7.7.2.3.2 Purification
7.7.2.3.3 Extinction de la dolomite
7.7.2.3.4 Précipitation de l'hydroxyde de magnésium
7.7.2.3.5 Lavage et épaississement
7.7.2.4 Sections par voie sèche appliquées dans la production des composés de magnésium
7.7.2.4.1 Calcination
7.7.2.4.2 Briquetage
7.7.2.4.3 Frittage
7.7.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.7.3.1 Utilisation de matière première et consommation d'énergie
7.7.3.2 Emissions dans l'air
7.7.3.2.1 Poussières

7.7.3.2.2 NO_X, CO et CO_2
7.7.3.2.3 SO_2, Cl^- et F^-
7.7.3.2.4 Calcination et frittage
7.7.3.3 Emissions dans l'eau
7.7.3.4 Déchets solides
7.7.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.7.4.1 Techniques de réduction des émissions de poussières
7.7.4.2 Techniques de réduction pour les émissions de SO_2 issues du frittage
7.7.4.3 Techniques de réduction pour les émissions de NO_X et de CO
7.7.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication des oxydes de plomb
7.8 Silicate de sodium
7.8.1 Informations générales
7.8.1.1 Introduction
7.8.1.2 Données de base sur l'industrie de la fabrication du verre dans l'UE-15
7.8.1.3 Utilisations du silicate de sodium et producteurs en Europe
7.8.2 Procédés appliqués et techniques
7.8.2.1 Réactions chimiques
7.8.2.2 Différentes qualités de silicates de sodium
7.8.2.2.1 Silicates de sodium non-aqueux ayant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \geq 2$
7.8.2.2.2 Solution de verres solubles possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \geq 2$
7.8.2.2.3 Silicates de sodium possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \leq 1$
7.8.2.3 Procédures de production
7.8.2.3.1 Informations générales
7.8.2.3.2 Procédures de production de silicate de sodium par la voie de la fusion
7.8.2.3.3 Fabrication de silicate de sodium dans un four à cuve
7.8.2.3.4 Fabrication de silicate de sodium dans un four à sole rotatif
7.8.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission
7.8.3.1 Procédé avec le four à cuve - consommation d'énergie
7.8.3.2 Procédé avec le four à cuve - émissions
7.8.3.2.1 Emissions dans l'air
7.8.3.2.2 Emissions dans l'eau
7.8.3.2.3 Déchets solides
7.8.3.3 Four à sol rotatif - consommation d'énergie
7.8.3.3.1 Consommation d'énergie dans la production de verre soluble solide
7.8.3.3.2 Consommation d'énergie dans la production de verre soluble liquide
7.8.3.4 Four à sole rotatif - émissions
7.8.3.4.1 Emissions dans l'air
7.8.3.4.2 Emissions dans l'eau
7.8.3.4.3 Déchets solides
7.8.3.5 Intrants et extrants dans la production de verre soluble solide
7.8.3.6 Intrants et extrants – silicate de sodium par la voie hydrothermique
7.8.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD
7.8.4.1 Réduction des émissions de poussières en utilisant des filtrant en tissu ou des précipitateurs électrostatiques
7.8.4.2 Réduction des émissions de SO_2 en utilisant un combustible à faible teneur en soufre
7.8.4.3 Réduction des émissions de NO_x en utilisant des mesures primaires
7.8.4.4 Réduction des émissions de HCl avec l'utilisation de soude à faible teneur en chlorure
7.8.4.5 Réduction des émissions de HF à l'aide d'un épurateur d'acide par voie sèche
7.8.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du silicate de sodium

7.9 Carbure de silicium
7.9.1 Informations générales
7.9.1.1 Introduction
7.9.1.2 Propriétés physico-chimiques
7.9.2. Procédés et techniques appliqués
7.9.2.1 Réglage de four – conception traditionnelle
7.9.2.2. Réglage de four – conception de freiland
7.9.3. Niveaux de consommation et d'émission actuels
7.9.3.1. Emissions dans l'air
7.9.3.2 Emissions dans l'eau – émissions de l'eau dans l'air
7.9.3.3 Pollution du sol (eaux souterraines)
7.9.3.4. Déchets solides
7.9.3.5. Consommation d'énergie
7.9.4. Techniques à considérer dans la détermination de la MTD
7.9.4.1. Utilisation de coke à faible teneur en soufre
7.9.4.2. Désulfuration de gaz
7.9.4.3. Récupération d'énergie
7.9.4.4 Techniques d'élimination des NO_x
7.9.4.5 Lutte contre les poussières
7.9.4.6. Protection du sol et des eaux souterraines

7.9.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du carbure de silicium
7.10 ZEOLITHES
7.10.1 Généralités
7.10.1.1 Introduction
7.10.1.2 Identité du produit
7.10.1.3 Propriétés physiques et chimiques
7.10.1.3.1 Propriétés physiques
7.10.1.3.2 Propriétés chimiques
7.10.1.4 Quantités de production
7.10.1.5 Applications du produit
7.10.1.5.1 Échange d'ions
7.10.1.5.2 Adsorption
7.10.1.5.3 Catalyse
7.10.1.5.4 Autres applications
7.10.2 Procédés et techniques utilisés
7.10.2.1 Matières premières
7.10.2.1.1 Silicate de potassium
7.10.2.1.2 Aluminate de sodium
7.10.2.1.3 Solution d'hydroxyde de sodium
7.10.2.1.4 Hydroxyde d'aluminium
7.10.2.1.5 Stockage des matières premières
7.10.2.2 Procédé de production : zéolithes synthétiques
7.10.2.2.1 Production de la zéolithe synthétique A
7.10.2.2.2 Production de la zéolithe synthétique Y synthétiques
7.10.2.2.3 Processus de production d'autres formes de zéolithes

7.10.3 Consommation actuelle et niveaux d'émission
7.10.3.1 Consommation de matières premières et d'eau
7.10.3.2 Consommation d'énergie
7.10.3.3 Niveaux d'émission
7.10.3.3.1 Émissions dans l'air
7.10.3.3.2 Émissions dans l'eau
7.10.3.3.3 Émissions dans l'eau dues au processus d'échange d'ions
7.10.3.3.4 Déchets solides
7.10.3.4 Autres aspects environnementaux
7.10.4 Techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD
7.10.4.1 Processus par voie humide dans la production de zéolithes synthétiques
7.10.4.2 Processus à sec dans la production de zéolithes synthétiques
7.10.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication des zéolithes

8. MESURES DE RÉDUCTION COMMUNES APPLIQUÉES DANS L'INDUSTRIE DES PCIGV-S

8.1 INFORMATIONS GENERALES
8.2 LES EMISSIONS DANS L'AIR APPLICABLES A L'INDUSTRIE DES PCIGV-S
8.2.1 Les polluants communs dans l'air rencontrés dans les procédés des PCIGV-S
8.2.2 Les sources des émissions dans l'air dans l'industrie des PCIGV-S
8.2.3 Réduction des polluants génériques émis dans l'air
8.2.3.1 Chlore
8.2.3.2 Chlorure d'hydrogène
8.2.3.3 Dioxyde de soufre
8.2.3.4 Oxydes d'azote
8.2.3.5 Ammoniac
8.2.3.6 COV
8.2.3.7 Poussière
8.2.3.8 Monoxyde de carbone
8.2.3.9 Dioxyde de carbone
8.2.4 Mesures pour réduire ou prévenir les dégagements dans l'air
8.2.4.1 Les techniques disponibles pour réduire les émissions dans l'air
8.3 Emission dans l'eau applicable à l'industrie des PCIGV-S
8.3.1 Les polluants d'eau communs rencontrés dans les procédés des PCIGV-S
8.3.2 Les sources des émissions dans l'eau dans l'industrie des PCIGV-S
8.3.3 Réduction des polluants génériques émis dans l'eau
8.3.3.1 Chlorures
8.3.3.2 Sulfates
8.3.3.3 Phosphates
8.3.3.4 Ammoniac
8.3.3.5 Fluorures
8.3.3.6 Métaux et métaux lourds
8.3.3.7 Substances inorganiques
8.3.3.8 Les matières en suspension
8.3.4 Mesures disponibles pour contrôler les polluants de l'eau
8.3.4.1 Mesures pour réduire ou prévenir les libérations dans l'eau
8.3.4.2 Réduction au minimum des décharges d'eaux usées
8.3.4.3 La collecte de l'eau
8.3.4.3.1 Les eaux du procédé
8.3.4.3.2 Les eaux de drainage du site
8.3.4.3.3 Les eaux de refroidissement
8.3.4.4 Les systèmes de traitement
8.3.4.4.1 Traitement interne
8.3.4.4.2 Traitement primaire
8.3.4.4.3 Systèmes secondaire et tertiaire

8.4 Les déchets solides applicables à l'industrie des PCIGV-S
8.4.1 Les polluants du sol
8.4.2 Mesures pour réduire ou prévenir les dégagements de déchet
8.4.3 Le contrôle des déchets dans l'industrie des PCIGV-S
8.5 Autres questions environnementales d'intérêt
8.5.1 Vibration
8.5.2 Les émissions de bruit
8.5.3 Les émissions de chaleur
8.6 Démarrage, arrêt et conditions d'exploitation anormales
8.6.1 Démarrage et arrêt
8.6.2 Les conditions d'exploitation anormales
8.7 Amélioration de la performance environnementale
8.8 Les mesures pour réduire l'impact environnemental de l'industrie des PCIGV-S
8.8.1 Techniques de management pour mettre en œuvre une protection environnementale intégrée
8.8.1.1 Engagement des cadres supérieurs
8.8.1.2 Organisation et responsabilité
8.8.1.3 Maintenance
8.8.1.4 Contrôle du procédé
8.8.1.5 La minimisation des déchets
8.8.1.6 La conception
8.8.1.7 La formation
8.8.1.8 Finance et comptabilité
8.8.2 Utilisation prudente des ressources
8.8.2.1 Les matières premières
8.8.2.2 Manipulation des produits de valeur sur des sites intégrés ou sur une simple installation
8.8.2.3 Relation entre les coûts et l'emplacement
8.8.2.4 Les agents du procédé et les produits auxiliaires
8.8.3 L'énergie et les utilités
8.8.3.1 La technologie de striction
8.8 Les outils de management environnemental
8.10 Meilleures techniques disponibles pour un management environnemental

9 Techniques émergentes dans l'industrie LVIC-S

9.1 Introduction
9.2 Carbonate de sodium
9.2.1 Intégration de l'usine de carbonate de sodium avec une usine d'ammoniaque
9.2.2 Innovations dans le secteur de la carbonatation de l'usine de production de carbonate de sodium
9.3 Dioxyde de titane
9.3.1 Procédé chlorure
9.3.2 Procédé sulfate
9.3.2.1 Digestion continue
9.3.2.2 Traitement par la chaleur sur lit liquide
9.3.2.3 Osmose de filtrats d'acides forts et faibles avant et après lessivage
9.3.2.4 Extraction par solvant de sulfates métalliques à partir de filtrats d'acides forts et faibles
9.3.2.5 Extraction par solvant de $TiOSO_4$ et $TiCl_4$ de la solution aqueuse
9.3.2.6 Procédé hydrométallurgique - hydrolyse de solutions de $TiOSO_4$ et $TiCl_4$
9.3.3 Usine de finition pour les procédés chlorure et sulfate
9.3.4 Nouveaux produits et co-produits
9.3.4.1 L'oxyhydrate de titane intermédiaire
9.3.4.2 Sulfate ferreux
9.4 Noir de carbone

9.4.1 Concept général – techniques émergentes/développements futurs
9.4.2 Faible NOx dans les séchoirs
9.5 Silice synthétique amorphe
9.6 Phosphates inorganiques
9.7 Sélection de produits illustrant l'industrie LVIC-S
9.7.1 Carbure de silicium
9.7.1.1 Techniques émergentes
9.7.1.2 Nouveaux développements potentiels en opération
9.7.1.2.1 Four traditionnel
9.7.1.2.2 Four Freiland

10 CONCLUSIONS

10.1 Informations préliminaires
10.2 Principales étapes
10.3 Réunion finale sur l'industrie des PCIGV-S
10.4 Niveau de consensus atteint à l'issue de la réunion finale
10.5 Recommandations pour les travaux à venir

GLOSSAIRE DES TERMES ET ABRÉVIATIONS

ANNEXES

11.1 Annexe 1 – Principales classes de composés inorganiques

11.2 Annexe 2 – Opérations unitaires choisies dans l'industrie des PCISGV

11.2.1 Réduction de taille

11.2.2 Sédimentation

11.2.3 Filtration

11.2.4 Séchage

11.3 Annexe 3 – Bonnes pratiques environnementales (BPE) en matière de technologie, de conception, d'entretien, d'exploitation, de performance environnementale et de déclassement des installations dans l'industrie des PCISGV

11.3.1 Bonnes pratiques environnementales en matière de technologie dans l'industrie des PCISGV

11.3.2 Bonnes pratiques environnementales en matière de conception d'installation dans l'industrie des PCISGV

11.3.3 BPE en matière d'entretien d'installation dans l'industrie des PCISGV

11.3.4 BPE en matière d'exploitation de l'installation dans l'industrie des PCISGV

11.3.5 BPE en matière de réduction de l'impact sur l'environnement de l'industrie des PCISGV

11.3.6 BPE en matière de déclassement d'installation dans l'industrie des PCISGV

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : liste des 15 plus grandes entreprises chimiques de l'UE-15, classées à l'échelle mondiale
Tableau 1.2 : critères de distinction entre les industries PCIGV et SCI
Tableau 1.3 : capacités des PCIGV-S majeurs de l'Union européenne
Tableau 1.4 : procédés élémentaires typiques de l'industrie des PCIGV-S
Tableau 2.1 : comparaison des principales régions de production du carbonate de sodium (données approximatives)
Tableau 2.2 : capacité mondiale de production de carbonate de sodium (année de référence : 2002)
Tableau 2.3 : capacité européenne de production de carbonate de sodium et fabricants (année de référence : 2002)
Tableau 2.4 : coûts de fabrication du carbonate de sodium
Tableau 2.5 : zones de l'installation/opérations relatives à la fabrication de carbonate de sodium selon le procédé Solvay
Tableau 2.6 : saumure brute et saumure purifiée (composition typique)
Tableau 2.7 : composition de certains calcaires utilisés dans la production de carbonate de sodium dans l'UE-25
Tableau 2.8 : coke pour fours à chaux (composition typique)
Tableau 2.9 : principaux flux de sortie du procédé de production de carbonate de sodium
Tableau 2.10 : métaux lourds contenus dans les matières premières des usines de production de carbonate de sodium de l'UE-25
Tableau 2.11 : principaux niveaux d'entrée/sortie du procédé de production du carbonate de sodium
Tableau 2.12 : consommation de matières premières et rejet d'effluents d'une usine de production de carbonate de sodium d'une capacité annuelle de 500 kt
Tableau 2.13 : eaux résiduaires de l'unité de distillation
Tableau 2.14 : limitations des rejets d'eaux usées de la production de carbonate de sodium en Autriche
Tableau 2.15 : caractéristiques des eaux usées de l'usine de production de carbonate de sodium de Rheinberg (Allemagne)
Tableau 2.16 : effluent de la purification de la saumure (composition typique)
Tableau 2.17 : déchets solides du procédé de production du carbonate de sodium
Tableau 2.18 : capacités mondiales annuelles de bicarbonate de sodium raffiné (année de référence : 2002)
Tableau 2.19 : capacité européenne de production de bicarbonate de sodium raffiné et fabricants (année de référence : 2002)
Tableau 2.20 : consommation de bicarbonate de sodium raffiné dans l'UE-15 (année de référence : 2002)
Tableau 2.21 : gaz d'extraction des colonnes de bicarbonatation rejeté avec le gaz d'extraction des fours à chaux
Tableau 2.22 : consommation énergétique de la production de carbonate de sodium
Tableau 2.23 : effluent gazeux des fours à chaux après lavage
Tableau 2.24 : composition typique du gaz de la calcination du calcaire
Tableau 2.25 : gaz d'extraction des colonnes de carbonatation après lavage
Tableau 2.26 : gaz de filtration après lavage
Tableau 2.27 : structure des informations suivie pour chaque technique décrite dans cette section
Tableau 2.28 : Séparation des solides grossiers des eaux résiduaires de la distillation
Tableau 3.1 : consommation mondiale de pigments de TiO_2 en 1996
Tableau 3.2 : taux de croissance annuels de la consommation de TiO_2 (1993 – 2000, %)
Tableau 3.3 : production mondiale de pigment de TiO_2
Tableau 3.4 : capacités de production de TiO_2 dans le monde, par région, en 1995
Tableau 3.5 : capacités de production de pigments de TiO_2 de l'UE-25 (plus Norvège) en 2002
Tableau 3.6 : informations sur les sites industriels de TiO_2, notamment les coûts d'investissement des améliorations des performances environnementales
Tableau 3.7 : composants des principales matières premières minérales dans l'industrie du dioxyde de titane
Tableau 3.8 : teneur en TiO_2 des principales matières premières
Tableau 3.9 : consommation de chlore
Tableau 3.10 : consommation de coke
Tableau 3.11 : consommation de chaux et de charbon
Tableau 3.12 : consommation d'huile
Tableau 3.13 : oxygène pur utilisé pour l'oxydation du tétrachlorure de titane
Tableau 3.14 : consommation de solides abrasifs
Tableau 3.15 : consommation de soude caustique
Tableau 3.16 : consommation d'énergie pour la production de TiO_2 selon le procédé au chlore en 1999
Tableau 3.17 : consommation d'eau du procédé au chlore
Tableau 3.18 : émissions de poussières et de NO_X dans la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
Tableau 3.19 : émissions atmosphériques de l'étape de chloration de la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
Tableau 3.20 : émissions de chlorure d'hydrogène

Tableau 3.21 : émissions atmosphériques du traitement des déchets solides de chlorures métalliques
Tableau 3.22 : émissions atmosphérique de l'étape d'oxydation
Tableau 3.23 : émissions de poussières et de NO_X de l'étape de finissage de la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
Tableau 3.24 : émissions de métaux dans l'eau pour la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
Tableau 3.25 : émissions d'acide chlorhydrique et de solides en suspension dans l'eau
Tableau 3.26 : émissions de solides en suspension et de chlorures dans l'eau pour la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
Tableau 3.27 : déchets terrestres de l'unité de chloration
Tableau 3.28 : niveaux d'émission des solides du traitement des chlorures métalliques par neutralisation ou calcination
Tableau 3.29 : émissions de 1999 à2002 de l'usine de production de TiO_2 selon le procédé au chlore de Greatham Works
Tableau 3.30 : structure des informations suivie pour chaque technique décrite dans cette section
Tableau 3.31 : systèmes de réduction des gaz dans la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
Tableau 3.32 : systèmes de réduction des émissions solides et liquides des usines de production de TiO_2 selon le procédé au chlore
Tableau 3.33 : consommation d'énergie en 1999 dans les usines de production de TiO_2 selon le procédé au chlore
Tableau 3.34 : composants des matières premières minérales principales de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
Tableau 3.35 : consommation des matières premières principales titanifères du procédé au sulfate
Tableau 3.36 : consommation d'acide sulfurique dans la production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate
Tableau 3.37 : consommation de mitraille de fer
Tableau 3.38 : matières consommées par les systèmes de réduction des émissions aqueuses et les opérations de finissage
Tableau 3.39 : consommation d'énergie par la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
Tableau 3.40 : consommation d'énergie pour la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
Tableau 3.41 : consommation d'eau pour la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
Tableau 3.42 : émissions de poussières et de NO_X dans la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
Tableau 3.43 : émissions gazeuses de l'étape de digestion de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
Tableau 3.44 : émissions d'hydrogène au cours de la réduction
Tableau 3.45 : émissions gazeuses de la phase de calcination de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
Tableau 3.46 : émissions de poussières des opérations de finissage de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
Tableau 3.47 : principales émissions aqueuses de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
Tableau 3.48 : résidus du digesteur mis en décharge dans la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
Tableau 3.49 : quantité de déchets terrestres provenant de la neutralisation des émissions aqueuses du procédé au sulfate
Tableau 3.50 : émissions annuelles de 1999 à 2002 à l'usine Grimsby Works (procédé au sulfate)
Tableau 3.51 : structure des informations suivie pour chaque technique décrite dans cette section
Tableau 3.52 : performances/coûts du traitement des émissions gazeuses de la phase de digestion du procédé au sulfate
Tableau 3.53 : performances/coûts du traitement des émissions gazeuses de la phase de calcination du procédé au sulfate
Tableau 3.54 : méthodes de traitement des effluents liquides, procédé au sulfate
Tableau 3.55 : coûts et performances du traitement de l'acide résiduaire fort et faible
Tableau 3.56 : comparaison des phases d'élimination des impuretés des deux procédés
Tableau 3.57 : matières premières minérales analysées dans l'ECV
Tableau 3.58 : scénarios du procédé au sulfate envisagés dans l'ECV
Tableau 3.59 : autres hypothèses de l'ECV de la fabrication du TiO_2
Tableau 3.60 : scénarios examinés dans l'ECV (matières premières, procédé, traitement)
Tableau 4.1 : Capacité de production de noir de carbone (1996) [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.2 : Production de noir de carbone : capacité, nombre d'usines et implantations en Europe [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.3 : Producteurs mondiaux majeurs de noir de carbone [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.4 : Analyse des ventes totales de noir de carbone selon les domaines d'application [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.5 : Niveaux de S autorisés des usines de production de noir de carbone en Europe et en Amérique du Nord [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.6 : Procédés de fabrication et matières premières utilisés pour la production de noir de carbone [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.7 : Polluants potentiels du procédé au noir de fourneau et leur origine [47, InfoMil, 2002]

Tableau 4.8 : Composition type d'un gaz résiduaire de noir de carbone [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.9 : Valeurs types d'émission pour des usines de noir de fourneau [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.10 : Consommation énergétique électrique totale type pour les usines de noir pour caoutchouc [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.11 : Bilan énergétique approximatif pour une usine de noir au fourneau pour caoutchouc [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.12 : Analyse des informations pour chaque technique décrite dans ce paragraphe
Tableau 4.13 : Avantages et inconvénients des mesures primaires de deNO_x [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.14 : Teneurs en soufre et en azote des matières premières utilisées dans l'industrie du noir de carbone [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.15 : Teneurs en soufre annuelles moyennes réelles des matières premières de trois usines de production de noir de carbone [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.16 : Dispositifs de contrôle de la combustion du gaz résiduaire en Europe et aux États-Unis [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.17 : Récapitulatif des dispositifs de combustion du gaz résiduaire dans les usines de production de noir de carbone en Europe [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.18 : Récapitulatif des dispositifs de combustion du gaz résiduaire dans les usines de production de noir de carbone aux États-Unis [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.19 : Frais d'investissement bruts pour les torches, les incinérateurs, les chaudières et les installations de coproduction dans l'industrie du NC [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.20 : Caractéristiques des filtres en tissus [47, InfoMil, 2002]
Tableau 4.21 : Avantages et inconvénients des techniques d'arrêt de la poussière [47, InfoMil, 2002]

Tableau 5.1 : Composition d'une silice pyrogénée synthétique amorphe classique [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.2 : Composition d'une silice précipitée/d'un gel de silice synthétique amorphe classique [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.3 : Quantités de production de silice synthétique amorphe pour l'année 2000 [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.4 : Implantations des producteurs européens de silice synthétique amorphe par groupes de produits [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.5 : Consommation de matières premières - silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.6 : Consommation d'énergie - silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.7 : Concentrations des émissions et valeurs d'émission - silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.8 : Classification des déchets - silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.9 : Recyclage des emballages et de l'énergie - silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.10 : Demande en matières premières - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.11 : Consommation d'énergie - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.12 : Génération de déchets - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.13 : Génération d'eau résiduaire - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.14 : Émissions de poussières - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.15 : Volumes types d'émissions - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.16 : Émissions issues d'unités de combustion dans la production de silice précipitée et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 5.17 : Analyse des informations pour chaque technique décrite dans ce paragraphe
Tableau 5.18 : Comparaison des options intégrées aux procédés de réduction du chlore [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Tableau 6.1 : Exemples de produits de qualité technique contenant du phosphore
[92, EU DG Environnement, 2002].
Tableau 6.2 : Données CEFIC sur les capacités de fabrication de STPP en Europe Occidentale (2004) [92, EU DG Environnement, 2002] [85, EIPPCB, 2004-2005]
Tableau 6.3 : Aspects environnementaux : procédé STTP : à partir de l'acide vert jusqu'à la solution d'orthophosphate [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]
Tableau 6.4 : Aspects environnementaux : procédé STPP : à partir de l'acide purifié jusqu'à la solution d'orthophosphate [93, CEFIC-CEEP, 2004]

Tableau 6.5 : Aspects environnementaux : procédé STPP : à partir de la solution d'orthophosphate jusqu'au STTP sec [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]
Tableau 6.6 : Consommation d'électricité dans le procédé complet basé sur la voie à l'acide vert et la voie à l'acide purifié (à partir de l'acide jusqu'au STPP sec) [93, CEFIC-CEEP, 2004]
Tableau 6.7 : Niveaux de consommation et d'émission : à partir de l'acide vert jusqu'à la solution d'orthophosphate [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]
Tableau 6.8 : Niveaux de consommation et d'émission : à partir de l'acide purifié jusqu'à la solution d'orthophosphate [93, CEFIC-CEEP, 2004]
Tableau 6.9 : Niveaux de consommation et d'émission : à partir de la solution d'orthophosphate jusqu'au STPP sec [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]
Tableau 6.10 : Structure des informations pour chaque technique décrite dans la présente section.
Tableau 6.11 : Techniques disponibles pour l'étape de concentration de la solution d'orthophosphate [93, CEFIC-CEEP, 2004]
Tableau 6.12 : Caractéristiques des techniques de réduction des émissions utilisées dans les usines de STPP [93, CEFIC-CEEP, 2004].
Tableau 6.13 : Capacités de production totales estimées en Europe des phosphates utilisés dans l'alimentation animale [65, CEFIC-IFP, 2004]
Tableau 6.14 : Valeurs de consommation : production de phosphate dicalcique par la voie à l'acide phosphorique [65, CEFIC-IFP, 2004]
Tableau 6.15 : Valeurs des émissions : production de phosphate dicalcique par la voie à partir à partir d'acide phosphorique [65, CEFIC-IFP, 2004]
Tableau 6.16 : Valeurs de consommation : production de phosphate dicalcique, par la voie à l'acide chlorhydrique [65, CEFIC-IFP, 2004]
Tableau 6.17 : Valeurs des émissions : production de phosphate dicalcique, par la voie à l'acide chlorhydrique [65, CEFIC-IFP, 2004]
Tableau 6.1 : Principaux domaines d'application pour quelques pigments inorganiques en Europe Occidentale
Tableau 6.2: Exemples de pigments colorés à base de complexes inorganiques (CIC)
Tableau 6.3: Production mondiale estimée de pigments inorganiques en 1995
Tableau 6.4: Traitements des gaz de dégagement pour la production de pigments inorganiquesTableau 6.5: Principaux courants d'effluents d'eau pour la production des pigments à base d'oxyde de chrome (III)
Tableau 6.6 : Sources d'eaux usées issues de la production des pigments à base de sulfure de zinc, de lithopone et de sulfate de baryum
Tableau 6.7 : Consommation d'énergie dans plusieurs usines produisant des pigments SIC en Europe
Tableau 6.8: Niveaux de concentration des polluants mesurés dans les gaz de dégagement après traitement dans plusieurs usines produisant des pigments en Europe
Tableau 6.9: Techniques utilisées pour traiter les eaux usées dans plusieurs usines produisant des pigments en Europe
Tableau 6.10: Niveaux de concentration des polluants mesurés dans les eaux usées après traitement dans plusieurs usines produisant des pigments en Europe
Tableau 6.11: Charges et concentrations en polluants pour la production des pigments à base d'oxyde de fer
Tableau 6.12: Quantité moyenne d'eaux usées traitées dans la production de pigments à base de sulfure de zinc, de sulfate de baryum et de lithopone
Tableau 6.13 : Polluants contenus dans les eaux usées issues de la production de pigments à base de sulfure de zinc, de sulfate de baryum et de lithopone
Tableau 6.14: Niveaux d'émission obtenus après prétraitement et traitement final des eaux usées chargées en métaux lourds
Tableau 6.15: Niveaux d'émission associés à la MTD 6.1.12
Tableau 6.16: Capacité de production des siloxanes bruts (c.-à-d. PDMS) en Europe
Tableau 6.17: Concentrations en métaux après sédimentation
Tableau 6.18: Utilisations possibles des sous-produits issus de la production de silicones
Tableau 6.19: Principales applications d'explosifs SIC
Tableau 6.20: Capacité de production d'azide de plomb, de trinitroresorcinate de plomb et de picrate de plomb en Europe
Tableau 6.21: Matières premières et auxiliaires utilisées dans la production d'azide de plomb (AP)
Tableau 6.22: Matières premières et auxiliaires utilisées dans la production de trinitroresorcinate de plomb (TNRP)
Tableau 6.23: premières et auxiliaires utilisées dans la production de picrate de plomb (PP)

Tableau 6.24: Efficacité du prétraitement pour l'élimination du plomb dans la production d'azide de plomb et trinitroresorcinate de plomb dans une installation espagnole
Tableau 6.25: Concentration habituelle dans les eaux usées à la sortie de la SEEU centrale
Tableau 6.26: Niveaux d'émission dans l'eau annuels dans la production d'explosifs SIC
Tableau 6.27: Concentration des polluants dans les émissions dans l'eau dans la production de SIC explosives
Tableau 6.28: Quantité typique de déchets solides générée dans une installation espagnoleTableau 6.29: Efficacité du système de prétraitement pour l'élimination du plomb dans une installation espagnole
Tableau 6.30: Spécifications techniques de l'évaporateurTableau 6.31: Exemple de bilan massique quotidien
Tableau 6.32: Spécifications de produit pour le cyanure liquide ordinaire Tableau 6.33: Sites dans lesquels du cyanure de sodium et du cyanure de potassium sont produits en Europe
Tableau 6.34: Quantité de matières premières nécessaires pour produire une tonne de NaCN et une tonne de KCN respectivement
Tableau 6.35: Émissions dans l'air issues d'une usine de production de cyanure pleinement opérationnelle
Tableau 6.36: Niveaux de rejet vers une SEEU issus d'une usine de production de cyanure typique
Tableau 6.37: Niveaux d'émission obtenus après destruction oxydante des cyanures
Tableau 6.38: Données de fonctionnement pour la destruction des cyanures
Tableau 6.39: Niveaux d'émission obtenus après l'incinération des COV
Tableau 6.40: Données de fonctionnement pour the l'incinération des COV
Tableau 6.41: Niveaux d'émission obtenus associés au nettoyage de l'équipement contaminé par des cyanures
Tableau 6.42: Données de fonctionnement pour le nettoyage de l'équipement contaminé par des cyanures
Tableau 6.43: Niveaux d'émission obtenus pour l'élimination d'HCN et NH_3 dans les gaz résiduaires.
Tableau 6.44: Données de fonctionnement pour l'élimination d'HCN et de NH_3 issus des gaz résiduaires
Tableau 6.45: Niveaux d'émission dans l'air associés à la MTD pour la production de cyanures
Tableau 6.46: Niveaux de rejet dans l'eau à l'entrée de la SEEU associée à la MTD pour la production of cyanures

Tableau 7.1 : Capacités en fluorure d'aluminium en 2003 par région [85, EIPPCB, 2004-2005].

Tableau 7.2 : Consommation de matières premières et de porteurs d'énergie [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Tableau 7.3 : Emissions à l'air – production d'AlF_3 par procédé fluorure de calcium par voie sèche (2001) [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Tableau 7.4 : Déversements dans la mer - production d'AlF_3 par procédé fluorure de calcium par voie sèche (2001) [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Tableau 7.5 : Consommation en matières premières et énergie dans le procédé FSA par voie humide [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Tableau 7.6 : Emissions à l'air d'une usine d'AlF_3 utilisant le procédé FSA par voie humide [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Tableau 7.7 : Emissions dans l'eau d'une usine de AlF_3 utilisant le procédé FSA par voie humide [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Tableau 7.8 : Décomposition des informations relatives à chaque technique décrite dans cette section

Tableau 7.9 : Production mondiale de carbure de calcium (kt par an) [87, Ullmann's, 2001]

Tableau 7.10 : Sources d'émission et émissions de poussière typiques de la production de carbure de calcium [60, UBA-Austria, 2004].

Tableau 7.11 : Emissions d'eaux usées provenant de la production de carbure de calcium en Autriche [60, UBA-Austria, 2004]

Tableau 7.12 : Production mondiale du sulfure de carbone en 1984 [87, Ullmann's, 2001]

Tableau 7.13 : Producteurs européens de sulfure de carbone et capacité de production [88, UBA-Germany, 2004]

Tableau 7.14 : Utilisations principales du chlorure ferreux [90, CEFIC-INCOPA, 2004]

Tableau 7.15 : Consommation typique et valeurs d'émission dans la fabrication de chlorure ferreux [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

Tableau 7.16 : Utilisations principales du sulfate ferreux heptahydraté (coppère)

Tableau 7.17 : Majeurs producteurs européens de sulfate ferreux heptahydrate [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Tableau 7.18 : Consommation typique et valeurs d'émission de la fabrication de coppère [59, CEFIC-TDMA, 2004].

Tableau 7.19 : Utilisations principales du sulfate ferreux monohydraté

Table 7.20 : Principaux producteurs européens de sulfate ferreux monohydraté (excluant la production de TiO_2) [59, CEFIC-TDMA, 2004]

Tableau 7.21 : Valeurs de consommation et d'émission – fabrication de sulfate ferreux monohydraté [59, CEFIC-TDMA, 2004]

Tableau 7.22 : Utilisations majeures du sulfate ferreux monohydraté

Tableau 7.23 : Principaux producteurs européens de sulfate ferreux heptahydraté/sulfate ferreux monohydraté [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2004]

Tableau 7.24 : Valeurs de consommation et d'émission – $FeSO_4 7H_2O$ et $FeSO_4 H_2O$ secs [59, CFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Tableau 7.25 : Utilisations principales du sulfate ferrique

Tableau 7.26 : Principaux producteurs européens de sulfate ferrique [59, CEFIC-TDMA, 2004]

Tableau 7.27 : Valeurs typiques pour la production de sulfate ferrique utilisant les acides nitriques et sulfuriques [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Tableau 7.28 : Valeurs typiques pour la production de sulfate ferrique utilisant l'oxydation sous pression [59, CEFIC-TDMA, 2004]

Tableau 7.29 : Valeurs typiques pour la conversion de la solution de sulfate ferrique en un produit solide $Fe_2(SO_4)_3$ [59, CEFIC-TDMA, 2004]

Tableau 7.30 : Principaux producteurs européens de chlorosulfate de fer [59, CEFIC-TDMA, 2004]

Tableau 7.31 : Valeurs de consommation et d'émission typiques – production de chlorosulfate de fer [59, CEFIC-TDMA, 2004]

Tableau 7.32 : Utilisation principale du pigment d'oxyde de fer

Tableau 7.33 : Principal producteur européen de pigment d'oxyde de fer

Tableau 7.34 : Consommation en énergie et en eau pour l'intégralité de l'usine de pigment d'oxyde de fer

Tableau 7.35 : Valeurs typiques d'émission pour la deshydratation du coppère.

Tableau 7.36 : Valeurs typiques d'émission pour la calcination.

Tableau 7.37 : Valeurs de consommation et d'émission pour la production du pigment d'oxyde de fer [59, CEFIC-TDMA, 2004].

Tableau 7.38 : Formes communes d'oxyde de plomb [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Tableau 7.39 : Types d'oxyde de plomb communément produits dans l'EU-15 [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Tableau 7.40 : Consommation dans l'EU-15 du plomb pour la fabrication de pigments et autres composés [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Tableau 7.41 : Consommation estimée dans l'EU-15 du plomb métallique pour le 'marché libre' des oxydes de plomb [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Tableau 7.42 : Les principales méthodes de traitement des déchets utilisées dans l'industrie de l'oxyde de plomb [96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Tableau 7.43 : Consommation d'énergie par tonne de plomb dans une usine typique de production l'oxyde de plomb [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Tableau 7.44 : Emissions de CO_2 par tonne de plomb [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Tableau 7.45 : Installations européennes pour la production de diverses qualités d'oxyde de magnésium [56, InfoMil, 2004]

Tableau 7.46: Production de magnésie en l'an 2000 dans le reste du monde [56, InfoMil, 2004]

Tableau 7.47: Capacité de production (kt/an) de l'usine de magnésie néerlandaise en 2002

Tableau 7.48 : Emissions dans l'eau - concentrations moyennes et charge annuelle moyenne (Pays-Bas)

Tableau 7.49 : Situation géographique des installations de production de silicate de sodium et capacités de production en Allemagne

Tableau 7.50 : Verres solides de silicate de sodium commerciaux traditionnels possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \geq 2$

Tableau 7.51 : Données physiques de solutions de silicate de sodium commerciales

Tableau 7.52 : Composition de l'air rejeté - site avec four à cuve et utilisant du gaz naturel

Tableau 7.53 : Concentrations des émissions dans le déchet gazeux - site avec four à cuve et utilisant du mazout

Tableau 7.54 : Emissions et concentrations des polluants dans l'air rejeté – four à sole rotatif

Tableau 7.55 : Intrants et extrants dans la production de verre soluble solide

Tableau 7.56 : Intrants et extrants dans la production du silicate de sodium par la voie hydrothermique

Tableau 7.48 : Emissions dans l'eau - concentrations moyennes et charge annuelle moyenne (Pays-Bas)

Tableau 7.49 : Situation géographique des installations de production de silicate de sodium et capacités de production en Allemagne

Tableau 7.50 : Verres solides de silicate de sodium commerciaux traditionnels possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \geq 2$

Tableau 7.51 : Données physiques de solutions de silicate de sodium commerciales

Tableau 7.52 : Composition de l'air rejeté - site avec four à cuve et utilisant du gaz naturel

Tableau 7.53 : Concentrations des émissions dans le déchet gazeux - site avec four à cuve et utilisant du mazout

Tableau 7.54 : Emissions et concentrations des polluants dans l'air rejeté – four à sole rotatif

Tableau 7.55 : Intrants et extrants dans la production de verre soluble solide

Tableau 7.56 : Intrants et extrants dans la production du silicate de sodium par la voie hydrothermique

Table 7.61 : propriétés physiques et chimiques des différents types de zéolithes

Tableau 7.62 : volumes de production de zéolithes en 2002 pour le membres du CEFIC européen [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Tableau 7.63 : matières premières nécessaires à la production de zéolithes synthétiques [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Tableau 7.64 : Consommation d'énergie pour la production de zéolithes [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Tableau 7.65 : Dégagements de particules de poussières pendant la production de zéolithes [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Tableau 7.66 : Génération d'eaux usées pendant la production de zéolithes [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Tableau 7.67 : Marché mondial du chlorure de calcium –par situations géographiques et moyens de production [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]

Tableau 7.69 : Qualités du produit chlorure de calcium

[95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]

Tableau 7.70 : Insertions de matières premières et d'énergie pour la production de solution de chlorure de calcium

[114, CEFIC, 2005]
Tableau 7.71 : Utilisation d'énergie pour la production de chlorure de calcium solide à partir d'une solution concentrée
[114, CEFIC, 2005]
Tableau 7.72 : Impacts environnementaux de la production de solution de chlorure de calcium
[114, CEFIC, 2005]
Tableau 7.73 : Impacts environnementaux de la production de chlorure de calcium solide
[114, CEFIC, 2005]
Tableau 7.74 : Ventilation de la consommation du CCP en Europe (année de référence : 2002)
[94, CEFIC-SOLVAYS, 2004]
Tableau 7.75 : Capacité de production de CCP par principales régions du monde
[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004]
Tableau 7.76 : Capacité de production et producteurs de CCP dans l'UE des 25 (année de référence : 2003) [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, C.A.A.- Europe, 2004]
Tableau 7.77 : Niveaux des principaux produits entrant dans le processus et en sortant
Tableau 7.78 : Sites de production de chlorate de sodium en Europe de l'ouest (données 2002) [66, CEFIC – Sodium Chlorate, 2004], d'après [109, SRI International, 2002]
Tableau 7.79 : Vue d'ensemble des entrées et sorties dans le procédé de fabrication du chlorate de sodium [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]
Tableau 7.80 : Énergie électrique utilisée lors de l'électrolyse pour la fabrication du chlorate de sodium [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]
Tableau 7.81 : Consommation et utilisation des auxiliaires chimiques dans les usines de chlorate de sodium [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]
Tableau 7.82 : Utilisations du perborate de sodium par secteurs industriels [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]
Tableau 7.83 : Principales matières premières utilisées pour la production du perborate de sodium tétrahydraté [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]
Tableau 7.84 : Utilisations du percarbonate de sodium pour l'année 2003 [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]
Tableau 7.85 : Consommation des principales matières premières pour la production du percarbonate de sodium [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]
Tableau 7.86 : Produits chimiques décrits dans cette section sur le sulfite de sodium et ses produits dérivés [61, Entec UK Limited, 2004]
Tableau 7.87 : Localisation des sites de production de sulfite de sodium et de produits dérivés en Europe [61, Entec UK Limited, 2004]
Tableau 7.88 : Matières premières utilisées pour la production du sulfite de sodium et des produits dérivés [61, Entec UK Limited, 2004]
Tableau 7.89 : Bilan énergétique par procédé – production de « sulfites » [61, Entec UK Limited, 2004]
Tableau 7.90 : Résumé des émissions des procédés de production de « sulfites » [61, Entec UK Limited, 2004]
Tableau 7.91 : Sites de production d'oxyde de zinc en Europe des 15 [62, CEFIC-ZOPA, 2004]
Tableau 7.92 : Émissions dans l'air par tonne de ZnO produite selon les divers procédés [62, CEFIC-ZOPA, 2004]
Tableau 7.93 : Émissions spécifiques dans l'eau par tonne de ZnO produite selon les divers procédés [62, CEFIC-ZOPA, 2004]
Tableau 7.94 : Émissions de résidus solides par tonne de ZnO produite [62, CEFIC-ZOPA, 2004]
Tableau 7.95 : Consommation énergétique par tonne de ZnO [62, CEFIC-ZOPA, 2004]
Tableau 8.1 : Les sources d'émissions dans l'air dans l'industrie des PCIGV-S [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]
Tableau 8.2 : Techniques pour réduire les émissions des composants chimiques inorganiques dans l'air [13, EIPPCB, 2000]
Tableau 8.3 : Techniques pour réduire les émissions dans l'air en rapport avec le débit de gaz résiduaire [13, EIPPCB, 2000]
Tableau 8.4 : Les sources des émissions dans l'eau dans l'industrie des PCIGV-S basées sur [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Liste des figures

Figure 1.1 : répartition géographique des ventes mondiales de produits chimiques
Figure 1.2 : chute de la part de l'UE dans la production chimique mondiale
Figure 1.3 : répartition géographique des ventes européennes de produits chimiques
Figure 1.4 : répartition sectorielle des ventes de l'industrie chimique européenne
Figure 1.5 : croissance de la production chimique, du secteur industriel global et du PIB de l'UE
Figure 1.6 : Croissance de la production de l'industrie chimique de l'UE-15 en fonction du secteur
Figure 1.7 : consommation énergétique de l'industrie chimique européenne selon le type d'énergie
Figure 1.8 : efficacité énergétique de l'industrie chimique européenne
Figure 1.9 : dépenses de recherche et développement dans l'industrie chimique au sein de l'UE
Figure 1.10 : émissions de CO2, consommation énergétique et production de l'industrie chimique européenne
Figure 1.11 : émissions de CO2 de l'industrie chimique européenne
Figure 1.12 : émissions de gaz à effet de serre de l'industrie chimique européenne
Figure 1.13 : émissions et performances de l'industrie chimique européenne
Figure 1.14 : complexe de chimie inorganique et frontière entre les installations de PCIGV-S et de SCI
Figure 1.15 : complexe intégré de production de carbonate de sodium avec fabrication des produits de la famille de la soude
Figure 1.16 : interconnexions entre les industries chimiques et les besoins fondamentaux
Figure 1.17 : répartition des installations de PCIGV-S majeurs dans l'UE-25
Figure 2.1 : répartition des usines de production de carbonate de sodium dans et en dehors de l'UE-25 (procédé Solvay, 2002)
Figure 2.2 : diagramme du procédé de fabrication du carbonate de sodium selon le procédé Solvay
Figure 2.3 : diagramme du procédé de fabrication du bicarbonate de sodium
Figure 2.4 : interconnexions entre les matières premières, les produits et les déchets dans la production de carbonate de sodium
Figure 2.5 : séparation de la fraction de solides grossiers des eaux résiduaires de la distillation
Figure 3.1 : évolution des prix du pigment de dioxyde de titane
Figure 3.2 : diagramme des flux de la production de TiO2 selon le procédé au chlore
Figure 3.3 : principales entrées de matières premières et sorties de produits du site de Greatham en 2002
Figure 3.4 : diagramme des flux de la production de TiO2 selon le procédé au sulfate
Figure 3.5 : schéma global du recyclage de l'acide sulfurique dans le procédé au sulfate
Figure 3.6 : principales entrées de matières premières et sorties de produits du site de Grimsby en 2002
Figure 3.7 : émissions de CO2 liées à la production de TiO2 selon le procédé au sulfate à l'usine Grimsby Works
Figure 3.8 : charge en sulfate de l'effluent liquide pour la production de TiO2 selon le procédé au sulfate à l'usine de Grimsby Works
Figure 3.9 : consommation d'énergie unitaire de la production de TiO2 selon le procédé au sulfate à l'usine Grimsby Works
Figure 3.10 : approche intégrée de l'ECV de la fabrication du TiO2
Figure 3.11 : hypothèses de l'inventaire de l'ECV de la fabrication du TiO2
Figure 3.12 : demande brute en énergie primaire de chaque étape de la fabrication du TiO2
Figure 3.13 : émissions atmosphériques d'oxydes de soufre analysées dans l'ECV
Figure 3.14 : rejets d'acides dans l'eau analysés dans l'ECV
Figure 3.15 : déchets solides générés tout au long de la chaîne des opérations de l'industrie du TiO2
Figure 4.1 : Procédé au noir de fourneau [47, InfoMil, 2002]
Figure 4.2 : Granuleuse utilisée dans le procédé de granulation humide [47, InfoMil, 2002]
Figure 4.3 : Exemple d'une configuration possible du procédé au noir de fourneau [47, InfoMil, 2002]
Figure 4.4 : Le procédé au noir de gaz [47, InfoMil, 2002]
Figure 4.5 : Procédé au noir thermique [47, InfoMil, 2002]
Figure 4.6 : Équipement pour le traitement oxydatif du noir de carbone en lit fluidisé [47, InfoMil, 2002]
Figure 4.7 : Relation entre la teneur en soufre de la matière première et l'émission spécifique de SO_2 [47, InfoMil, 2002]

Figure 5.1 : Polymorphes de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Figure 5.2 : Différentes formes de silices synthétiques amorphes ayant une importance commerciale [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Figure 5.3 : Consommation de silice pyrogénée synthétique amorphe en Europe de l'Ouest [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Figure 5.4 : Consommation de silice précipitée synthétique amorphe en Europe de l'Ouest [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Figure 5.5 : Consommation de gel de silice synthétique amorphe en Europe de l'Ouest [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Figure 5.6 : Formation des particules de silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Figure 5.7 : Voies d'obtention des matières premières utilisées pour la production de silice pyrogénée [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Figure 5.8 : Unités principales d'une installation de production de silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Figure 5.9 : Diagramme illustrant le procédé réalisé dans une installation de production de silice pyrogénée synthétique amorphe au niveau des sous-unités [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Figure 5.10 : Schéma du procédé de production de silice précipitée [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Figure 5.11 : Schéma du procédé de production du gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]
Figure 6.10 : Schéma de principe : voie de procédé de phosphate dicalcique basée sur l'acide chlorhydrique [65, CEFIC-IFP, 2004]
Figure 6.9 : Schéma de principe : procédé de phosphate de sodium-calcium-magnésium (PNaCaMg) [65, CEFIC-IFP, 2004]
Figure 6.8 : Schéma de principe : procédé de phosphate de magnésium (PMg)
[65,CEFIC-IFP, 2004]
Figure 6.7 : Schéma de principe : procédé de phosphate de calcium-magnésium (PCaMg) [65, CEFIC-IFP, 2004]
Figure 6.6 : Schéma de principe : procédé de phosphate monocalcique (MCP)
[65, CEFIC-IFP, 2004]
Figure 6.5 : Schéma de principe : procédé de phosphate dicalcique (DCP)
[65, CEFIC-IFP, 2004]
Figure 6.4 : Phosphate de calcium minéral : les principaux procédés en aval et les principales applications [65, CEFIC-ICP, 2004]
Figure 6.3 : Schéma du procédé : neutralisation et purification de l'acide vert [93, CEFIC-CEEP, 2004].
Figure 6.2 : Voies de procédé et étapes du procédé appliquées dans la production de STPP [93, CEFIC-CEEP, 2004]
Figure 6.1 : Relations entre les différents secteurs de l'industrie des phosphates inorganiques [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]
Figure 7.1 : Organigramme de la production de fluorure d'aluminium par le procédé fluorure de calcium par voie sèche [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003]
Figure 7.2 : Organigramme d'un procédé typique de production de carbure de calcium [60, UBA-Austria, 2004].
Figure 7.3 : Organigramme de la production de sulfure de carbone dans une usine de CS_2 à Cologne, Allemagne [88, UBA-Germany, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].
Figure 7.4 : Organigramme de la fabrication de chlorure ferreux [90, CEFIC-INCOPA, 2004].
Figure 7.5 : Organigramme – fabrication de coppère [59, CEFIC-TDMA, 2004]
Figure 7.6 : Organigramme – fabrication de sulfate ferreux monohydrate [59, CEFIC-TDMA, 2004]
Figure 7.7 : Organigramme – $FeSO_47H_2O$ et $FeSO_4H_2O$ secs provenant du séchage du coppère [59, CEFIC-TDMA, 2004]
Figure 7.8 : Sulfate ferrique produit par la réaction du sulfate ferreux avec les acides nitriques et sulfuriques [59, CEFIC-TDMA, 2004]
Figure 7.9 : Sulfate ferrique produit par oxydation directe du sulfate ferreux [59, CEFIC-TDMA, 2004]
Figure 7.10 : Production de sulfate ferrique seche [59, CEFIC-TDMA, 2004]
Figure 7.11 : Organigramme – fabrication de sulfate chloreux ferrique [59, CEFIC-TDMA, 2004]
Figure 7.12 : Organigramme de la production de pigment d'oxyde de fer [59, CEFIC-TDMA, 2004].
Figure 7.13 : Limites du procédé indiquant différentes étapes du procédé dans la production d'oxyde de plomb [96, CEFIC-ELOA, 2004]
Figure 7.14 : Pré-oxydation dans un réacteur à agitation [96, CEFIC-ELOA, 2004]
Figure 7.15 : Pré-oxydation dans un four rotatif [96, CEFIC-ELOA, 2004]
Figure 7.16 : Oxydation secondaire dans un four discontinu [96, CEFIC-ELOA, 2004]
Figure 7.17 : Oxydation secondaire dans un four tubulaire
Figure 7.18 : Oxydation secondaire dans un four rotatif [96, CEFIC-ELOA, 2004]
Figure 7.19 : Emissions provenant de la production d'oxyde de plomb [96, CEFIC-ELOA, 2004]
Figure7.20 : Exemple d'un système de filtre textile utilisé dans l'industrie de l'oxyde de plomb [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Figure7.21 : Principe du système de filtre en cassette [96, CEFIC-ELOA, 2004].
Figure 7.22 : Schéma du procédé de production de l'oxyde de magnésium (OMCM) au Pays-Bas
Figure 7.23 : Schéma du procédé de production de quatre groupes différents de silicates de sodium
Figure 7.24 : Diagramme de fusion du système SiO_2/Na_2O
Figure 7.25 : Principe de fonctionnement d'un four à cuve
Figure 7.26 : Schéma du procédé de production du silicate de sodium avec un four à cuve
Figure 7.27 : Schéma du procédé de production du silicate de sodium avec un four à sole rotatif
Figure 7.28 : Principe de fonctionnement d'un four à sole rotatif
Figure 7.29 : Récupération de la chaleur par les régénérateurs
Figure 7.30 : Emissions issues de la production de silicate de sodium avec un four à cuve
Figure 7.31 : Principe de la récupération de chaleur dans une installation de production de silicate de sodium (four à sole rotatif)
Figure 7.32 : Emissions issues de la production de silicate de sodium avec un four à sole rotatif
Figure 7.33 : Diagramme simplifié de la production de carbure de silicium [67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]
Figure 7.34 : Organigramme du procédé de production de la zéolithe [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]
Figure 7.35 : organigramme du processus de production de la zéolithe Y [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]
Figure 7.36 : Plan de circulation des fluides du processus de la production de diverses qualités de $CaCl_2$ [79, BIPROKWAS, 1985-1995], [114, CEFIC, 2005]
Figure 7.37 : Organigramme simplifié du processus de production du $CaCl_2$ par la neutralisation acide-chaux [114, CEFIC, 2005]
Figure 7.38 : Plan de circulation des fluides du processus pour la fabrication du CCP [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004] [115, CAA-Europe, 2004]
Figure 7.39 : Schéma de procédé pour la production du chlorate de sodium [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]

Figure 7.40 : Schéma de procédé représentant la production du perborate de sodium tétrahydraté [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]

Figure 7.41 : Schéma de procédé représentant la production du perborate de sodium monohydraté [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]

Figure 7.42 : Production du percarbonate de sodium par le procédé par cristallisation [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

Figure 7.43 : Production du percarbonate de sodium par le procédé par granulation par pulvérisation [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

Figure 7.44 : Répartition par secteurs de marché des dérivés du sulfite en Europe [61, Entec UK Limited, 2004]

Figure 7.45 : Schéma du procédé de combustion du soufre pour produire du dioxyde de soufre [61, Entec UK Limited, 2004]

Figure 7.46 : Principaux procédés de production de l'oxyde de zinc [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Figure 7.47 : Schéma procédé représentant la production du ZnO par le procédé direct [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Figure 7.48 : Schéma de procédé représentant la production électrothermique de ZnO [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Figure 7.49 : Schéma de procédé représentant la production de ZnO par four à moufle [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Figure 7.50 : Schéma procédé représentant la production du ZnO par le procédé par rectification [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Figure 7.51 : Schéma de procédé représentant la production de ZnO par le procédé à la cornue [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Figure 7.52 : Schéma de procédé représentant la production de ZnO par le procédé à four rotatif [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Figure 7.53 : Schéma procédé représentant la production du ZnO par le procédé par voie humide [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

PORTÉE

Le champ d'application du présent document découle de l'annexe I de la directive

L'industrie des produits chimiques inorganiques en grands volumes, solides et autres, est très proche de l'industrie du chlore-alcali, de celle des produits chimiques inorganiques en grands volumes (ammoniac, acides et engrais) et de l'industrie des spécialités chimiques inorganiques.

Il n'existe pas à proprement parler d'industrie des produits chimiques inorganiques solides en grands volumes (PCISGV) vraiment homogène, et les limites entre les quatre secteurs de produits chimiques inorganiques susmentionnés ne sont pas clairement définies. C'est pourquoi il faut s'attendre à ce que, outre les liens évidents, certains éléments soient redondants dans les quatre BREF relatifs aux industries chimiques susmentionnées.

Le présent document porte essentiellement sur les activités mentionnées aux points 4.2.d et 4.2.e de l'annexe I de la directive IPPC (96/61/CE) :

4.2. Installations chimiques destinées à la fabrication de produits chimiques inorganiques de base tels que :

d) les sels tels que le chlorure d'ammonium, le chlorate de potassium, le carbonate de potassium, le carbonate de sodium, le perborate et le nitrate d'argent
e) les non-métaux, les oxydes de métal ou autres composés inorganiques tels le carbure de calcium, le silicium et le carbure de silicium.

L'annexe I de la directive IPPC ne précise pas de capacité seuil pour les installations industrielles chimiques et ne définit pas non plus les concepts de « grands volumes », « marchandise » et « majeur » utilisés dans le présent document. Néanmoins, les critères suivants ont été retenus pour sélectionner les procédés couverts par le présent document :

- échelle et importance économique de la production ;
- nombre d'installations et répartition dans les différents États membres ;
- incidences d'un secteur industriel donné sur l'environnement ;
- compatibilité des activités industrielles avec la structure de l'annexe I de la directive ;
- représentativité pour toute une série de techniques appliquées dans l'industrie PCIGV-S ;
- disponibilité de données et d'informations validées sur les PCIGV-S en suffisance pour définir des « Techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD » et pour en déduire des conclusions concernant les MTD pour la fabrication de ces produits.

Liste des produits sur lesquels porte le présent document :

I. <u>Les cinq produits dits « majeurs »</u> :

- carbonate de sodium anhydre (carbonate de sodium, y compris bicarbonate de sodium) ;
- dioxyde de titane (procédé au chlore et procédé au sulfate) ;
- noir de carbone (qualité pour caoutchouc et pour spécialités) ;
- silice synthétique amorphe (silice pyrogénée, silice précipitée et gel de silice) ;
- phosphates inorganiques (détergents, phosphates utilisés dans l'alimentation humaine et animale).

17 autres produits (ou groupes de produits) « représentatifs » sont présentés de façon moins détaillée.

II <u>Les 17 produits dits «représentatifs »</u> :

- le fluorure d'aluminium ;

- le carbure de calcium ;
- le disulfure de carbone ;
- le chlorure ferreux ;
- le sulfate ferreux et produits connexes ;
- l'oxyde de plomb ;
- les composés du magnésium ;
- le silicate de sodium ;
- le carbure de silicium ;
- les zéolites ;
- le chlorure de calcium ;
- le carbonate de calcium précipité ;
- le chlorate de sodium ;
- le perborate de sodium ;
- le percarbonate de sodium ;
- le sulfite de sodium ;
- l'oxyde de zinc.

Structure du présent document

Étant donné le grand nombre de produits et de procédés concernés, il convient de décrire la structure du présent BREF de la manière suivante :

Partie préliminaire : Résumé, préface, portée du document
Partie générale : chapitre 1 Description générale de l'industrie des PCIGV-S, de son potentiel, de ses caractéristiques et de ses interconnexions
Partie procédés : chapitres 2, 3, 4, 5 et 6 Description des cinq procédés CISGV majeurs (chapitre 3, deux procédés pour le TiO2)
Partie procédés : chapitre 7 Description des 17 groupes de procédés CISGV représentatifs
Partie générale : chapitre 8 Mesures de réduction de la pollution couramment employées dans l'industrie des PCIGV-S
Partie techniques émergentes : chapitre 9 Techniques émergentes dans l'industrie des PCIGV-S
Dernière partie : chapitre 10 Conclusions
Partie supplémentaire : Références, glossaire, annexes

La partie générale du chapitre 1 décrit le secteur industriel chimique de l'UE-15 (ainsi que l'UE-25 lorsque les données sont disponibles), donnant ainsi un aperçu du potentiel, des interconnexions et de la complexité de l'industrie européenne des PCIGV-S en se basant sur des exemples représentatifs des procédés de fabrication des PCIGV-S.

La description détaillée des cinq groupes de procédés de fabrication des PCIGV-S majeurs qui se trouve aux chapitres 2 à 6 est particulièrement importante pour illustrer les principales caractéristiques de l'industrie des PCIGV-S.

La description des procédés de fabrication des PCIGV-S représentatifs présentée au chapitre 7 aide à mieux appréhender les caractéristiques de l'industrie européenne des PCIGV-S.

Le chapitre 8 contient des informations sur les mesures de réduction de la pollution couramment employées dans l'industrie des PCIGV-S et considérées comme représentatives du secteur, et présente des méthodes pour réduire les incidences de cette industrie sur l'environnement. La section 8.10 de ce chapitre traite des MTD sur le management environnemental.

Le chapitre 9 présente quelques techniques émergentes dans l'industrie des PCIGV-S.

Les annexes fournissent des informations complémentaires utiles pour ce secteur, en particulier l'annexe 3, étroitement liée au chapitre 8, qui décrit les bonnes pratiques environnementales dans l'industrie des PCIGV-S (voir la section 11.3).

Il est à noter que, par rapport à la liste originale, le nombre de produits (groupes de produits) représentatifs est passé de 33 à 17, principalement parce que les informations concernant certains de ces produits étaient déjà inclues dans d'autres sections du présent document, ou tout simplement manquantes. Ceci s'applique aux PCIGV-S suivants:

- les phosphates utilisés dans l'alimentation humaine et animale, traités comme PCIGV-S « majeurs » au chapitre 6, comme phosphates inorganiques, ainsi que les phosphates utilisés en détergence ;
- l'oxyde de fer et le sulfate de chlore, tous deux traités à la section 7.5 sur le sulfate ferreux et les produits connexes ;
- le sulfite d'hydrogène de sodium et le thiosulfate de sodium, tous deux traités à la section 7.16 sur le sulfite de sodium et les produits connexes ;
- le chlorate de potassium sur lequel aucune information n'a été envoyée. Cependant, le produit (KClO3), l'électrolyse de la saumure de KCl et les incidences sur l'environnement sont abordés à la section 7.13 sur le chlorate de sodium ;
- le sulfure de sodium, pour lequel aucune information n'a été envoyée.

Le document « Complément d'informations transmis durant l'échange d'informations sur l'industrie des PCIGV-S », qui peut être consulté sur le site Web du BEPRIP, contient des données et des informations partielles plus ou moins détaillées, à rapprocher du présent BREF. Ces informations n'ont pas pu être prises en compte pour l'élaboration des conclusions relatives aux MTD pour l'industrie des PCIGV-S, principalement parce qu'elles étaient incomplètes, fragmentaires ou ont été reçues très tardivement.

Il a été jugé essentiel de ne perdre aucune information, même fragmentaire ou incomplète, étant donné leur importance pour le groupe de travail (TWG) sur les PCIGV-S, pour les États membres, pour l'industrie, les exploitants et les autorités de réglementation de l'UE impliquées dans l'octroi d'autorisations basées sur la directive IPPC. Toutefois, il est à noter que ce document ne sera pas soumis à un examen collégial et les informations qu'il contient ne seront pas validées ni approuvées par le groupe de travail sur les PCIGV-S ni par la Commission européenne.

Les neuf PCIGV-S « représentatifs » restants traités dans ce document sont :

1. le chlorure d'aluminium (« techniques à prendre en compte » non développées) ;
2. le sulfate d'aluminium (« techniques à prendre en compte » non développées) ;
3. les composés du chrome (informations partielles, très incomplètes) ;
4. le chlorure ferrique (*) (« techniques à prendre en compte » non développées) ;
5. le carbonate de potassium (informations partielles, très incomplètes) ;
6. le sulfate de sodium (« techniques à prendre en compte » non développées pour Na2SO4) ;
7. le chlorure de zinc (informations partielles, très incomplètes) ;
8. le sulfate de zinc (informations reçues très tardivement) ;
9. le bisulfate de sodium (informations reçues très tardivement) ;

(*) Le chlorure ferrique a été ajouté ultérieurement à la liste originale des 33 PCIGV-S « représentatifs ».

Ce document présente également une technique de purification de l'acide phosphorique humide non utilisé comme engrais. Cette technique a été exclue, n'étant pas décrite en détail et son appartenance au secteur des PCIGV-S ou des PCIGV-AAE n'étant pas clairement définie. Par exemple, l'acide phosphorique est généralement purifié sur le site de production de l'acide mais n'est pas utilisé pour la production d'engrais. De même, l'acide phosphorique purifié est utilisé pour la production de phosphates inorganiques mais n'est pas purifié sur le site de production.

1 GÉNÉRALITÉS SUR L'INDUSTRIE DES PRODUITS CHIMIQUES INORGANIQUES EN GRANDS VOLUMES, SOLIDES ET AUTRES (PCIGV-S)

1.1 Aperçu de l'industrie européenne des PCIGV-S

Afin de présenter un aperçu de l'industrie européenne des PCIGV-S, il convient de décrire au préalable, de manière générale, l'industrie chimique européenne. C'est l'objectif de la section 1.1.1 dans laquelle l'industrie chimique européenne reflète, en principe, le secteur industriel chimique de l'UE-15.

1.1.1 Secteur industriel chimique européen

Le secteur industriel chimique de l'UE, dans son ensemble, est un secteur dynamique de l'économie européenne, son taux de croissance dépassant en moyenne de 50 % celui de l'économie européenne. Il dépasse également de 75 % le taux de croissance moyen de toute l'industrie [9, CEFIC, 2004].

Toutefois, le dynamisme du secteur chimique n'est pas seulement dû à sa croissance, mais aussi à son évolution technologique rapide, qui est une de ses grandes caractéristiques.

La nature des procédés chimiques et l'éventail des produits chimiques évoluent constamment. Par conséquent, les dépenses de RTD font de l'industrie chimique l'un des secteurs industriels les plus orientés sur la recherche.

La production de l'industrie chimique couvre de nombreux produits chimiques et fournit pratiquement tous les secteurs de l'économie.

L'ampleur des produits et procédés chimiques dans les autres secteurs de l'économie montre bien l'importance de l'industrie chimique dans le développement économique.

L'industrie chimique européenne, particulièrement bien développée, est à la fois son propre fournisseur principal et son meilleur client, étant donné que la transformation de produits chimiques comprend de nombreuses étapes intermédiaires.

L'étendue du marché interne et le haut niveau de production orienté vers l'export favorisent le développement de l'industrie chimique européenne.

En particulier, la fabrication de produits chimiques en grands volumes dans un marché très concurrentiel permet non seulement des économies d'échelle (production de grandes quantités de produits chimiques pour un coût faible en raison de l'échelle de capacités appliquée), mais elle est aussi beaucoup plus efficace dans des complexes industriels fortement intégrés que dans des installations isolées.

La section suivante illustre les principales caractéristiques de l'industrie chimique de l'UE-15 [9, CEFIC, 2004]. Les informations fournies à la section 1.1.1.1 ci-dessous sont tirées du site Web du CEFIC. Celui-ci étant modifié tous les ans, il est vivement recommandé de consulter le site pour disposer des informations les plus récentes (http://www.cefic.org/factsandfigures/).

1.1.1.1 Profil de l'industrie chimique

La répartition géographique des ventes mondiales de produits chimiques illustrée à la figure 1.1 montre que la production mondiale de produits chimique en 2002 a été estimée à 1 841 000 millions d'euros et que l'UE-15 représente 28,6 % de ce total, avec un montant des ventes de 527 000 millions d'euros.

Le reste de l'Europe (qui regroupe la Suisse, la Norvège, l'Europe centrale, l'Europe de l'Est et la Turquie) représente 5,7 % de ce total, avec un montant des ventes de 106 000 millions d'euros.

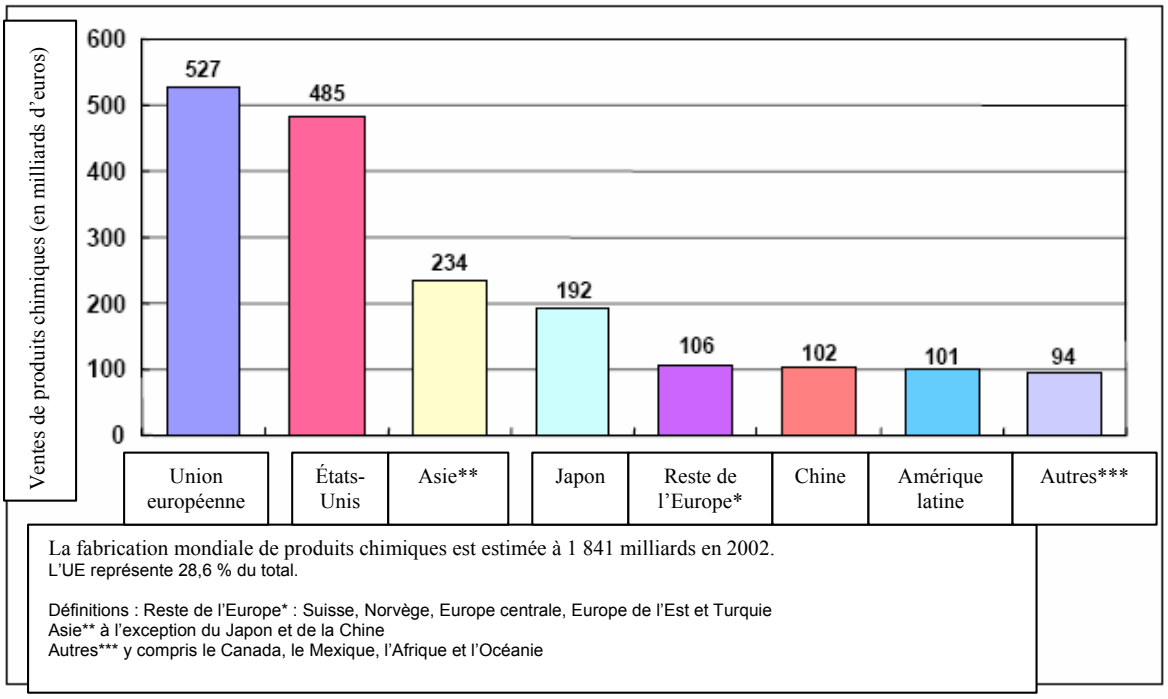


Figure 1.1 : répartition géographique des ventes mondiales de produits chimiques [9, CEFIC, 2004]

Toutefois, d'après les prévisions à long terme du CEFIC, l'industrie chimique européenne devrait perdre son leadership mondial d'ici 2015 [103, CEFIC, 2004], [104, CEFIC, 2004].

Comme le montre la figure 1.2, la part de l'UE dans la production mondiale de produits chimique va fortement chuter, passant de 32 % en 1992, à 28 % en 2002 pou finir à 23 % (prévision optimiste) ou à 16 % (prévision pessimiste) en 2015, reflétant largement l'émergence de l'Asie en tant que puissance économique.

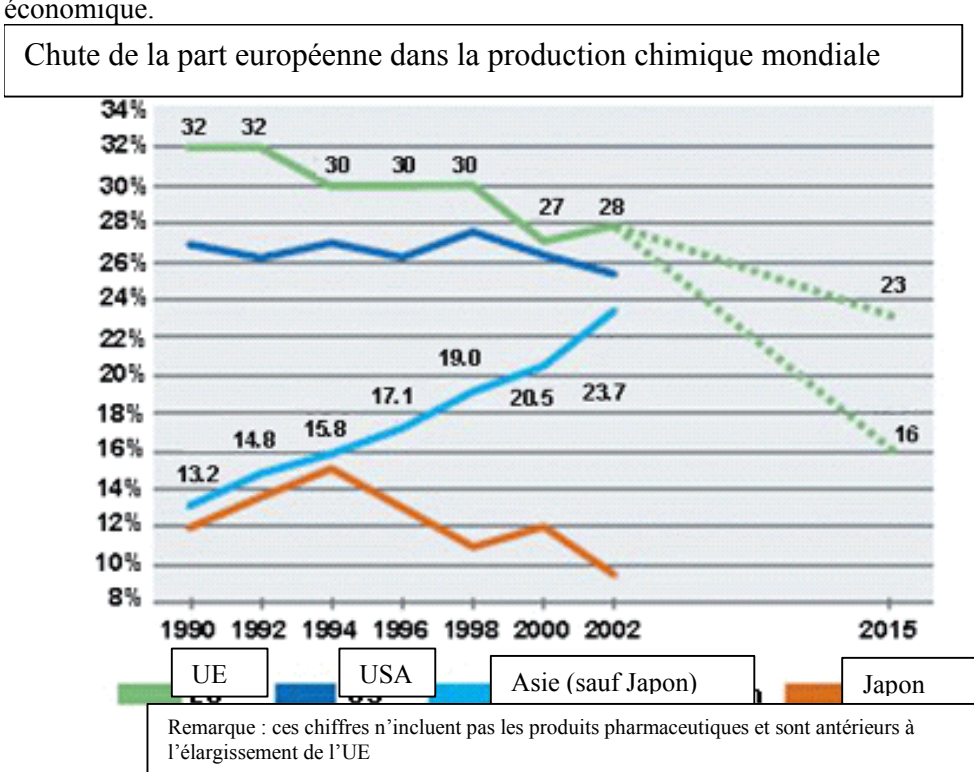


Figure 1.2 : chute de la part de l'UE dans la production chimique mondiale [103, CEFIC, 2004]

Que l'UE conserve une part importante du marché chimique en d'ici 2015 dépendra fortement des mesures prises par les autorités européennes en collaboration avec l'industrie [103, CEFIC, 2004].

La répartition géographique des ventes européennes de produits chimiques en 2002 (d'un montant de 52 7000 millions d'euros) est illustrée à la figure 1.3.

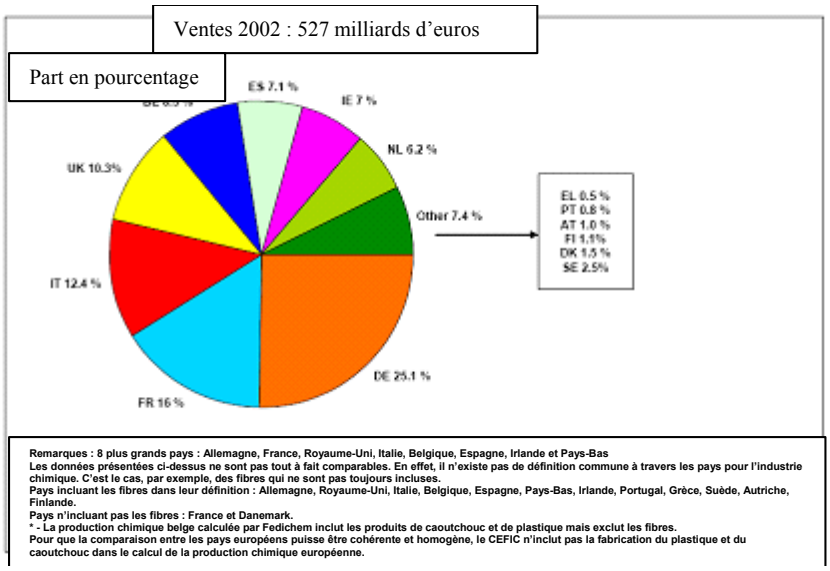


Figure 1.3 : répartition géographique des ventes européennes de produits chimiques [9, CEFIC, 2004]

La répartition des ventes de l'industrie chimique européenne par secteur en 2002 est illustrée à la figure 1.4. Les parts des ventes étaient de : produits chimiques de base, 37,7 %, produits de chimie fine et de spécialité, 28,8 %, produits pharmaceutiques, 23,3 % et produits chimiques de consommation, 10,2 %.

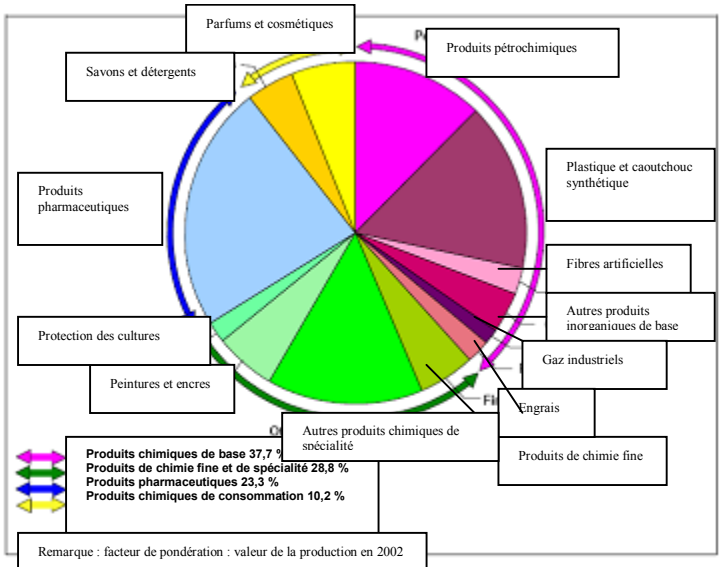


Figure 1.4 : répartition sectorielle des ventes de l'industrie chimique européenne [9, CEFIC, 2004]

L'analyse du nombre d'entreprises, de la valeur ajoutée et de l'emploi dans l'UE montre que, bien que le nombre de grandes entreprises (plus de 500 employés) soit limité et ne représente que 2 % du nombre total d'entreprises, la valeur ajoutée et l'emploi dans les grandes entreprises dominent ce groupe (env. 55 % pour la valeur ajoutée et 54 % pour l'emploi).

En examinant les 30 plus grandes entreprises chimiques mondiales (en se basant sur les ventes de 2002), on s'aperçoit que 15 sociétés ayant leur siège social en Europe font partie de cette liste (avec un total de ventes de 194 000 millions d'euros, soit 15 % des ventes mondiales). Ceci indique que les plus grandes entreprises chimiques, exploitées dans des complexes industriels intégrés, pratiquent des économies d'échelle dans leurs installations.

Comme l'indique le tableau 1.1, les niveaux de vente mondiale des entreprises dont le siège social se situe en Europe, et faisant partie des 30 plus grandes entreprises chimiques mondiales, sont les suivants :

Classement dans l'UE-15	**Classement mondial**	**Entreprises chimiques dont le siège social se situe dans l'UE-15**	**Ventes mondiales en 2002 (en millions d'euros)**
1	1	BASF	32 216
2	2	Bayer	29 624
3	6	Atofina	19 672
4	8	Akzo Nobel	14 002
5	9	BP	13 236
6	10	Shell	12 160
7	11	Degussa	11 765
8	13	ICI	9 740
9	17	Linde	8 726
10	22	Solvay	7 918
11	23	Air Liquide	7 900
12	24	Merck KgaA	7 473
13	28	DSM	6 665
14	29	Rhodia	6 617
15	30	Basell	6 500

Tableau 1.1 : liste des 15 plus grandes entreprises chimiques de l'UE-15, classées à l'échelle mondiale
[9, CEFIC, 2004]

La liste ci-dessus illustre l'énorme potentiel industriel du secteur chimique européen. En effet, les trois plus grandes entreprises américaines (Dow Chemical, Du Pont, and Exxon Mobil) sont plus petites que BASF et Bayer, et seulement plus grandes qu'Atofina (la troisième plus grande entreprise européenne), classé 6ème parmi les 30 plus grandes entreprises chimiques mondiales.

1.1.1.2 Commerce international

L'estimation pour 2002 des parts régionales dans le commerce mondial des produits chimiques est caractéristique du leadership de l'UE à l'échelle mondiale, la part des exportations mondiales de l'UE représentant 55,3 %, et celle des importations 45,6 %. Ces parts sont trois fois plus importantes que celles de l'Amérique du Nord et six fois plus importantes que celles du reste de l'Europe.

La balance commerciale européenne en 2002, pour ce qui est des produits chimiques, entre les exportations hors UE et les importations hors UE (commerce au sein de l'UE non inclut) atteignait 70 000 millions d'euros.

1.1.1.3 Croissance de l'industrie chimique

Les taux de croissance moyens de 1992 à 2002 (en termes de valeur, % par an), respectivement de la production (4,7 %), des exportations (11,4 %) et des importations (10,1 %) de produits chimiques européens confirment la vitalité du secteur industriel chimique de l'Union européenne.

La figure 1.5 illustre cette vitalité en comparant les taux de croissance moyens de 1992 à 2002 en volume de production de l'industrie chimique (3,3 %) avec le secteur industriel global (1,8 %) et le PIB (1,9 %).

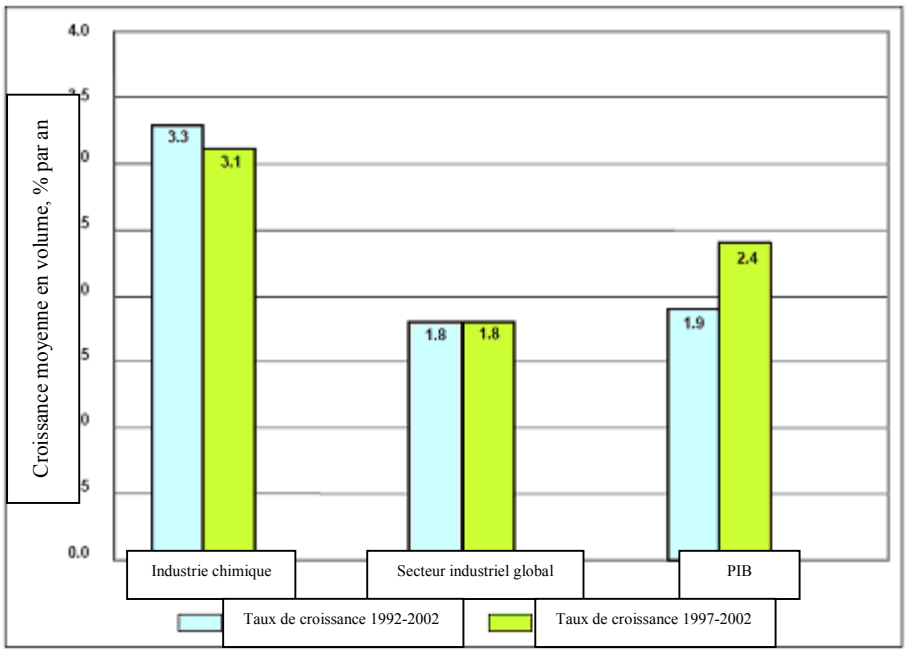


Figure 1.5 : croissance de la production chimique, du secteur industriel global et du PIB de l'UE [9, CEFIC, 2004]

Si l'on compare la croissance de 1997 à 2002 de l'industrie chimique européenne (3,1 %) par secteur, on constate que le secteur pharmaceutique est le plus dynamique (6,2 %), suivi des produits de chimie fine et de spécialité (2,5 %), et des produits chimiques de consommation (2 %), la croissance du secteur des produits chimiques inorganiques de base étant la moins dynamique (0,2 %). La répartition sectorielle de la croissance de 1997 à 2002 de l'industrie chimique européenne est illustrée à la figure 1.6 ci-dessous.

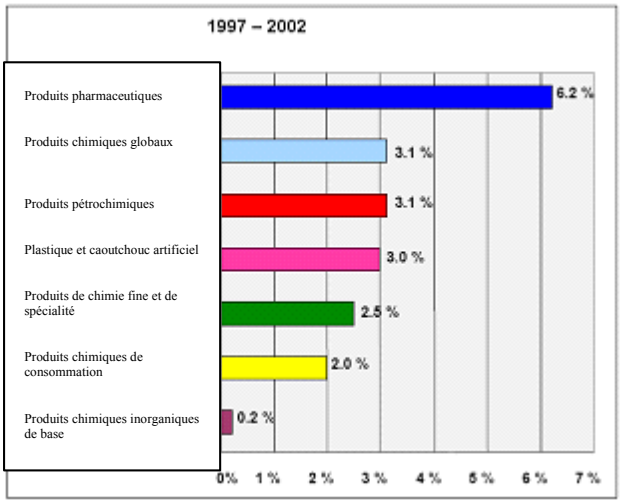


Figure 1.6 : Croissance de la production de l'industrie chimique de l'UE-15 en fonction du secteur
[9, CEFIC, 2004]

Si l'on compare le taux de croissance international de la production de 1997 à 2002 à celui de l'ensemble du secteur industriel, on constate que les Pays-Bas, le Royaume-Uni et la Belgique arrivent en tête, l'intervalle entre ces deux taux de croissance pour chacun de ces pays étant les plus élevés.

La comparaison au niveau international de la croissance de l'industrie chimique entre 1992 et 2002 donne les croissances moyennes annuelles suivantes : UE (3,3 %), USA (2 %) et Japon (1,4 %).

1.1.1.4 Coûts et prix

La structure des coûts de l'industrie chimique européenne est détaillée dans le document [9, CEFIC, 2004].

Comparé à l'augmentation globale des prix de la consommation dans l'UE de 1990 à 2002, dont l'indice a atteint 140, l'indice des prix des produits chimiques a atteint seulement 111 (1990 = 100).

De même, si l'on compare le coût de la main-d'œuvre par employé et la productivité dans l'industrie chimique européenne entre 1990 et 2002 (1990 = 100), on constate que l'indice du coût de la main-d'œuvre a atteint 164 et que celui de la productivité a atteint 160, ce qui laisse l'indice du coût de la main-d'œuvre unitaire à un niveau de 103.

1.1.1.5 Énergie

La consommation énergétique de l'industrie chimique européenne en fonction du type d'énergie est illustrée à la figure 1.7.

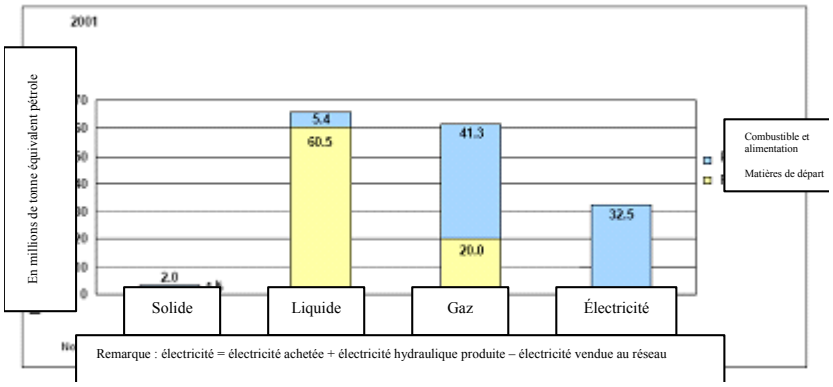


Figure 1.7 : consommation énergétique de l'industrie chimique européenne selon le type d'énergie
[9, CEFIC, 2004]

Les sources liquides d'énergie (suivies des sources gazeuses) sont principalement utilisées comme matières de départ dans le secteur industriel chimique européen, alors que les sources gazeuses d'énergie et l'électricité sont essentiellement utilisées comme combustibles et pour l'alimentation.

Le rendement énergétique de l'industrie chimique européenne pour les années 1975 à 2001 est donné à la figure 1.8.
Le pic du prix du pétrole en 1980 (indice 1980 = 100) sert de base à la comparaison du rendement énergétique (compris ici comme la consommation énergétique par unité de production).

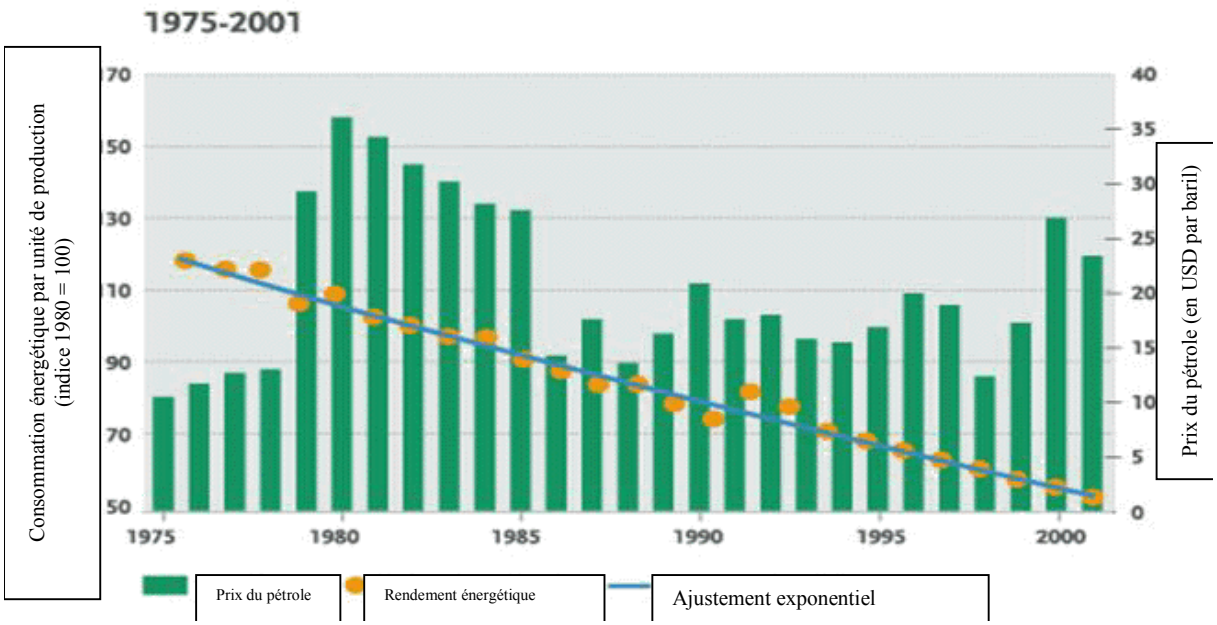


Figure 1.8 : rendement énergétique de l'industrie chimique européenne [9, CEFIC, 2004]

Les progrès réalisés dans l'industrie chimique européenne en matière d'amélioration de l'efficacité de l'utilisation de l'énergie n'auraient pas été possibles sans la réalisation des investissements nécessaires pour atteindre de tels résultats.

1.1.1.6 Emploi

Si l'on compare les indices de l'emploi et de la production de 1990 (indice 1990 = 100) et ceux de 2002 (144 pour la production et 84 pour l'emploi), on peut évaluer les progrès réalisés dans l'industrie chimique européenne en matière d'augmentation de la productivité et de rationalisation de l'emploi.

Ces progrès sont également favorisés par les coûts relativement élevés du personnel dans ce secteur, en moyenne bien plus élevés que ceux dans d'autres secteurs de production.

1.1.1.7 Investissement et recherche et développement

Entre 1992 et 2002, l'industrie chimique européenne a dépensé en moyenne environ 20 000 à 25 000 millions d'euros de capital par an. Le rapport investissement/ventes était de 6,5 % en 1992 et de 5 % en 2002 (avec un investissement de 25 000 millions d'euros). Les dépenses en recherche et développement de l'industrie chimique par rapport aux ventes sont illustrées à la figure 1.9.

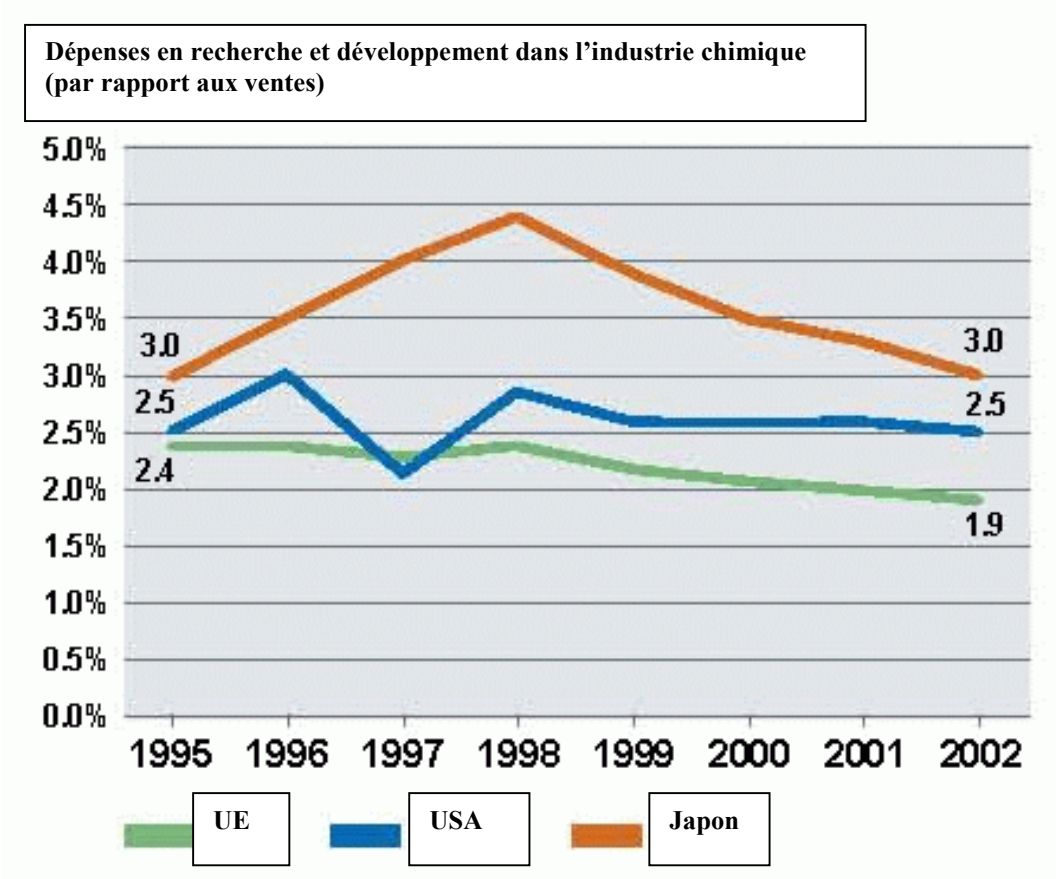


Figure 1.9 : dépenses de recherche et développement dans l'industrie chimique au sein de l'UE [103, CEFIC, 2004]

Les dépenses en recherche et développement du secteur chimique de l'UE, qui représentaient 2,4 % en 1995 et 1,9 % en 2002, sont bien inférieures à celles des autres régions du monde au cours de cette même période (Japon 3,0 % et USA 2,5 %). Dans le même temps, le nombre d'étudiants décrochant un diplôme dans un domaine en lien avec la chimie a rapidement chuté en Europe [103, CEFIC, 2004].

1.1.1.8 Développement durable

Quatre indicateurs clés du développement durable dans l'industrie chimique européenne sont présentés ci-dessous :

1. Émissions de CO_2, consommation énergétique et production (voir la figure 1.10).

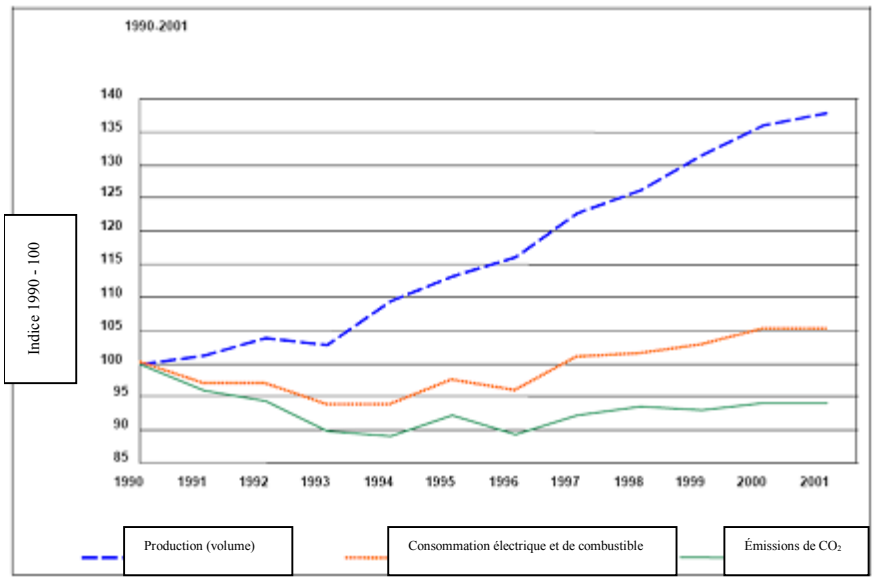


Figure 1.10 : émissions de CO_2, consommation énergétique et production de l'industrie chimique européenne
[9, CEFIC, 2004]

2. Émissions de CO_2 par unité de consommation d'énergie et par unité de production (voir la figure 1.11).

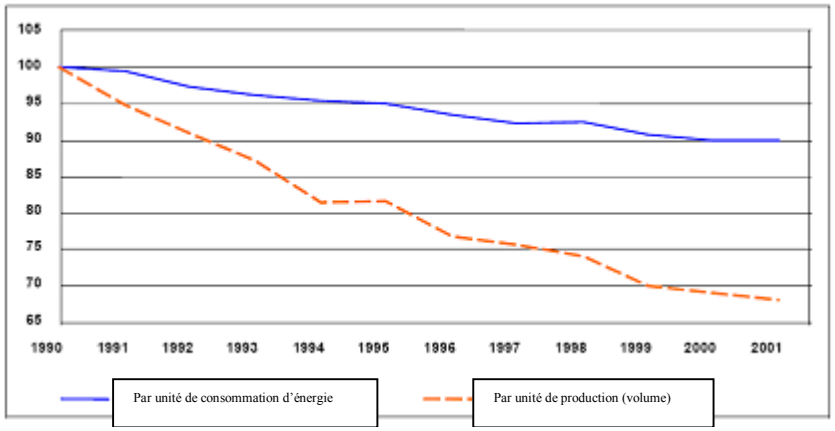


Figure 1.11 : émissions de CO_2 de l'industrie chimique européenne
[9, CEFIC, 2004]

3. Objectifs des émissions de gaz à effet de serre pour 2010 (voir la figure 1.12).

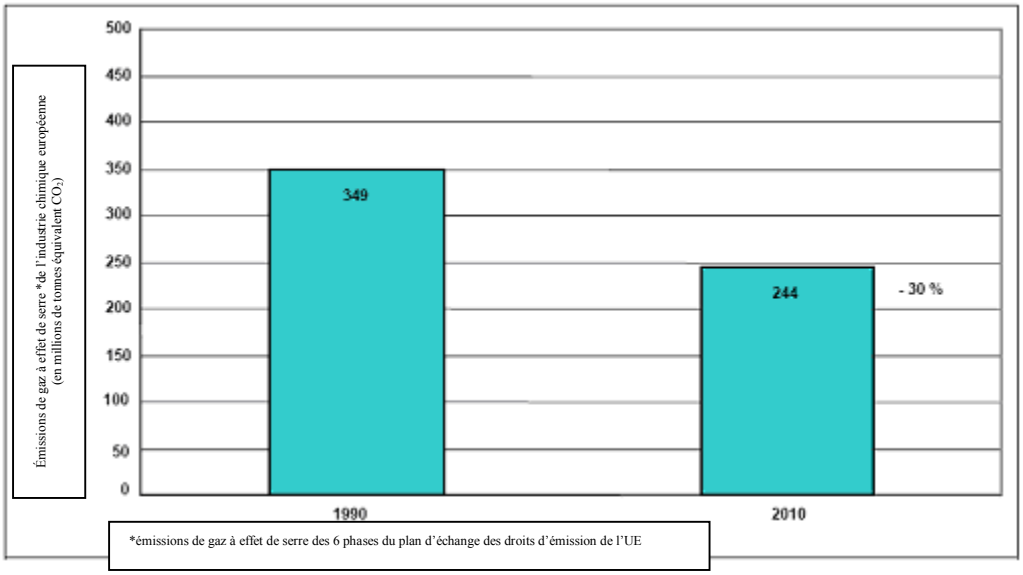


Figure 1.12 : émissions de gaz à effet de serre de l'industrie chimique européenne [9, CEFIC, 2004]

4. Émissions atmosphériques et aqueuses, et performances en 2001 (voir la figure 1.13).

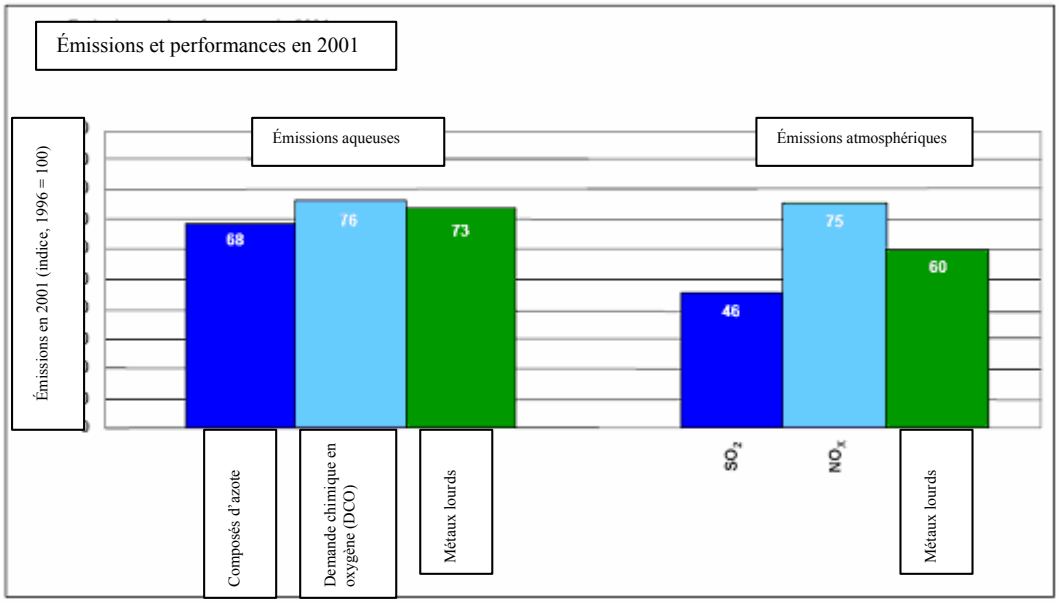


Figure 1.13 : émissions et performances de l'industrie chimique européenne [9, CEFIC, 2004]

1.1.2 Composés inorganiques

D'après la définition que l'on trouve dans la plupart des grands dictionnaires, le terme « inorganique » s'emploie pour caractériser ce qui est relatif à des composés chimiques ne contenant pas de carbone. Toutefois, cette définition stricte n'est pas celle utilisée dans le présent document, car de nombreux composés chimiques inorganiques courants contiennent du carbone et plusieurs d'entre eux sont traités dans le présent BREF :

- le noir de carbone (C) ;
- le carbure de calcium (CaC_2) ;
- le carbonate de calcium ($CaCO_3$) ;
- le sulfure de carbone (CS_2) ;
- le carbure de silicium (SiC) ;
- le carbonate de sodium (Na_2CO_3) ;
- le bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) ;
- le percarbonate de sodium ($Na_2CO3 \cdot 1.5H_2O_2$).

Une brève description des composés inorganiques se trouve en annexe 1 – Classes de base des composés inorganiques [27, N.L. Glinka, 1981] et traite en particulier des acides et des sels inorganiques dérivés de ces composés, qui sont le plus caractéristiques de l'industrie des PCIGV-S (voir également le Glossaire des termes et abréviations). Les informations ci-dessous complètent cette brève description.

Le secteur de l'industrie chimique se divise grossièrement entre les domaines de la chimie organique et de la chimie inorganique. La chimie inorganique utilise tous les éléments du tableau périodique ; la chimie organique se limite à l'élément carbone et ses combinaisons avec un nombre restreint d'autres éléments.

Il est à noter que, malgré le nombre limité d'éléments utilisés en chimie organique, il existe environ 16 millions de composés organiques connus, et seulement 1 à 2 millions de composés inorganiques connus fin 1996.

Les sources naturelles pour la fabrication industrielle de produits inorganiques sont nombreuses et englobent l'air, l'eau, le soufre, les phosphates, les sels minéraux, les oxydes de métal et divers minerais inorganiques. Bien que les matières premières inorganiques soient très diverses, la fabrication de produits chimiques inorganiques ne nécessite généralement que quelques étapes, alors que les étapes de la production des produits chimiques organiques sont beaucoup plus nombreuses [71, CITEPA, 1997], [13, EIPPCB, 2000].

1.1.3 Caractéristiques de l'industrie des PCIGV-S

Les 11 points suivants constituent les caractéristiques les plus typiques de l'industrie des PCIGV-S :

1. Capacités installées moyennes à grandes, et volumes de production de produits de marchandise substantiels, avec des capacités comprises entre près de 5 kt et jusqu'à 500 kt par an et par installation.

Exemple : production de carbonate de sodium anhydre selon le procédé Solvay, avec une capacité classique d'environ 500 kt par an, et s'étendant entre 160 kt et 1 200 kt par an.

2. À quelques exceptions près, les procédés matures et les installations anciennes, dont les possibilités de modification des procédés bien maîtrisés sont limitées, disposent d'un certain degré de liberté quant à la modification des opérations élémentaires (par ex., cristallisation, filtration, séchage) employées dans le cadre de la protection de l'environnement (par ex., dépoussiérage).

Exemple : procédés de production des composés chimiques solides inorganiques et leurs sels.

3. Intensité du capital, fortement soumise aux économies d'échelle, en matière d'investissement spécifique pour un produit inorganique donné et pour un complexe de production de PCIGV-S.

Exemple : production de dioxyde de titane par les procédés au sulfate et au chlorure.

4. Consommation énergétique élevée pour certains produits, et relativement élevée sur le site, impliquant une alimentation en énergie par la centrale électrique connexe.

Exemple : production de carbure de calcium.

5. Importance de l'infrastructure dans un complexe de chimie inorganique classique, avec : alimentation en énergie ; alimentation en matières premières ; contrôle de la qualité (propriétés physiques et pureté chimique) et préparation ; procédés de synthèse des produits chimiques inorganiques ; purification des produits ; stockage et manipulation des produits ; protection de l'environnement et unités d'évacuation des déchets (voir figure 1.14).

Exemple : complexe de chimie inorganique pour la production d'acide phosphorique pur, de phosphates pour l'alimentation animale et de tripolyphosphate de sodium pour les phosphates utilisés en détergence.

GENERAL INFRASTRUCTURE	INFRASTRUCTURE GÉNÉRALE
LVIC-S PLANT	INSTALLATION DE FABRICATION DE PCIGV-S
Feedstock supply and quality check	Fourniture des matières de départ et contrôle de la qualité
Inorganic chemical synthesis	Synthèse chimique inorganique
Product finishing section	Section Finition des produits
Pollution abatement unit	Installation de réduction de la pollution
Product storage/handling	Stockage/manipulation des produits
Energy supply for the complex	Alimentation en énergie du complexe
SIC plant	Installation de spécialités chimiques inorganiques
(off-shoot of LVIC-S plant)	(dérivée de l'installation de fabrication de PCIGV-S)
Speciality inorganic chemicals	Spécialités chimiques inorganiques
Small size Quality driven High quality requirements Specific outlets	Taille réduite Axé sur la qualité Grandes exigences en matière de qualité Sorties spécifiques
Commodity products-price driven. Usually mature heavy chemical industry, capital and energy intensive Interlinkages with industry, economy and basic needs	Axé sur le prix des produits de marchandise. Généralement, industrie chimique lourde mature, demandes en investissement et en énergie très importantes Interconnexions entre l'industrie, l'économie et les besoins fondamentaux
Large volume inorganic chemicals – Solid & others	Produits chimiques en grands volumes, solides et autres

Figure 1.14 : complexe de chimie inorganique et frontière entre les installations de PCIGV-S et de SCI
D'après [6, CEFIC, 2002]

6. Chaînes de procédés de production diversifiées utilisées conjointement dans des complexes de chimie inorganique intégrés, ce qui permet l'hétérogénéité des produits et la viabilité de la production, qui est fortement dépendante d'une approche intégrée et des résultats économiques pour les coproduits et les produits dérivés à obtenir.

Exemple : complexe intégré de production de carbonate de sodium avec fabrication des produits de la famille de la soude (voir figure 1.15).

LIMESTONE	CALCAIRE
COKE	COKE

AMMONIA	AMMONIAC
SALT	SEL
QUICKLIME	CHAUX VIVE
CARBON DIOXIDE	DIOXYDE DE CARBONE
SODA	SOUDE
SLAKED LIME	CHAUX ÉTEINTE
CALCIUM CARBONATE	CARBONATE DE CALCIUM
AMMONIUM CHLORIDE	CHLORURE D'AMMONIUM
SODA ASH LIGHT AND DENSE	CARBONATE DE SODIUM DENSE ET LÉGER
SODIUM BICARBONATE	BICARBONATE DE SODIUM
Production of : paper rubber gypsum tiles asphalt glass others	Production de : papier caoutchouc plaques de gypse asphalte verre autres
Used for : prod. of cells fire extinguishers refining of metals soldering tin covering galvanisation fertilisers others	Utilisé pour : production de cellules extincteurs raffinage des métaux soudure étamage galvanisation engrais autres
Production of : glass soap pharmaceuticals ceramics papers dyes chemicals leather textiles sugar steel Also for : water treatment	Production de : verre savon produits pharmaceutiques céramiques papiers colorants produits chimiques cuir textiles sucre acier Également pour : traitement des eaux
Production of : medicines baking soda soft drinks food fire extinguishers others	Production de : médicaments bicarbonate de soude boissons gazeuses aliments extincteurs autres
WASTE 'WHITE SEAS'	« MERS BLANCHES » DE DÉCHETS
FERTILISER CHALK	ENGRAIS DE CHAUX
COSMETIC CHALK	CHAUX À USAGE COSMÉTIQUE
CALCIUM CHLORIDE	CHLORURE DE CALCIUM
Note : Production of fertiliser chalk and cosmetics chalk possible in specific local conditions	Remarque : production d'engrais de chaux et de chaux à usage cosmétique possible dans certaines conditions locales
Production of :	Production de :

drying agents antifreezing media additives to concrete paper chemicals	produits dessiccatifs produits antigel additifs pour ciment papier produits chimiques

Figure 1.15 : complexe intégré de production de carbonate de sodium avec fabrication des produits de la famille de la soude
D'après [82, CEFIC, 1988]

7. Liens étroits en amont entre les produits chimiques inorganiques en grands volumes et les minerais inorganiques et matières premières inorganiques de base, et en aval avec les industries chimiques et d'autres secteurs de l'économie (voir figure 1.16).

Food	Alimentation
Health care	Santé
Housing, clothing, transport	Logement, habillement, transport
Fertilisers, pesticides	Engrais, pesticides
Pharmaceuticals, disinfectants, soap, detergents	Produits pharmaceutiques, désinfectants, savons, détergents
Cement, glass, plastics, paints, fibres, dyes, rubber	Ciment, verre, plastiques, peintures, fibres, colorants, caoutchouc
Intermediate chemicals (involving different stages of processing)	Produits chimiques intermédiaires (nécessitant différentes étapes de traitement)
Basic chemicals (sulphuric acid, ammonia, chlorine, caustic soda, soda ash, ethylene, etc.)	Produits chimiques de base (acide sulfurique, ammoniac, chlore, soude caustique, carbonate de sodium, éthylène, etc.)
Raw materials (concentration, refining, etc.)	Matières premières (concentration, raffinage, etc.)
Minerals	Minéraux
Sulphur (S) pyrite S-off gases phosp. rock potash limestone salt sand bauxite ilmenite, etc.	Soufre (S) pyrite gaz dérivés du soufre phosphorite carbonate de potassium calcaire sel sable bauxite ilménite, etc.
Hydrocarbons	Hydrocarbures
Natural gas petroleum coal lignite	Gaz naturel pétrole charbon lignite
Agricultural	Agriculture
Wood medicinal plants cereals others plants yielding rubber, oils resins, tanins, animal by-products	Bois plantes médicinales céréales autres plantes caoutchouc souple, résines de pétrole, tannins produits dérivés d'animaux
Others	Autres
Air Water	Air Eau

Figure 1.16 : interconnexions entre les industries chimiques et les besoins fondamentaux D'après [28, UNIDO, 1982]

8. Il est à noter que certains des critères caractéristiques du secteur industriel chimique tels que les procédés alternatifs et les matières de départ alternatives pour la production du même produit (par ex., noir de carbone, fluorure d'aluminium), ainsi que les technologies complexes intégrant des traitements à plusieurs phases (par ex., dioxyde de titane) s'appliquent également dans plusieurs cas à l'industrie des PCIGV-S.

9. Les autres caractéristiques de cette industrie sont, mais ne sont pas limitées à :

- l'importance capitale de la pureté des matières premières pour obtenir la pureté recherchée pour le produit fini et pour réduire les éventuelles émissions. Pour y parvenir, une approche intégrée à la chaîne des étapes de l'extraction, de l'enrichissement et du prétraitement des minerais, avant que les matières premières soient utilisées dans l'industrie des PCIGV-S, est nécessaire.

- de nombreuses réactions sont réalisées à haute température, dans plusieurs cas à plus de 800 °C, et parfois à plus de 2 000 °C (par ex., carbure de calcium, carbure de silicium), souvent avec du carbone (par ex., charbon, coke, charbon de bois) comme réducteur.

- de nombreux PCIGV-S sont obtenus par la cristallisation d'une solution aqueuse de ces produits puis par déshydratation pour retirer l'eau libre et/ou combinée (par ex., bicarbonate de sodium, chlorure de calcium, carbonate de calcium précipité).

- les installations de production de PCIGV-S sont généralement équipées de systèmes de stockage et de manutention des substances solides. Bien que diverses techniques soient utilisées, le risque d'émission de poussières est fréquent.

10. L'une des caractéristiques spécifiques aux installations de production de PCIGV-S est leur connexion avec les installations de production de spécialités chimiques inorganiques (SCI). Les petites installations de productions de SCI sont souvent rattachées aux des installations de production des PCIGV-S, la séparation étant généralement située au niveau de la section de purification des produits d'une installation de PCIGV-S. Les quantités de produits finis sont généralement nettement supérieures à 95 % pour les produits chimiques inorganiques en grands volumes et nettement inférieures à 5 % pour les spécialités chimiques inorganiques (voir figure 1.14 ci-dessus).

D'autres critères de distinction entre les industries des PCIGV et des SCI sont donnés ci-dessous dans le tableau 1.2 :

Critère	**PCIGV-S**	**SCI**
Volume*	Généralement élevé	Généralement faible
Volume de l'investissement	Très important	Moyen
Description des produits	Formules	Formules + effet, pureté, préparation
Différenciation des produits par rapport à la concurrence	Rarement	Oui. Les spécialités sont souvent vendues en fonction des performances.
Applications	Généralement, grand nombre d'applications ou applications à très grands volumes	Généralement pour quelques applications ou des applications très spécialisées
Axe	Prix	Qualité
Matière première	En général, un minerai	En général, un produit chimique à retraiter et à raffiner
Recherche et développement	Pour améliorer les résultats économiques du procédé	Pour créer de nouvelles applications sur mesure
Intégration	Verticale, éventuellement avec la source du minerai	Généralement sur un site de PCIGV comme production

		complémentaire
Service du client responsable de la décision d'achat	Service des achats	Équipe technique/de production
* UBA : limite suggérée de 100 kt		

Tableau 1.2 : critères de distinction entre les industries PCIGV et SCI [98, CEFIC, 2003]

11. Enfin, il est important de souligner que le rendement énergétique global d'un complexe de chimie inorganique intégré dépend non seulement du rendement des procédés chimiques employés, mais également (et dans certains cas, essentiellement) du rendement énergétique de la centrale électrique associée au site.

La production combinée de chaleur et d'électricité grâce à des centrales électrocalogènes, comme le recommande la directive du Conseil 2004/8/CE du 11 février 2004 visant à promouvoir la production combinée sur la base de la chaleur utile dans le marché intérieur de l'énergie [86, Conseil de l'Union européenne, 2004], convient parfaitement à l'augmentation du rendement énergétique dans ce type de complexe. Voir également la section 1.4.3 ci-dessous.

1.1.4 Produits majeurs et représentatifs dans le cadre du présent document

Comme mentionné au chapitre Portée, la liste des produits chimiques traités dans le présent document se compose de cinq produits majeurs et de 17 produits (groupes de produits) représentatifs dont la description est moins détaillée.

L'échelle de production dans l'industrie des PCIGV-S, y compris la répartition des installations majeures à travers l'UE, est illustrée à la section 1.1.5.

1.1.4.1 Principaux liens entre les composés au sein de l'industrie des PCIGV-S

Certains minerais et certaines substances naturelles sont des précurseurs pour de nombreux composés de PCIGV-S. Par exemple :

Phosphorite	Phosphates de sodium (par ex., phosphates utilisés en détergence) Phosphates utilisés dans l'alimentation humaine et animale
Chlorure de sodium	Chlorate de sodium, Sulfates de sodium
Chlorure de sodium Calcaire	Bicarbonate de sodium Carbonate de sodium Chlorure de calcium
Sable	Silicate de sodium Carbure de silicium

L'oxyde et l'hydroxyde d'aluminium produits directement à partir de la bauxite sont des précurseurs de la plupart des produits dérivés d'aluminium dans la chimie inorganique en grands volumes (par ex., fluorure d'aluminium, sulfate d'aluminium).

À l'inverse, certains minerais et certaines substances naturelles sont principalement utilisées pour fabriquer un seul PCIGV-S. Par exemple :

Ilménite	Dioxyde de titane
Borax	Perborate de sodium

1.1.4.2 Principales utilisations

Quelques produits n'ont qu'une application dans les marchandises vendues directement au public. Généralement, la plupart des PCIGV-S n'ont que des applications industrielles, principalement comme :

- matières premières pour les produits de la même famille (par ex., le carbonate de sodium utilisé comme matière de départ pour la production de silicate de sodium) ;
- matières premières pour la production d'autres produits chimiques (par ex., le sulfate de zinc utilisé pour la production du pigment connu sous le nom de lithopone) ;
- matières premières pour d'autres secteurs industriels (par ex., le dioxyde de titane pour les fabriques de papier) ;
- matières premières intervenant dans la préparation de produits de consommation (zéolites pour la production de détergents).

1.1.4.3 Aspects économiques

Bien que l'industrie des PCIGV-S soit l'un des piliers de l'industrie chimique européenne dont le développement est particulièrement dynamique, elle se caractérise également par la plus faible croissance (0,2 % pour le secteur des produits inorganiques de base en 1997 – 2002) par rapport à une croissance globale du secteur industriel chimique européen de 3,1 % [9, CEFIC, 2004].

Plusieurs PCIGV-S, dont pratiquement tous les PCIGV-S majeurs, sont des produits de marchandise de base et des produits intermédiaires dont le commerce se fait à l'échelle mondiale, dans la plupart des cas. C'est pourquoi ils sont soumis à la concurrence et aux tarifs internationaux [6, CEFIC, 2002].

Les principales matières premières de ces produits sont également disponibles en grands volumes et leur commerce se fait aussi à l'échelle mondiale. Il en résulte que, pour réaliser des économies d'échelle au niveau des procédés de fabrication, les unités de production sont généralement très vastes, entièrement automatisées, avec des coûts d'investissement élevés et du personnel hautement qualifié.

Ceci est à l'origine des principales contraintes économiques et améliorations suivantes, constatées dans l'industrie des PCIGV-S [6, CEFIC, 2002] :

- Comme pour d'autres produits de marchandise organiques ou inorganiques, les prix internationaux sont sujets à de grandes variations (jusqu'à 2 euros par kg dans le cas des produits de TiO2). Toutefois, l'ordre de prix courant d'un PCIGV-S est de 0,2 euros par kg et les coûts variables (matière première, énergie et autres utilités) représentent généralement 60 à 80 % du prix d'usine du produit. Ceci rend quelque peu inintéressant l'investissement dans de nouvelles installations à cause du faible potentiel de retour sur investissement [6, CEFIC, 2002].
- L'investissement dans une installation de chimie inorganique est très élevé et les installations sont généralement conçue avec une longue durée de vie et ne sont donc pas renouvelées à court terme. Les coûts d'investissement sont souvent de l'ordre de 200 à 800 millions d'euros pour une nouvelle installation de PCIGV-S standard de portée internationale. Étant donné qu'il existe peu de nouvelles installations et de complexes de chimie inorganique en Europe, les installations existantes doivent être rénovées pour suivre les progrès techniques et être conformes aux normes environnementales.
- Ceci a pour effet d'augmenter l'investissement initial de plus de 10 à 20 %, ce que certaines installations ne peuvent se permettre. ; ce qui a provoqué des fermetures d'usines.
- Cependant, des niches existent aussi pour certains PCIGV-S de qualité particulière, leurs caractéristiques techniques et économiques différant fortement de celles des produits de marchandise (procédés de production plus sophistiqués, sélection plus draconienne des matières de départ, volumes de production plus petits, prix du marché plus élevés et plus stables, etc.). Les exemples typiques sont le bicarbonate de sodium (vois chapitre 2), les spécialités de noir de carbone (voir chapitre 4) ou le carbonate de calcium précipité (voir la section 7.12), pour lesquels des qualités particulières ont été développées pour répondre à des applications spécifiques [6, CEFIC, 2002].

1.1.5 Échelle de production de l'industrie européenne des PCIGV-S

Pour la majorité des composés de l'industrie des PCIGV-S, la tendance actuelle est à la réduction du nombre de sites de production plutôt qu'à l'augmentation de la capacité européenne globale et à l'investissement dans de nouvelles unités de production. Cette tendance entre en concurrence avec les principales caractéristiques de l'industrie chimique européenne énoncées précédemment [9, CEFIC, 2004].

Les informations disponibles correspondant aux procédés majeurs dans la zone de l'UE-15, incluses dans les chapitres 2 à 6 du présent document, servent de base pour illustrer l'échelle de production de l'industrie des PCIGV-S. Lorsqu'elles étaient disponibles, les informations relatives à l'industrie des PCIGV-S dans les nouveaux États membres ont été également incluses (voir figure 1.17).

1.1.5.1 Carbonate de sodium

9 des 25 États membres produisent du carbonate de sodium selon le procédé Solvay grâce à 14 installations réparties dans toute l'UE-25, avec une capacité totale de 7 725 kt par an soit environ 18 % de la capacité mondiale de production de ce produit [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

La capacité par installation s'échelonne entre 160 et 1 020 kt par an, soit environ 440 à 2 800 tonnes par jour (en supposant 360 jours d'exploitation par an).

1.1.5.2 Dioxyde de titane

Les capacités de production actuelles de TiO_2 de l'UE-25 (plus la Norvège), qui représentent au total 1 488 kt par an, se répartissent approximativement en 69 % de production de TiO_2 selon le procédé au sulfate (1 023 kt par an) et 31 % selon le procédé au chlorure (465 kt par an). Elles constituent près de 37 % de la capacité mondiale de production de TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004], [13, EIPPCB, 2000].

11 des 25 États membres (plus la Norvège) produisent du dioxyde de titane grâce à 20 installations réparties dans toute l'UE-25 (plus la Norvège). Parmi celles-ci, cinq utilisent le procédé au chlorure et 15 le procédé au sulfate.

Pour le procédé au chlorure, les capacités par installation s'échelonnent entre 55 et 150 kt par an, soit environ 180 à 500 tonnes par jour (en supposant 300 jours d'exploitation par an). Pour le procédé au sulfate, les capacités par installation s'échelonnent entre 30 et 130 kt par an, soit environ 100 à 430 tonnes par jour.

1.1.5.3 Noir de carbone

12 États membres produisent du noir de carbone grâce à 22 installations situées à travers l'UE-25, avec une capacité de production totale de 1 675 kt par an, ce qui représente environ 21 % de la capacité mondiale de production de noir de carbone [47, InfoMil, 2002], [13, EIPPCB, 2000]. Les capacités par installations s'étendent de 10 à 122 kt par an soit, environ, de 35 à 400 tonnes par jour.

1.1.5.4 Silice synthétique amorphe

8 États membres produisent de la silice synthétique amorphe grâce à 18 installations réparties à travers l'UE-15. Des données de 2002 font état d'une capacité combinée de 392 kt par an, ce qui représente environ 30 % de la capacité mondiale de production de silice synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]. Parmi ces 18 installations, 6 produisent de la silice pyrogénée (au total, 72 kt par an), 10 produisent de la silice précipitée (286 kt par an) et 2 du gel de silice (34 kt par an).

Les données de 2006 font état d'une capacité combinée de 620 kt par an, soit environ 30 % de la capacité mondiale de production de silice synthétique amorphe, avec des capacités s'échelonnant entre 12 et 100 kt par an.

Pour l'heure, aucune information n'est disponible pour les nouveaux États membres, c'est pourquoi aucune donnée pour l'UE-25 n'est fournie (voir le chapitre 5 ainsi que la figure 1.17).

1.1.5.5 Phosphates inorganiques

La part mondiale de la production industrielle de phosphates inorganiques (c'est-à-dire des phosphates de sodium, de calcium, de potassium et d'ammonium) de l'Europe de l'Ouest est de 48 %.

1.1.5.5.1 Phosphates utilisés en détergence

Actuellement, six installations produisent du tripolyphosphate de sodium (STPP), exploitées dans quatre États membres de l'UE-15, avec une capacité totale estimée à 655 kt par an. Les capacités par installation s'échelonnent entre 30 et 165 kt par an, soit environ 100 à 550 tonnes par jour.

Pour l'heure, aucune information sur les phosphates utilisés en détergence n'est disponible pour les nouveaux États membres (voir le chapitre 6 ainsi que la figure 1.17).

1.1.5.6 Potentiel de production de l'industrie des PCIGV-S dans l'UE-25

Bien que l'industrie des PCIGV-S soit l'un des segments de l'industrie chimique européenne dont le développement est le moins dynamique (voir section 1.1.1.3) [9, CEFIC, 2004], elle se caractérise par un potentiel de production assez important et constitue l'un des principaux piliers du secteur industriel chimique, permettant ainsi le développement plus dynamique de plusieurs autres secteurs industriels chimiques et d'autres secteurs de l'économie européenne.

Afin d'illustrer le potentiel de production de l'industrie européenne des PCIGV-S de façon synthétique, le tableau 1.3 ci-dessous présente une estimation des capacités de production combinée récentes au sein de l'UE-15 (plus la Norvège). Lorsque cela a été possible, les capacités correspondant aux PCIGV-S majeurs pour l'UE-25 ont été également données :

PCIGV-S majeurs : (en millions de tonnes par an)	**Carbonate de sodium (Procédé Solvay)**	**Dioxyde de titane (2 procédés)**	**Noir de carbone**	**Silice synthétique amorphe**	**Phosphates utilisés en détergence (STPP)**
Capacité de l'UE-15	**6,6**	**1,4**	**1,5**	**0,4**	**0,7**
Nouveaux États membres (*)	1,1	0,1	0,2	???	???
Capacité de l'UE-25	**7,7**	**1,5**	**1,7**	**0,4 ?**	**0,7 ?**
(*) Aucune donnée disponible actuellement concernant les usines de production de PCIGV-S majeurs, de silice synthétique amorphe et de phosphates utilisés en détergence pour les nouveaux États membres de l'UE-25.					

Tableau 1.3 : capacités des PCIGV-S majeurs de l'Union européenne
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [47, InfoMil, 2002], [49, CEFIC-ASASP, 2002], [92, EU DG Environment, 2002] et [85, EIPPCB, 2004-2005]

1.1.5.7 Répartition des usines de production de PCIGV-S au sein de l'UE-25

La figure 1.17 ci-dessous montre la répartition dans l'Union européenne des usines de production de PCIGV-S définis comme majeurs dans le présent document. Au moins 80 usines de production de PCIGV-S majeurs ont été répertoriées dans l'UE-25 (Norvège incluse avec une usine de production de TiO2).

Par soucis de clarté, la figure 1.17 n'inclut pas les 20 usines de production de phosphates utilisés dans l'alimentation animale et qui étaient considérés auparavant comme « représentatifs ». Ils sont intégrés aux phosphates utilisés en détergence, produits dits « majeurs » (voir chapitre 6).

Parmi les 80 installations de PCIGV-S majeurs répertoriées (le nombre de ces installations est de 100 si l'on inclut les usines de production de phosphates utilisés dans l'alimentation animale), 21 installations sont situées en Allemagne, dix au Royaume-Uni, neuf en France, sept en Espagne, six aux Pays-Bas et cinq en Belgique, Italie et Pologne. L'Autriche, la République tchèque, la Finlande, la Hongrie, la Norvège, le Portugal, la Slovénie et la Suède possèdent chacun moins de cinq installations majeures. Le Danemark, la Grèce, l'Irlande et le Luxembourg ne sont pas représentés au niveau majeur de l'industrie des PCIGV-S.

Les installations majeures répertoriées se caractérisent par une étendue de capacités relativement large, allant de la petite installation de noir de carbone d'une capacité de 10 kt par an à la grande installation de carbonate de sodium d'une capacité de 1 000 kt par an.

Par ailleurs, plus de 300 usines de production de PCIGV-S représentatifs ont été répertoriées dans l'UE-25. Parmi ces installations, les plus nombreuses sont celles destinées à la production de carbonate de calcium précipité (voir section 7.12).

Bien que les installations liées aux PCIGV-S représentatifs sélectionnés n'aient pas été inclues dans la carte, la figure 1.17 permet de percevoir clairement le potentiel de l'industrie des PCIGV-S dans l'UE-15, et plus globalement de l'UE-25.

Si l'on additionne les plus de 300 installations de fabrication de PCIGV-S représentatifs à la liste précédente des 80 installations de PCIGV-S majeurs, on arrive à un total d'environ 400 installations, avec un très grand éventail de capacités et de procédés de production, liées à l'industrie des PCIGV-S dans l'UE-25.

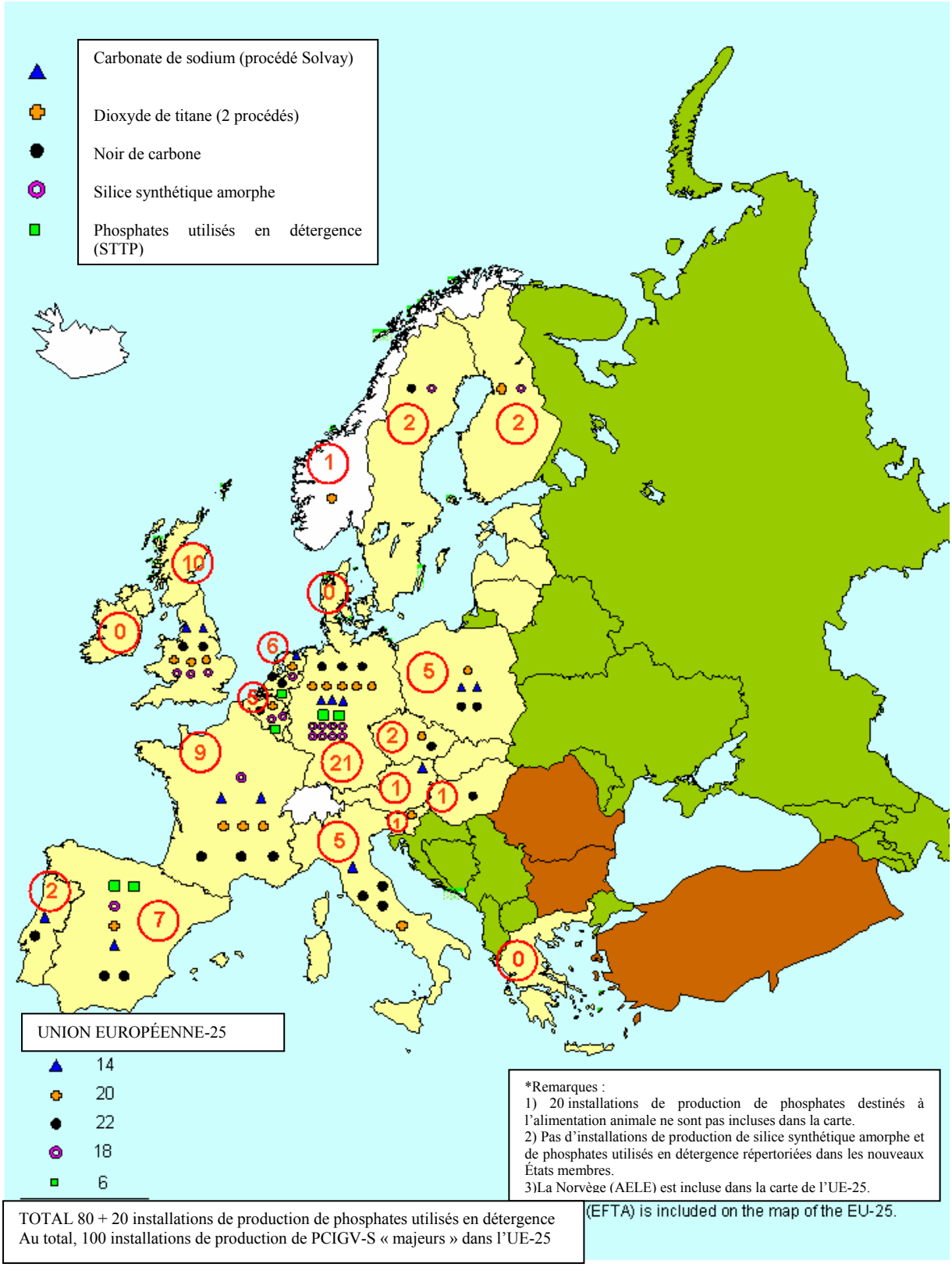


Figure 1.17 : répartition des installations de PCIGV-S majeurs dans l'UE-25 [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [47, InfoMil, 2002], [49, CEFIC-ASASP, 2002], [92, EU DG Environment, 2002] et [85, EIPPCB, 2004-2005]

1.2 Principaux procédés de production des PCIGV-S

Les sections 1.2.1 à 1.2.5 décrivent les procédés de production des PCIGV-S majeurs utilisés dans l'Union européenne. Ces procédés sont traités en détail aux chapitres 2 à 6 du présent BREF.

1.2.1 Carbonate de sodium anhydre et bicarbonate de sodium

Dans l'UE-25, le carbonate de sodium est produit selon le procédé Solvay [33, CEFIC-ESAPA, 2004] dans lequel les principales matières premières sont le calcaire, la saumure de sel, l'ammoniac et le coke (voir également la figure 1.15).

Le bicarbonate de sodium raffiné est fabriqué à partir d'une solution de carbonate de sodium (ou de soude calcinée) dans une installation de carbonate de sodium anhydre. L'installation de bicarbonate de sodium raffiné est entièrement intégrée à l'installation de production de carbonate de sodium selon le procédé Solvay [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

1.2.2 Dioxyde de titane

Deux procédés, l'un au sulfate (extraction par de l'acide sulfurique), et l'autre, plus récent, au chlorure (extraction par du chlore), permettent de fabriquer du TiO_2 [13, EIPPCB, 2000]. Les matières premières utilisées à travers le monde pour la production de TiO_2 sont l'ilménite et les scories titanifères dans le cas du procédé au sulfate, et le leucoxène, le rutile, le rutile synthétique, l'ilménite ou les scories titanifères dans le cas du procédé au chlorure [13, EIPPCB, 2000].

1.2.2.1 Procédé au sulfate

La réaction du minerai titanifère avec de l'acide sulfurique transforme les oxydes de métal en sulfates solubles, principalement de titane et de fer. La solution de titane relativement pure obtenue après avoir retiré une fraction du fer est ensuite hydrolysée. Cette phase permet d'obtenir de l'oxyde de titane microcristallin, qui sera converti par calcination dans l'état cristallin recherché [13, EIPPCB, 2000].

1.2.2.2 Procédé au chlorure

Le procédé au chlorure se déroule de la manière suivante : extraction par du chlore du titane contenu dans un minerai titanifère, puis oxydation du tétrachlorure de titane pour obtenir du dioxyde de titane (taille pigmentaire) et du chlore (recyclé par la suite). Un pigment de base de bonne qualité est produit dans le réacteur d'oxydation. Le tétrachlorure de titane réagit avec de l'oxygène ou de l'air enrichi en oxygène en présence d'additifs de nucléation/croissance [13, EIPPCB, 2000].

1.2.2.3 Traitement par voie humide (couchage)

Les pigments de dioxyde de titane sont couchés afin d'améliorer les caractéristiques pigmentaires du pigment de base. Les techniques de couchage ont été développées au fil des ans et, dans une certaine mesure, les procédés de couchage par voie humide sont communs aux pigments de base issus du procédé au sulfate et du procédé au chlorure [13, EIPPCB, 2000].

1.2.3 Noir de carbone

Plus de 95 % du noir de carbone sont actuellement fabriqués selon le procédé au noir de fourneau qui garantit aussi bien un rendement de noir de carbone élevé que l'étendue des qualités du noir de carbone produit [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989].

L'utilisation d'hydrocarbures liquides comme matières de départ augmente le rendement de la production du noir de carbone et permet la fabrication d'une plus grande variété de produits, c'est pourquoi ce type de matière première (provenant des raffineries, des cokeries, des craqueurs catalytiques et des vapocraqueurs utilisés pour la production d'éthylène et de la synthèse catalytique du pétrole) est pratiquement exclusivement employé par l'industrie du noir de carbone.

1.2.3.1 Post-traitement

La nature chimique de la surface du noir de carbone est critique pour le comportement de celui-ci dans ses différentes applications et dépend du procédé de fabrication employé. L'oxygène de surface chimiquement combiné ainsi que les substances organiques physiquement adsorbées se trouvent en surface. Dans certains cas, il est souhaitable d'augmenter la teneur en composés volatils. Ceci est réalisé par un post-traitement d'oxydation, étape au cours de laquelle des groupes acides de surface se forment [13, EIPPCB, 2000].

1.2.4 Silice synthétique amorphe

La matière première de base pour la production de silice synthétique est le silicate alcalin ou le silane. Il existe deux principaux procédés pour ces produits : le procédé thermique et le procédé par voie humide. Le procédé thermique permet de produire de la silice pyrogénée et le procédé par voie humide de la silice précipitée et du gel de silice [13, EIPPCB, 2000].

1.2.4.1 Silice pyrogénée synthétique amorphe

Les procédés thermiques sont des réactions à haute température dans lesquelles des composés de silicium volatils tels que le tétrachlorure ou le monoxyde sont préparés comme produits intermédiaires. Le monoxyde de silicium est ensuite hydrolysé à haute température afin d'obtenir la silice hautement dispersée. Les silices pyrogénées amorphes sont produites selon la technique d'hydrolyse à la flamme [87, Ullmann's, 2001].

1.2.4.2 Silice précipitée synthétique amorphe

Les procédés par voie humide permettent de produire notamment la silice précipité et le gel de silice [13, EIPPCB, 2000]. Les matières premières utilisées pour la production de silice précipitée sont les solutions aqueuses de silicate de métal alcalin et les acides, généralement l'acide sulfurique [87, Ullmann's, 2001]. Les étapes du procédé sont les suivantes : précipitation, filtration, déshydratation, broyage et, dans certains cas, compactage et granulation.

1.2.4.3 Gel de silice

Les gels de silice sont produits par neutralisation d'une solution aqueuse de silicates de métal alcalin (silicate alcalin) par des acides. À l'échelle commerciale, le procédé se compose de la dilution des matières premières, de la synthèse (formation/gélation du sol), lavage/vieillissement et déshydratation, puis tamisage, broyage ou modification de surface, selon le produit fini.

1.2.5 Phosphates inorganiques pour détergents ou pour alimentation animale ou humaine

1.2.5.1 Phosphates pour alimentation humaine et pour détergents : tripolyphosphate de sodium

Le produit principal de cette famille, le tripolyphosphate de sodium (STPP), est essentiellement utilisé en détergence, mais est aussi le principal phosphate pour alimentation humaine produit en Europe [6, CEFIC, 2002].

Le procédé de production du STPP ($Na_5P_3O_{10}$) se compose de deux étapes. Dans la première étape (thermique), l'acide phosphorique purifié ou non purifié (vert) est mélangé à de l'hydroxyde de sodium ou du carbonate de sodium dans les proportions adéquates.

Dans la seconde étape, la solution résultante, dans certains cas après concentration, est acheminée jusqu'à un séchoir par pulvérisation ou rotatif dans lequel le phosphate de sodium solide est obtenu. Une calcination peut être réalisée dans la même installation de séchage ou dans un four séparé. Après calcination, le produit est généralement conservé au chaud pendant un certain temps dans le but d'augmenter la conversion du phosphate en polyphosphate [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

1.2.5.2 Phosphates pour l'alimentation animale : phosphate dicalcique

Parmi les phosphates destinés à l'alimentation animale, on trouve les composés contenant du phosphore provenant de la phosphorite $Ca_5F(PO_4)_3$ ou de l'acide phosphorique purifié. La réaction du phosphate avec des cations minéraux permet de produire une grande variété de phosphates pour de nombreuses applications alimentaires.

Les phosphates les plus couramment utilisés dans l'alimentation animale sont les phosphates de calcium, le phosphate dicalcique étant le principal représentant de ce groupe, ainsi que les phosphates de magnésium, de sodium, d'ammonium et les combinaisons de phosphates [6, CEFIC, 2002].

1.3 Aperçu des problèmes environnementaux dans l'industrie des PCIGV-S

1.3.1 Principales matières premières

En ce qui concerne les matières premières des PCIGV-S, la plupart des substances peuvent être classées en trois catégories [6, CEFIC, 2002] :

- Les PCIGV-S produits à partir de minerais ou de produits naturels en abondance. Exemples :
  - la saumure de chlorure de sodium et le calcaire, matières de départ du carbonate de sodium ;
  - la saumure de chlorure de sodium, matière de départ du chlorate de sodium ;
  - les minerais titanifères, matières de départ du dioxyde de titane ;
  - la phosphorite, matière de départ de l'acide phosphorique, directement pour certains phosphates, et de l'acide fluosilicique.

La teneur en impuretés de ces matières premières joue un rôle important dans les émissions et risquent de contaminer les produits finis. Des procédés de prétraitement sont parfois utilisés lors de la phase d'extraction et ceci, associé à la nature même du minerai, peut changer de manière significative la quantité de déchets à éliminer au cours de la phase de production des PCIGV-S.
Exemples :

- Borax plutôt que borax brut comme matière de départ pour le perborate de sodium ;
- Spath fluor plutôt qu'acide fluosilicique comme matière de départ pour le fluorure d'aluminium.

- Les PCIGV-S produits, du moins en partie, à partir de produits secondaires ou recyclés. Exemples :
  - les produits de chlorure de zinc produit à partir de la mitraille de zinc ;
  - le fluorure d'aluminium produit à partir de l'acide fluosilicique ;
  - le sulfate de sodium produit selon le procédé au chromate.

- Les PCIGV-S produits à partir de matières de départ plus élaborées. Exemples :
  - les phosphates pour alimentation animale ou humaine, ou utilisés en détergence, produits à partir de différentes qualités de l'acide phosphorique ;
  - les zéolites, produites à partir du silicate de sodium et des solutions d'aluminate de sodium ;
  - le pigment d'oxyde de fer, produit à partir du sulfate ferreux, produit dérivé de la production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate ;
  - les silices pyrogénées synthétiques amorphes produites à partir des silanes et des alkylsilanes ;
  - les silices précipitées synthétiques amorphes produites à partir du silicate alcalin ;
  - les noirs de carbone produit à partir de diverses matières de départ à base d'hydrocarbure, telles que le pétrole décanté des raffineries, les résidus des craqueurs d'éthylène et les distillats de goudron de houille ;
  - le carbonate de calcium précipité produit à partir de l'oxyde de calcium.

1.3.2 Produits secondaires et énergie

Les « produits secondaires » sont des substances qui permettent la transformation des matières premières. L'oxygène de l'air en est un exemple, mais d'autres substances sont fréquemment utilisées dans la production de PCIGV-S, notamment [6, CEFIC, 2002] :

- le chlore, utilisé pour produire, par exemple, du chlorure d'aluminium ou du dioxyde de titane dans le procédé au chlorure ;
- l'acide sulfurique, utilisé pour produire, par exemple, du sulfate d'aluminium ou de zinc ;
- le carbone (coke, par exemple) utilisé pour produire notamment du carbonate de sodium ou du carbure de calcium ;
- l'hydrogène utilisé pour produire la silice synthétique amorphe ;
- le gaz naturel ou les huiles pétrochimiques utilisés pour produire du noir de carbone.

Certains réactifs sont (par exemple, carbonate de sodium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de calcium) sont également fréquemment utilisés pour purifier les matières de départ ou les produits finis.

Dans certains procédés de production de PCIGV-S, le besoin en énergie est considérable. Exemples d'alimentation importante en énergie dans les procédés de production des PCIGV-S :

- électricité pour la production de chlorate de sodium ou de carbure de calcium ;
- énergie électrique et thermique pour la production de carbonate de sodium à partir de saumure de sel.

Le bilan énergétique au niveau du procédé et l'intégration de la production d'énergie sur le site sont propres à chaque complexe chimique et représentent des critères de premier ordre pour en estimer la viabilité économique. Il existe plusieurs exemples d'économie d'énergie au niveau des procédés dans les usines de production de PCIGV-S majeurs, notamment : carbonate de sodium [33, CEFIC-ESAPA, 2004], dioxyde de titane [20, CEFIC-TDMA, 2004] et noir de carbone [47, InfoMil, 2002].

1.3.3 Utilisation de l'eau

L'eau joue un rôle important dans la production des PCIGV-S où elle peut être utilisée comme :

- agent de transfert de chaleur pour le refroidissement ou le réchauffage ;
- matière de départ pour les chaudières ;
- agent de transport des matières insolubles ;
- composant d'un PCIGV-S (par exemple, eau de cristallisation) ;
- solvant ;
- agent de lavage/nettoyage ;
- fluide de réduction de la pollution atmosphérique, etc.

Les outils de management environnemental et de gestion de l'énergie décrits à l'annexe IV de la directive et analysés au chapitre 8 « Techniques disponibles courantes dans l'industrie des PCIGV-S » sont utilisés pour permettre la réduction de la consommation d'eau, sans pour autant nuire à la sécurité des procédés et aux conditions de fonctionnement [11, Conseil de l'Union européenne, 1996], [6, CEFIC, 2002].

1.3.4 Émissions atmosphériques

Le premier groupe de polluants se compose des substances réduites en utilisant de l'eau, de l'eau acide ou de l'eau alcaline, comme le SO_2, le HCl, le HF, le SiF_4, le NH_3, le Cl_2 et le H_2S. C'est pourquoi le traitement des effluents peut être une absorption en solutions aqueuses, en une ou plusieurs étapes [6, CEFIC, 2002].

Les acides forts, les brumes et les aérosols se formant facilement, dans plusieurs cas les systèmes d'absorption sont composés de plusieurs étages avec généralement un dévésiculeur. Si les solutions

obtenues en sortie des systèmes d'absorption ne sont pas recyclées dans le procédé, elles doivent être traitées afin d'en corriger le pH et certaines autres caractéristiques pour pouvoir être évacuées.

Le second groupe de polluants se compose des poussières émises au cours du procédé et lors de la manipulation des matières de départ et des produits finis, où les systèmes de réduction par voie sèche et humide sont généralement utilisés.

Les émissions de NO_X et de COV ne sont à prendre en compte que dans certains cas. Selon le procédé et les techniques de manipulation des matières utilisés (par exemple, transport mécanique ou transport pneumatique), le débit, la concentration en polluants et la nature (débit continu ou intermittent) de l'écoulement des circuits d'aération sont très variables.

Pour plus d'informations sur les problèmes éventuels d'émission atmosphérique dans la production des PSIGV-S, se reporter à la section 8.2.

1.3.5 Émissions aqueuses

Outre les liquides de purge des procédés de production, les émissions aqueuses regroupent les eaux résiduaires des systèmes de réduction des émissions atmosphériques, les vidanges du circuit d'eau de refroidissement semi-fermé et des générateurs de vapeur, l'eau de lavage des équipements de maintenance et les eaux pluviales polluées [6, CEFIC, 2002].

Les principaux polluants sont les sels et les substances inorganiques (y compris les composés d'halogène et de phosphore), les substances acidifiantes et alcalinisantes, les métaux et les métaux lourds, ainsi que les matières en suspension, bien que la présence de composés organiques (COT) dans l'industrie des PCIGV-S ne soit pas un cas exceptionnel. Étant donné qu'aucun nitrate et que seulement une faible quantité d'ammoniac sont employés dans l'industrie des PCIGV-S, l'eutrophisation de certains milieux aquatiques récepteurs est donc due au rejet de phosphates dans ces milieux.

L'émission de sels dissous (par exemple, le chlorure de calcium dans la production de carbonate de sodium) s'avère être un problème de taille pour l'environnement s'il n'est pas géré correctement [6, CEFIC, 2002], [33, CEFICESAPA, 2004].

Pour plus d'informations sur les problèmes éventuels d'émissions aqueuses dans la production des PCIGV-S, se reporter à la section 8.3.

1.3.6 Produits dérivés et déchets solides

Bien qu'il n'y ait pas de points communs stricts à tous les procédés de production de PCIGV-S, quelques règles, répertoriées ci-dessous, sont à garder à l'esprit [6, CEFIC, 2002], [14, EIPPCB, 2003] :

- Si des minerais sont utilisés, leurs impuretés finissent sous forme d'émission ou de déchet, ou se retrouvent dans le produit fini. La quantité de déchets peut être importante et dépend des sources de matières premières correspondantes.
- L'extraction des matières premières naturelles peut produire des déchets au niveau de la phase d'extraction proprement dite et de la phase de traitement, ainsi qu'au niveau des procédés en aval. Ceci est à prendre en compte dans le processus d'évaluation du cycle de vie.
- Lors de l'analyse du problème de l'évacuation des déchets solides et de l'utilisation des produits dérivés, il est nécessaire de considérer ces deux problèmes du point de vue des déchets qui ne peuvent pas être retraités (ce qui est directement lié au type et à la qualité du minerai transformé) et du point de vue des déchets qui peuvent être retraités (c'est-à-dire qui peuvent être améliorés, transformés et utilisés sous forme de produits dérivés, ce qui fait d'eux des produits supplémentaires fabriqués par une installation). C'est pourquoi il est à noter que le degré d'utilisation des déchets est une expression valable des performances de l'industrie des PCIGV-S mais qui devrait être, en principe, uniquement employé pour les déchets pouvant être retraités.

- Dans le cas de certains procédés, les exploitants ne peuvent pas investir dans des installations de traitement des déchets complexes, parce qu'elles sont trop coûteuses pour un fonctionnement des procédés de production des PCIGV-S à un niveau minimal de rentabilité, parce que la récupération des déchets risque de consommer trop d'énergie, et parce que la demande du marché pour le produit dérivé récupéré peut être insuffisante. Le problème de l'utilisation du $CaCl_2$ dans l'industrie du carbonate de sodium et dans d'autres industries en est un exemple (voir le chapitre 2, et les sections 7.7 et 7.11) [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].
- Le sulfate de calcium est souvent produit au cours d'une réaction lorsque de grandes quantités d'ions sulfate dissous dans l'eau sont précipités par de la chaux, par exemple dans le procédé au sulfate utilisé pour produire du dioxyde de titane. La récupération du sulfate de calcium qui ne peut pas être jeté est souvent irréalisable, sauf si une stratégie à long terme tendant vers l'utilisation du gypse est établie, comme dans le cas de la production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate avec coproduction de gypse « blanc » et « rouge » pour satisfaire la demande locale pour ces produits [20, CEFIC-TDMA, 2004] (voir chapitre 3).

Il est à noter que, dans tous les cas, une stratégie à long terme portant sur la gestion des déchets doit être développée, conformément à la directive IPPC, annexe IV, points 1 et 3, cette stratégie pouvant même aboutir à la création d'un marché pour les produits dérivés tels que le gypse, évoqué ci-dessus, résultant de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate [85, EIPPCB, 2004-2005].

1.4 Procédés élémentaires et infrastructure dans l'industrie des PCIGV-S

1.4.1 Procédés et opérations élémentaires dans l'industrie des PCIGV-S

Conformément à la terminologie utilisée dans les industries chimiques [31, R. N. Shreve, 1945], le génie chimique, appliqué aux projets industriels visant à développer des installations et des complexes chimiques, peut se définir ainsi :

Génie chimique (projet industriel chimique)	~	Procédés élémentaires (modifications chimiques)	+	Opérations élémentaires (modifications physiques)

Les exemples les plus typiques des procédés élémentaires employés dans l'industrie des PCIGV-S et ses activités connexes sont répertoriés dans le tableau 1.4.

Procédé élémentaire	**Produit de l'industrie des PCIGV-S (ou activité connexe)**
Combustion	Combustion du coke – décomposition thermique du calcaire dans la production de carbonate de sodium selon le procédé Solvay (brûlage de combustible, génération de vapeur et d'électricité ; voir également le BREF sur les grandes installations de combustion)
Oxydation	Dioxyde de titane – procédé au chlorure, oxyde de zinc, oxyde de plomb, perborate/percarbonate de sodium, silice synthétique amorphe (procédé thermique). Pour la production d'acide phosphorique à partir de phosphore élémentaire, voir le BREF sur les PCIGV-AAE.
Neutralisation	Sels de sodium, tripolyphosphate de sodium (traitement des eaux résiduaires dans les complexes industriels des PCIGV-S)
Formation de silicate	Silicate de sodium, silice précipitée
Électrolyse	Chlorate de sodium. Pour la soude caustique, voir le BREF sur le chlore-alcali.
Double décomposition	Carbonate de sodium, sels de sodium, de potassium et de magnésium (adoucisseurs d'eau dans les complexes industriels des PCIGV-S)
Calcination	Carbonate de sodium, dioxyde de titane (procédé au sulfate), tripolyphosphate de sodium
Réduction	Carbure de calcium, carbure de silicium, sels de sodium, dioxyde de titane (procédé au sulfate), oxyde de zinc
Halogénation	Dioxyde de titane (procédé au chlorure), chlorure d'aluminium

Hydratation et hydrolyse	Oxyde de magnésium, chaux éteinte, dioxyde de titane (procédé au sulfate)
Pyrolyse ou craquage	Noir de carbone

Tableau 1.4 : procédés élémentaires typiques de l'industrie des PCIGV-S
D'après [31, R. N. Shreve, 1945]

De même, les opérations élémentaires majeures très répandues dans l'industrie des PCIGV-S sont notamment [31, R.N. Shreve, 1945] :

Écoulement de fluide	Transfert de chaleur	Évaporation	Absorption de gaz
Adsorption	Distillation	Déshydratation	Mélange
Calibration	Sédimentation	Filtration	Tamisage
Cristallisation	Centrifugation	Comminution	Manipulation des matières.

Les quatre opérations élémentaires suivantes : comminution, sédimentation, filtration et déshydratation, couramment employées et caractéristiques de l'industrie des PCIGV-S, sont décrites à l'annexe 2 « Opérations élémentaires sélectionnées dans l'industrie des PCIGV-S » [13, EIPPCB, 2000].

1.4.2 Caractéristiques d'une usine de production de PCIGV-S classique

Une usine classique de fabrication de produits chimiques en grands volumes, solides et autres, se compose généralement de plusieurs sous-unités, comme l'illustre la figure 1.14. Voir également la section 1.4.3 ci-dessous. Ces sous-unités sont classiquement :

- une unité de production d'énergie qui produit de la vapeur et/ou, éventuellement, de l'électricité lorsque cela est techniquement réalisable et économiquement viable (l'énergie peur être récupérée, en partie, sous forme de chaleur dans la phase de synthèse) ;
- une unité destinée à l'approvisionnement en matières premières et de produits de départ, et à leur préparation ;
- une section composée du procédé de synthèse qui commence au niveau des produits de départ et se termine au niveau du produit brut ;
- le procédé de purification du produit brut pour obtenir le produit fini qui doit être conforme aux limites de spécification requises. Dans de nombreux procédés de production de PCIGV-S, cette étape se résume à la filtration, au lavage et à la déshydratation du produit brut. Il est à noter que cette étape est généralement reliée à une installation de production de SCI ;
- l'emballage, le stockage et le chargement du produit fini ;
- des mesures facultatives de gestion des déchets en fin de canalisation ;
- une infrastructure complète qui relie les différentes sous-unités pour :
    - l'alimentation en énergie, en eau, en gaz et en nourriture ;
    - la protection de l'environnement et l'évacuation des déchets ;
    - la santé et la sécurité.

La complexité des installations chimiques, où ont lieu des échanges de matières et d'énergie entre les unités et les sous-unités, montre qu'il n'existe pas d'approche universelle dans le choix d'un procédé ou d'une technique. Les conditions locales constituent un facteur clé dans le choix du procédé, qui est le meilleur compromis entre les facteurs stratégiques, techniques, économiques, sociaux, environnementaux et de sécurité.

1.4.3 Infrastructure d'un site de production de PCIGV-S

Comme l'illustre la figure 1.14, pratiquement tous les sites de production de PCIGV-S se composent d'une infrastructure complète où les unités de production sont liées entre elles. Bien que l'infrastructure ne soit pas directement impliquée dans le procédé de production, elle permet de fournir les services essentiels (utilités) pour garantir le bon fonctionnement et la sécurité du procédé, sans que

cela nuise à l'environnement. Les sections 1.4.3.1 à 1.4.3.6 décrivent brièvement ces équipements auxiliaires [13, EIPPCB, 2000].

1.4.3.1 Alimentation en énergie

Un grand nombre de procédés industriels de production de PCIGV-S nécessitent une grande quantité d'énergie. La source d'énergie dépend des besoins du procédé et de l'accessibilité locale à cette ressource. De nombreux exploitants sous-traitent l'alimentation en énergie ou utilisent les installations centrales qui existent sur de nombreux sites.

Les principales sources d'alimentation en énergie sont les fours de procédé, les chaudières à vapeur, les turbines produisant de l'électricité et l'échange de chaleur (avec un produit, un flux secondaire ou une matière première plus chaude).

Les fours de procédé sont la source principale de chaleur pour de nombreux procédés chimiques endothermiques. Ils sont généralement alimentés par un combustible gazeux ou liquide. La production de noir de carbone en est un exemple.

La vapeur est produite par des chaudières à vapeur ou dans des centrales à production combinée. L'énergie produite par les chaudières est distribuée dans une installation au moyen d'un agent de transfert de chaleur (généralement de la vapeur) en boucle de recirculation fermée.

Un grand complexe chimique dispose généralement de vapeur à plusieurs niveaux d'enthalpie (pression élevée, moyenne ou basse). La chaleur est amenée jusqu'au procédé soit directement (par exemple par injection de vapeur), soit indirectement au moyen d'un dispositif échangeur de chaleur (généralement de type multitubulaire). Le condensat dû à l'utilisation de la vapeur possède son propre système de collecte pour retourner jusqu'à la chaudière.

L'électricité est requise par les équipements tels que les pompes, les mélangeurs, les compresseurs et l'éclairage. Elle peut être produite *in situ* ou bien achetée. Toutefois, on constate une tendance dans l'industrie chimique à la production combinée d'électricité et de vapeur dans des centrales électrocalogènes. Celles-ci permettent de répondre à la fois aux besoins en vapeur et en électricité et leur rendement énergétique global est très élevé (>85 %). Elles réduisent également la dépendance aux alimentations en énergie extérieures et peuvent même fournir l'excédent d'électricité produit au réseau. Les centrales électrocalogènes conviennent particulièrement lorsque le rapport chaleur/électricité est au moins de 1:1 et que l'électricité est nécessaire pendant un minimum de 6 000 heures par an.

L'industrie des PCIGV-S, dont le temps d'exploitation est supérieur à 7 200 heures par an et peut même atteindre 8 500 heures par an (usines de production de carbonate de sodium), est un domaine parfaitement adapté aux centrales électrocalogènes. La tendance de l'industrie chimique à combiner la production de chaleur et d'électricité est parfaitement conforme à la nouvelle directive de l'Union européenne 2004/8/CE du 11 février 2004 visant à promouvoir la production combinée sur la base de la chaleur utile dans le marché intérieur de l'énergie [86, Conseil de l'Union européenne, 2004].

1.4.3.2 Refroidissement

En règle générale, les systèmes de refroidissement ne sont utilisés qu'en dernier ressort, après avoir minimisé les émissions de chaleur résiduaire et après avoir épuisé toutes les possibilités de réutilisation de la chaleur (par exemple, les flux d'alimentation froids peuvent être réchauffés au moyen de flux de produit chauds). Une telle utilisation de la chaleur permet de réaliser d'importantes économies d'énergie et de réduire les émissions associées (voir la section 8.8.3.1 sur la technologie de pincement).

Pour des raisons de sécurité et de contrôle des procédés, la dissipation de la chaleur des procédés exothermiques est capitale. Le refroidissement peut aussi être nécessaire pour créer les conditions adaptées à certaines étapes de procédé. Les systèmes de refroidissement se composent généralement

d'un échangeur de chaleur qui permet d'évacuer la chaleur du procédé, d'un agent de transfert de chaleur et d'un mécanisme de dissipation de la chaleur dans l'environnement.

Il existe de très nombreux systèmes de refroidissement. L'utilisation de ces technologies étant similaire dans toute l'industrie chimique, ils font l'objet d'un BREF horizontal particulier sur les systèmes de refroidissement industriel.

L'utilisation des systèmes de refroidissement dépend fortement des conditions particulières du site et chaque cas doit être évalué séparément, notamment en suivant les principes énoncés dans le BREF sur les systèmes de refroidissement industriel afin de définir les exigences relatives au refroidissement. Les principales considérations sont :

- la consommation en ressources (eau, air, énergie, substances chimiques) ;
- les émissions aqueuses (produits chimiques et chaleur) et atmosphériques, et la production de bruit, de panaches de vapeur et de déchets ;
- l'évaluation des risques et de la pollution due à certains événements (arrêts/démarrages) ou incidents particuliers.

1.4.3.3 Réfrigération

L'industrie a recours à la réfrigération lorsque des procédés nécessitent des températures inférieures à celles que l'on peut obtenir au moyen d'eaux de refroidissement. La réfrigération est généralement réalisée grâce à une installation centrale sur le site. Les chlorofluorocarbones (CFC) ou les substances intermédiaires telles que les hydrochlorofluorocarbones (HCFC) ne sont utilisés dans aucun des nouveaux systèmes de réfrigération et des plans de remplacement sont en place pour les installations où ils sont utilisés.

Le froid est distribué dans un complexe chimique au moyen de différents réfrigérant, soit de l'eau froide (pour des températures jusqu'à environ 10 ºC) ou des saumures de sel (jusqu'à -30 ºC). Les systèmes de réfrigération à base d'ammoniac sont aussi fréquemment employés (pour des températures jusqu'à -33 ºC). Des mesures sont prises pour minimiser les pertes de réfrigérant au niveau des pompes, des joints de tuyauterie, etc. Des systèmes de détection à distance des pertes fugitives (par exemple d'ammoniac gazeux) peuvent être utilisés.

1.4.3.4 Stockage et manipulation

Des émissions peuvent être produites lors du stockage des matières premières, des produits intermédiaires ou non, et des déchets pendant les opérations de routine, au démarrage ou à l'arrêt des installations, ou lors d'accidents industriels. Les substances peuvent être stockées sous forme de gaz, de liquides ou de solides dans des fûts, des réservoirs et des conteneurs en vrac intermédiaires. Le stockage peut se faire à l'air libre pour les produits et les matières premières chimiques inorganiques solides.

Certaines matières premières de PCIGV-S et certains minerais, produits intermédiaires et produits finis sont stockés dans des sacs ou en vrac sous un toit ou à l'air libre. Des émissions peuvent aussi se produire lors du transfert depuis et vers le système de stockage. De par la nature des matières stockées, certaines installations telles que, par exemple, les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlorure où du chlore toxique est manipulé, sont soumises aux dispositions de la directive SEVESO II [23, Conseil de l'Union européenne, 1996].

Cependant, les grands sites de production chimique présentent un risque moindre de déversement accidentel car ils permettent d'éviter le chargement de conteneurs de transfert (wagons ou camions-citernes, ou bateaux), et le transport et déchargement de ces conteneurs aux points de destination. Toutefois, dans les grands complexes chimiques, de grands volumes de matière sont manipulés, c'est pourquoi l'échelle de la production est une considération essentielle. En outre, ces sites nécessitent souvent le pompage de produits chimiques à travers de longs réseaux de canalisation, ce qui introduit le risque de fuites des canalisations éloignées.

En ce qui concerne le stockage en vrac, qui est le type de stockage le plus caractéristique de l'industrie des PCIGV-S, la plupart des techniques de prévention des émissions sont utilisées de façon similaire dans toute l'industrie chimique. Plutôt que de les décrire à chaque fois dans différents BREF, ces techniques font l'objet d'un BREF horizontal particulier intitulé « Émissions dues au stockage des matières dangereuses ou en vrac ». Ce BREF horizontal et le présent BREF doivent donc être lus conjointement.

1.4.3.5 Vide

L'utilisation du vide dépend de la quantité de gaz manipulé et du degré de refroidissement/condensation du système. Le vide peut être produit de différentes manières, par exemple au moyen d'éjecteurs à vapeur, de pompes à anneau liquide et de pompes à vide sèches.

1.4.3.6 Fluides à usage général

De nombreux gaz sont utilisés dans les installations afin de faciliter le fonctionnement des équipements ou de réaliser des activités particulières. Les installations peuvent disposer des systèmes de distribution pour de tels gaz comme l'azote, le dioxyde de carbone et l'air comprimé. Ces gaz sont en général inertes et souvent inoffensifs, mais peuvent être contaminés par des produits ou des déchets au cours de leur utilisation et doivent donc ensuite être traités.

L'air, le dioxyde de carbone et l'azote sont fréquemment utilisés pour purger les cuves et les équipements en atmosphère toxique ou inflammable. L'équipement d'une installation est généralement purgé en utilisant de l'air avant toute ouverture, et en utilisant de l'azote ou du dioxyde de carbone avant tout démarrage.

L'air comprimé est aussi utilisé à des fins de nettoyage, pour actionner les régulateurs pneumatiques utilisés pour le contrôle de l'installation et pour le fonctionnement des instruments.

Les complexes et installations de PCIGV-S possèdent de nombreux systèmes de réticulation pour différentes qualités d'eau (par exemple, eau potable, eau déminéralisée pour l'alimentation des chaudières, eau d'appoint des procédés, eaux d'incendie).

Voir également les BREF sur :

- les grandes installations de combustion (LCP) ;
- les systèmes de refroidissement industriel (CV) ;
- les émissions dues au stockage (ESB) ;
- les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique (CWW).

1.5 Meilleures techniques disponibles pour l'industrie des PCIGV-S

Les chapitres 2 à 7 présentent des données et des informations sur les procédés employés, sur la consommation et les niveaux d'émission actuels, sur les techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD et enfin les conclusions sur les meilleures techniques disponibles applicables aux procédés de production de PCIGV-S.

À la suite de l'examen détaillé des procédés de production des PCIGV-S aux chapitres 2 à 7, au niveau « majeur » ou au niveau « représentatif », se trouve la liste des meilleures techniques disponibles pour le management environnemental à la section 8.10.

Une liste des bonnes pratiques environnementales (BPE) portant sur l'utilisation des technologies, la conception des installations, la maintenance, l'exploitation, la protection de l'environnement et le déclassement dans l'industrie des PCIGV-S est donnée à l'annexe 3 (voir la section 11.3).

En toutes circonstances, la priorité doit être donnée au MTD associées aux procédés spécifiques aux PCIGV-S. Les MTD présentées dans les chapitres généraux ou dans d'autres BREF ne remplacent en aucun cas les MTD liées aux procédés présentées dans le présent document.

2 CARBONATE DE SODIUM

2.1 Généralités

2.1.1 Introduction

Le carbonate de sodium est une matière première essentielle dans les secteurs du verre, des détergents et des produits chimiques, et à ce titre il revêt une importance stratégique pour l'industrie manufacturière européenne et mondiale [8, CEFIC, 2004] (voir également les figures 1.15 et 1.16).

Pendant de nombreuses décennies, la demande en carbonate de sodium a augmenté à un taux moyen annuel de 2 % [13, EIPPCB, 2000]. Il existe deux qualités de fabrication du carbonate de sodium (soude calcinée) : le « carbonate de sodium léger » et le « carbonate de sodium dense ». Le carbonate de sodium dense est essentiellement utilisé dans l'industrie du verre et pour un transport économique sur de longues distances [13, EIPPCB, 2000].

Le carbonate de sodium est une marchandise disponible librement sur un marché mondial extrêmement concurrentiel à un prix qui reflète les coûts de fabrication plus la livraison. Sa grande échelle de fabrication, de l'ordre de 40 millions de tonnes par an dans le monde, la disponibilité locale des matières premières, le prix de l'énergie et l'incidence sur l'environnement de sa production sont les principaux moteurs des améliorations dans l'industrie de la soude à travers le monde.

Depuis les années 1940, on assiste à une augmentation de la production du carbonate de sodium à partir du trona, particulièrement aux États-Unis où la proportion de carbonate de sodium produit à partir de trona a continuellement augmenté, passant de 15 % en 1960 à 100 % en 1986. Aujourd'hui, 30 % de la production mondiale de carbonate de sodium se fait à partir de trona ou d'autres minéraux à base de sodium, 12 millions de tonnes étant produites chaque année en Amérique du Nord [13, EIPPCB, 2000], [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Depuis les années 1920, plusieurs gisements de minéraux contenant du carbonate ou du bicarbonate de sodium ont été découverts. On estime que le plus grand gisement, situé dans le bassin de la Green River du Wyoming aux États-Unis, peut potentiellement produire 47 000 millions de tonnes de carbonate de sodium, c'est-à-dire suffisamment pour satisfaire la demande américaine en carbonate de sodium pendant plusieurs décennies encore [105, Mineral Information Institute, 2004]. Toutefois, la pureté du minerai, l'emplacement des gisements et les conditions d'extraction ont limité le nombre d'exploitations mises en service [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Étant donné qu'il n'existe pas de gisements de trona en Europe, le carbonate de sodium y est presque exclusivement produit selon le procédé Solvay, à partir des matières premières naturelles (saumure de sel et calcaire) disponibles localement et présentant la pureté requise.

Le procédé Solvay a été mis au point au 19e siècle et les premières usines de production de carbonate de sodium en Europe datent de cette époque. Toutes les installations ont été modernisées et agrandies à plusieurs reprises afin d'intégrer les avancées technologiques, et leurs capacités ont été renforcées pour répondre à la demande du marché [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [76, Union of Inorganic Industry, 1977].

En Europe, la quasi totalité du carbonate de sodium est fabriquée selon le procédé Solvay, généralement dans des grandes unités de production hautement intégrées, avec une capacité annuelle par installation comprise entre 160 et 1 200 kt. Les coûts d'investissement élevés des équipements empêchent la construction de nouvelles installations de carbonate de sodium. Les installations les plus anciennes continuent d'être modernisées et aménagées pour faire face à l'augmentation de la demande et intégrer les innovations technologiques [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

La capacité européenne actuelle de carbonate de sodium est supérieure à 15 millions de tonnes par an, dont environ 7,7 millions de tonnes sont produites dans l'UE-25 [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Outre en Europe, le procédé Solvay domine également en Asie, suivi par d'autres procédés de fabrication du carbonate de sodium adaptés aux conditions régionales, par exemple la production de carbonate de sodium à partir de sel solide lorsqu'il n'y a pas de gisements de saumure, ou la production combinée de chlorure d'ammonium et de carbonate de sodium, le premier étant fréquemment utilisé en Asie comme engrais [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [91, Takuji Miyata, 1983].

Le tableau 2.1 montre les trois principales régions de production de carbonate de sodium avec le plus haut niveau de capacités installées et leurs différentes caractéristiques, et ayant un impact décisif sur le développement de l'industrie du carbonate de sodium dans le monde :

Région	**Procédés utilisés**	**Capacité approximative de carbonate de sodium**	**Principales matières premières**	**Estimation des besoins énergétiques**
Europe	Principalement le procédé Solvay	Plus de 15 millions de tonnes par an (UE-25 : près de 8 millions de tonnes par an)	Saumure de sel et calcaire	9,7 – 13,6 GJ/t (*)
Amérique du Nord	Procédé à base de minerai de sodium	Environ 12 millions de tonnes par an	Trona et nahcolite	6,1 – 7,7 GJ/t (**)
Asie	Principalement le procédé Solvay, mais également d'autres procédés, y compris le nouveau procédé Asahi (procédés de monoproduction et coproduction NA)	Environ 14 millions de tonnes par an, dont 10 millions selon le procédé Solvay et 4 millions selon les autres procédés	Saumure de sel et calcaire Sel solide et calcaire	Procédé Solvay 12,6 GJ/t (**) Nouveau procédé Asahi : procédé de monoproduction NA 8,9 GJ/t (**) (***)
(*) Somme des valeurs extrêmes fours à chaux + carbonate de sodium, conformément à [33, CEFIC-ESAPA, 2004]. (**) D'après [91, Takuji Miyata, 1983]. (***) Besoins énergétiques pour obtenir du sel solide à partir de la saumure non inclus (0,9 GJ/tonne).				

Tableau 2.1 : comparaison des principales régions de production du carbonate de sodium (données approximatives)
D'après [33, CEFIC-ESAPA, 2004] et [91, Takuji Miyata, 1983]

La production de carbonate de sodium selon le procédé Solvay se développe en Europe depuis plus de 140 ans. La longue expérience acquise par l'industrie européenne de production de carbonate de sodium en ce qui concerne la planification des investissements, la conception des procédés, la construction des installations, le démarrage, l'exploitation, l'optimisation, l'arrêt et le déclassement a permis d'incorporer ces importantes étapes du cycle de vie d'une installation à un système intégré d'actions, aboutissant ainsi à la minimisation des coûts de fabrication du carbonate de sodium, en insistant sur la fiabilité de l'exploitation, l'efficacité de l'utilisation des matières premières et de l'énergie, et sur la réduction de l'impact de l'industrie du carbonate de sodium sur l'environnement [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [79, BIPROKWAS, 1985-1995], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

Un facteur de temps d'exploitation élevé est une caractéristique singulière de la production de carbonate de sodium selon le procédé Solvay, prouvé dans l'industrie par la pratique. Ceci illustre la formidable stratégie intégrée à long terme suivie par les producteurs européens de carbonate de sodium en matière de développement, de conception et d'investissement dans les usines de production de carbonate de sodium, et les nombreuses années d'expérience de cette industrie en matière d'exploitation d'installation, de nettoyage des équipements et de planification des cycles

de maintenance des unités technologiques et des unités d'alimentation en énergie associées [53, EIPPCB, 2004].

L'un des problèmes majeurs pour que cette stratégie puisse fonctionner est le haut degré d'intégration de l'installation de carbonate de sodium et des centrales électriques/chaudières connexes sur le site, également dans le but d'utiliser des économies d'échelle tant au niveau de l'installation de fabrication du carbonate de sodium qu'au niveau de la centrale associée [53, EIPPCB, 2004].

Du fait de l'énorme volume de production impliqué, les installations nécessitent de grandes quantités de matières premières de base (calcaire et saumure de chlorure de sodium). Des quantités importantes d'énergie et d'eau de refroidissement, ainsi qu'une grande variété de matières premières secondaires, y compris l'ammoniac, sont également nécessaires. Une usine de production de carbonate de sodium moderne et de grande capacité se caractérise par de grands volumes de gaz et de liquides, un haut degré d'intégration, une interdépendance des unités de l'installation et un recyclage entre celles-ci [33, CEFICESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004].

La qualité des matières premières sélectionnées et la localisation géographique des usines de production influent directement sur la composition, le volume et le traitement des effluents.

Les principales incidences sur l'environnement du procédé Solvay sont les émissions atmosphériques et aqueuses liées à la calcination du calcaire, à la carbonatation de la saumure ammoniacale et, essentiellement, aux eaux résiduaires de l'étape de « distillation » du procédé [33, CEFICESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

Le rendement limité des matières du procédé Solvay est déterminé par la réaction globale de production de carbonate de sodium et de chlorure de calcium. La majorité du chlorure de calcium produit au cours du procédé doit être évacué, le marché mondial pour ce produit étant limité [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004] (voir la section 7.11).

Avec actuellement une production annuelle de carbonate de calcium dans l'UE-25 de plus de 7 millions de tonnes et une quantité d'eaux résiduaires de la distillation d'environ 10 m^3 par tonne de carbonate de sodium, un très grand volume d'eaux usées doit être évacué chaque année.

Dans certains endroits de l'UE-25, en raison de l'ancienneté de la production de carbonate de sodium, et du volume et de la composition des boues résultant de la distillation (chlorures inorganiques, carbonates, sulfates, alcali, ammoniac et solides en suspension, y compris les métaux lourds), le rejet de ces effluents posent de réels problèmes pour l'environnement s'il n'est pas géré correctement (pour plus d'informations sur les techniques de gestion des eaux usées, se reporter à la section 2.4.7) .

Les boues issues de la distillation sont directement déversées dans un milieu aquatique en vue de leur dispersion complète (principalement dans le cas des usines de production de carbonate de sodium de l'UE-25 situées en bord de mer) ou font d'abord l'objet d'une séparation liquide/solide dans des bassins (bassins de décantation) ou des séparateurs, puis le liquide épuré est ensuite déversé dans les eaux réceptrices. Les solides décantés au fond des bassins de décantation peuvent être utilisés pour la construction des bassins (principalement dans les cas des usines de production de l'UE-25 implantées dans les terres). Dans des circonstances exceptionnelles où le sol local est acide, celui-ci peut être amélioré par l'ajout de ces solides et, si les conditions du marché le permettent, il est possible d'utiliser les solides séparés après traitement comme engrais de chaux. Dans certaines conditions géologiques, les solides séparés peuvent être stockés dans des cavités salines extraites par dissolution, par le dépôt humide contrôlé des solides au moyen d'une saumure porteuse [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Allemagne, 2001].

Le déversement d'eaux usées dans un cours d'eau local à faible débit n'est généralement possible qu'après extraction des solides en suspension et correction éventuelle du pH, si les conditions locales l'exigent. Les solides sont ensuite rejetés dans des bassins de décantation, une pratique courante dans l'industrie du carbonate de sodium de l'UE-25, à condition que les mesures prescrites en matière de gestion des rejets d'effluents liquides soient adoptées et respectées afin

d'éviter que les nappes phréatiques soient polluées par les fuites de solutions de chlorure des bassins de décantation [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [40, CEFIC-ESAPA, 2003], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [45, UBA -Allemagne, 2001].

2.1.2 Généralités sur les types de production

2.1.2.1 Procédé Solvay

Le procédé Solvay utilise comme matières premières le sel (NaCl) et le calcaire ($CaCO_3$). L'ammoniac, également utilisé au cours du procédé, est régénéré et recyclé en quasi totalité. Le principal avantage de ce procédé est la disponibilité de matières premières relativement pures, suivant les conditions locales, que l'on peut trouver pratiquement partout dans le monde, ce qui permet d'exploiter des unités de production relativement proches du marché.

Le procédé Solvay permet de produire du « carbonate de sodium léger » d'une masse volumique d'environ 500 kg/m^3. Il est utilisé sous cette forme principalement dans le marché des détergents et pour la fabrication de certains produits intermédiaires. Le « carbonate de sodium léger » est transformé par recristallisation en monohydrate de carbonate, puis en « carbonate de sodium dense » après séchage (déshydratation). La masse volumique du carbonate de sodium dense est d'environ 1 000 kg/m^3. Il est principalement utilisé dans l'industrie du verre. Le carbonate de sodium dense peut également être produit par compactage.

Certains fabricants ont apporté de nombreuses modifications au procédé d'origine. Les principales modifications sont les suivantes:

- Le « double procédé » qui permet la coproduction de chlorure d'ammonium dans les installations de carbonate de sodium en quantités pratiquement égales ; le chlorure d'ammonium est utilisé comme engrais pour la culture du riz. Plusieurs installations dans le monde utilisent ce procédé. La plupart de ces installations sont situées en Chine.
- Le procédé « Akzo » ou « à chaux sèche » dans lequel de la chaux sèche est utilisée à la place du lait de chaux pour récupérer l'ammoniac.

2.1.2.2 Procédés à base de trona ou de nahcolite

Tous les procédés sont basés sur le traitement des minerais dont les impuretés (organiques ou inorganiques) doivent être enfouies ou stockées dans des bassins à résidus.

2.1.2.2.1 Trona

Les minerais de trona peuvent se trouver dans le sol (gisement de trona dans la Green River dans le Wyoming (États-Unis), en Mongolie intérieure, et dans la province du Henan, en Chine) ou dans des lacs asséchés (gisement de saumure de trona de Searles Lake en Californie, gisement de saumure de trona du lac de Magadi au Kenya, gisement de saumure de trona de Sua Pan au Botswana) ; voir également [82, UNIDO, 1988].

Le traitement du trona « sec » extrait des mines se compose des étapes suivantes :

- extraction mécanique par la méthode « des chambres et piliers » ou par la méthode de « longue taille » ;
- le trona étant un minerai de sesquicarbonate de sodium impur ($Na_2CO_3 \bullet NaHCO_3 \bullet 2H_2O$), il doit d'abord être calciné pour produire du carbonate de sodium contenant toutes les impuretés du minerai ;
- ensuite, dissolution du trona, puis décantation et filtration de la solution afin d'éliminer les impuretés (inorganiques et organiques) ;
- envoi de la liqueur purifiée dans des évaporateurs où les cristaux de monohydrate de carbonate de sodium précipitent ;
- concentration des boues de monohydrate par centrifugation avant séchage et transformation en carbonate de sodium dense.

Les gisements des lacs de trona et le trona extrait par dissolution sont traités de la manière suivante :

- dissolution du trona dans des puits ;
- carbonatation de la solution pour précipiter le bicarbonate de sodium ;
- filtration des boues ;
- calcination du bicarbonate pour obtenir du « carbonate de sodium léger » et recyclage du dioxyde de carbone à l'étape de carbonatation ;
- transformation du carbonate de sodium léger en carbonate de sodium dense selon la « méthode du monohydrate » ;
- appoint de dioxyde de carbone produit par enrichissement des effluents gazeux des brûleurs.

2.1.2.2.2 Nahcolite

Un gisement de nahcolite a été découvert à Piceance Creek au Colorado (États-Unis) et une installation industrielle de production de carbonate de sodium y a été construite à la fin de l'an 2000. C'est pourquoi peu d'informations pratiques sont disponibles pour ce procédé.

Le traitement de la nahcolite est le suivant :

- extraction par dissolution (dans des puits, avec injection de liqueur mère chaude renvoyée par les installations de surface) ;
- la nahcolite étant un minerai de bicarbonate de sodium impur (NaHCO3), elle doit être traitée ;
- décarbonatation de la solution chaude par chauffage ;
- envoi de la solution pour décantation et filtration ;
- envoi de la liqueur purifiée dans des évaporateurs où le monohydrate de sodium précipite ;
- concentration des boues par centrifugation et transformation par séchage des cristaux de monohydrate en carbonate de sodium ;
- renvoi de la liqueur mère pour l'extraction par dissolution.

2.1.2.3 Procédé à la syénite néphélinique

En Russie, essentiellement dans une installation située en Sibérie, un procédé utilisant un mélange de minerais et permettant la coproduction d'alumine, de ciment et de carbonate de sodium est toujours utilisé.

2.1.2.4 Carbonatation de la soude caustique

De petites quantités de carbonate de sodium sont fabriquées par carbonatation de la soude caustique. Cette technique produit une liqueur de soude traitée de façon semblable aux techniques décrites précédemment. De plus, lorsque cette soude caustique est produite par électrolyse à diaphragme, elle contient de grandes quantités de chlorure de sodium résiduel pouvant être utilisé conjointement à un procédé Solvay classique ou dans le procédé de purification de la saumure.

2.1.2.5 Carbonate de sodium comme produit dérivé de la production de caprolactame

Le carbonate de sodium est également fabriqué comme produit dérivé dans la production de caprolactame. Ce procédé est particulier à un seul site en Europe (la société BASF à Ludwigshafen, en Allemagne ; voir tableau 2.3).

Dans une installation prévue à cet effet, les effluents issus de la synthèse du caprolactame, chargés de sels de sodium organiques et de solutions d'acides carboxyliques de différents procédés, sont convertis en soude, en partie à l'état liquide et en partie à l'état de cendre, laquelle est convertie après dissolution, cristallisation et calcination en carbonate de sodium commercialisable [45, UBA - Allemagne, 2001].

2.1.3 Utilisations industrielles

Le carbonate de sodium est un produit chimique utilisé dans plusieurs branches de l'industrie (voir la figure 1.15).
Les principaux secteurs sont répertoriés ci-dessous.

Industrie du verre
Le carbonate de sodium est utilisé dans la fabrication de verre plat et de verre de conditionnement. En agissant comme modificateur de réseau ou fondant, il permet d'abaisser la température de fusion du sable et ainsi de réduire la consommation d'énergie.

Industrie des détergents
Le carbonate de sodium est utilisé dans un grand nombre de produits domestiques préparés (savons, poudres à récurer, poudres de trempage et de lavage avec différentes teneurs en carbonate de sodium) où il sert essentiellement d'adjuvant ou d'adoucisseur d'eau.

Industrie sidérurgique
Le carbonate de sodium est utilisé comme fondant, comme désulfurant, comme déphosphorant et comme dénitrifiant.

Industrie métallurgique non ferreuse
Le carbonate de sodium est utilisé pour : le traitement des minerais d'uranium, la calcination oxydante du minerai de chrome, le recyclage du plomb des batteries jetées, et le recyclage du zinc et de l'aluminium.

Industrie chimique
Le carbonate de sodium est utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques destinées à produire des composés organiques et inorganiques ayant de nombreuses applications. Les principaux composés sont répertoriés ci-dessous.

<u>Bicarbonate de sodium raffiné</u>, entre autres, utilisé dans :

- l'alimentation animale
- l'industrie du papier pour l'encollage du papier
- le moussage du plastique
- le traitement de l'eau
- le traitement du cuir
- le traitement des gaz de combustion, essentiellement dans les incinérateurs
- les produits détergents et de nettoyage
- les boues de forage pour améliorer la fluidité
- les poudres d'extincteur
- l'alimentation humaine et les utilisations domestiques : bicarbonate de soude, boissons gazeuses, dentifrices, etc.
- les applications pharmaceutiques : comprimés effervescents, hémodialyse

<u>Le sesquicarbonate de sodium</u>, utilisé dans les sels de bain et comme adoucisseur d'eau.

<u>Le carbonate de sodium chimiquement pur</u>, utilisé dans l'industrie pharmaceutique, les produits cosmétiques, l'industrie alimentaire et les produits de chimie fine.

<u>Le percarbonate de sodium</u>, utilisé comme agent de blanchiment pour différents textiles et comme constituant des poudres détergentes, ainsi que dans les produits cosmétiques.

<u>D'autres produits chimiques inorganiques</u>, tels que : les phosphates de sodium, les silicates de sodium, les sulfites de sodium et le bichromate de sodium. Certains de ces produits chimiques font partie de l'industrie des PCIGV-S et ont de nombreuses applications (voir chapitre 7).

Autres applications
Outres les utilisations dans les différents secteurs industriels mentionnés ci-dessus, le carbonate de sodium est aussi employé dans : la production de divers engrais chimiques, de bentonites de

sodium artificielles ou de bentonites activées, l'industrie des colorants organiques et inorganiques, l'industrie de l'émail, l'industrie du pétrole, l'industrie des graisses, des colles et des gélatines, etc.

2.1.4 Capacité de production dans le monde et en Europe

2.1.4.1 Dans le monde

Actuellement, la capacité nominale mondiale annuelle de carbonate de sodium est estimée à environ 42 millions de tonnes.
La répartition en fonction des procédés et des zones géographiques est donnée au tableau 2.2.

Capacité de production en millions de tonnes/an	**UE-25**	**Reste de l'Europe***	**Amérique du Nord**	**Amérique latine**	**Asie**	**Afrique**	**Océanie**	**Total**
Procédé Solvay	7,7	6,6		0,5	9,7	0,1	0,4	**25**
Procédé aux minéraux de Na			11,6		0,5	0,6		**12,7**
Autres	0,1	0,8			3,7			**4,6**
Total	**7,8**	**7,4**	**11,6**	**0,5**	**13,9**	**0,7**	**0,4**	**42,3**
*Reste de l'Europe : capacité de production de carbonate de calcium en Russie, Ukraine, Turquie, Roumanie, Bulgarie et Bosnie								

Tableau 2.2 : capacité mondiale de production de carbonate de sodium (année de référence : 2002)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.1.4.2 Union européenne

Seulement cinq producteurs utilisent le procédé Solvay dans l'Union européenne (EU-25) : Fabricant A, Fabricant C, Fabricant D, Fabricant E et Fabricant F, avec une capacité annuelle totale de 7 725 kt/an. Le fabricant K possède deux installations coproduisant du carbonate de sodium avec une capacité combinée annuelle de 65 kt.

Le fabricant A possède sept installations situées dans six pays différents : France, Allemagne, Italie, Espagne, Portugal et Autriche, avec une capacité annuelle totale de 4 200 kt. Le fabricant C possède trois installations dans deux pays : Royaume-Uni et Pays-Bas, avec une capacité annuelle totale de 1 375 kt. Le fabricant D possède une seule installation, en France, avec une capacité annuelle de 600 kt. Le fabricant E possède une seule installation, en Allemagne, avec une capacité annuelle de 450 kt. Le fabricant F exploite deux installations en Pologne, avec une capacité combinée de 1 100 kt.

La capacité européenne de production de carbonate de sodium et les fabricants sont donnés au tableau 2.3 (année de référence : 2002).

Fabricants	**Pays - site**	**Capacité (kt/an)**	**Démarrage de l'installation (*)**
Fabricant A	France – Dombasle	**700**	1874
	Allemagne – Rheinberg	**600**	1903
	Allemagne – Bernburg	**540**	1883
	Espagne – Torrelavega	**950**	1908
	Italie – Rosignano	**1 020**	1917
	Portugal – Povoa	**230**	1934
	Autriche – Ebensee	**160**	1885
Fabricant B	Bulgarie – Devnya	1 200	1954
Fabricant C	Royaume-Uni – Northwich (Winnington/Lostock)	**1 000**	1873

	Pays-Bas – Delfzijl	**375**	1958
Fabricant D	France – La Madeleine	**600**	1884
Fabricant E	Allemagne – Stassfurt	**450**	1886
Fabricant F	Pologne – Janikowo	**550**	1957
	Pologne – Inowroclaw	**550**	1879
Fabricant G	Turquie – Mersin	800	1975
Fabricant H	Roumanie – Govora	400	1960
Fabricant I	Roumanie – Ocna Mures	310	1894
Fabricant J	Bosnie – Herzégovine	260	1893
Fabricant K	Allemagne – Ludwigshafen	**65**	-
Total	**UE-25 + 4 pays**	**10 760**	**1873 – 1975**

(*) Toutes les installations ont été réaménagées à plusieurs reprises afin d'intégrer les avancées technologiques, et leurs capacités ont été renforcées pour répondre à la demande du marché.
Remarque 1 : Capacité de production de carbonate de sodium de l'UE-25 : 7 790 kt/an.
Remarque 2 : La capacité totale de production de carbonate de sodium de l'UE-25 + (Bulgarie, Roumanie, Turquie et Bosnie–Herzégovine) est estimée à 10 760 kt/an.
Remarque 3 : Contrairement au tableau 2.2, le tableau 2.3 n'inclut pas la capacité de production de carbonate de sodium de la Russie et de l'Ukraine.
Remarque 4 : L'usine de production de carbonate de sodium de Ludwigshafen utilise un procédé spécial associé à la production de caprolactame

Tableau 2.3 : capacité européenne de production de carbonate de sodium et fabricants (année de référence : 2002)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Les sites de production de l'Union européenne (UE-25) sont indiqués sur la carte de la figure 2.1 (année de référence : 2002). De même que pour le tableau 2.3, la carte de la figure 2.1 indique également les usines de production de carbonate de sodium dans quatre pays hors de l'UE-25 (Bulgarie 1, Roumanie 2, Turquie 1, Bosnie– Herzégovine 1).

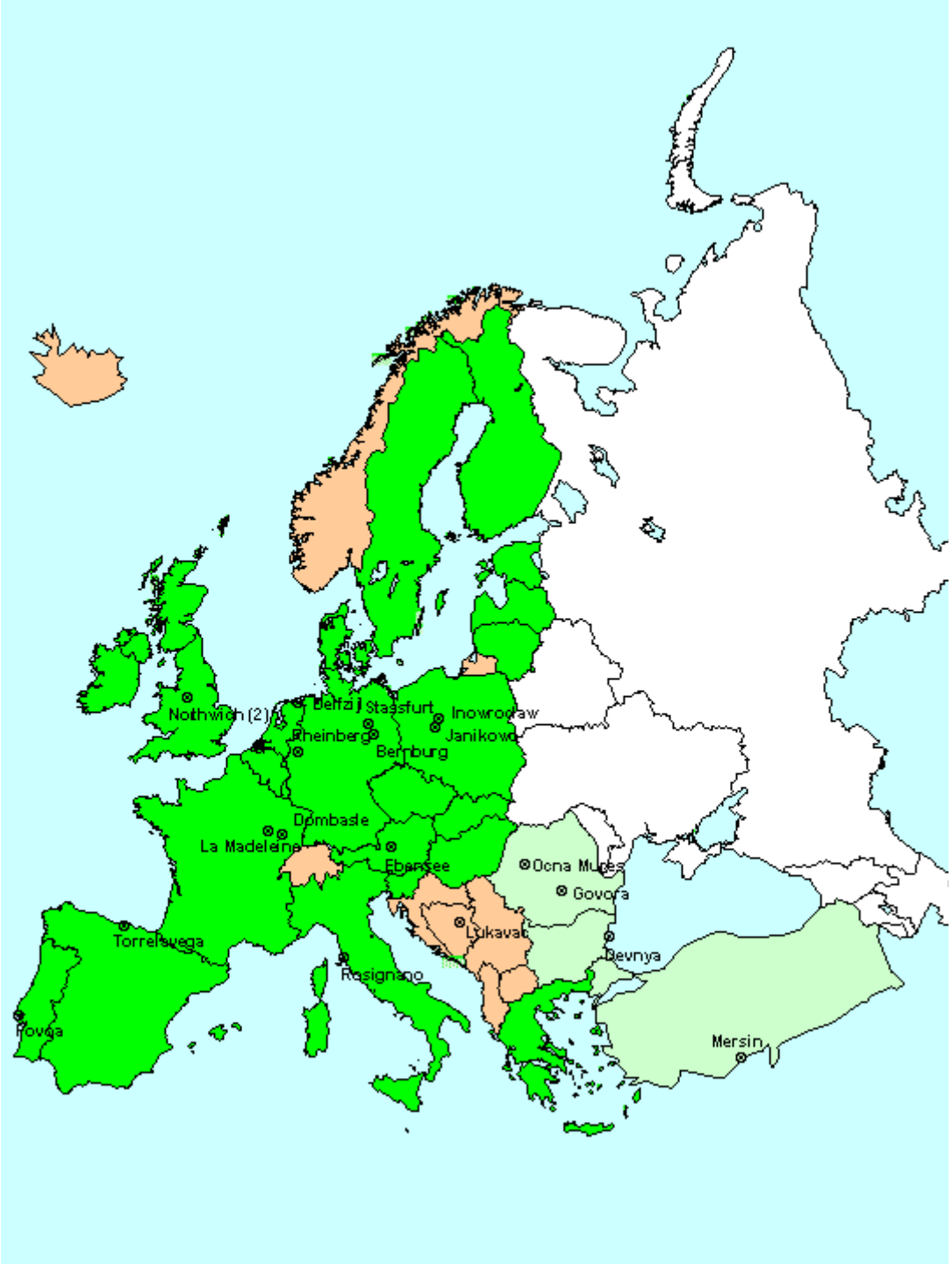


Figure 2.1 : répartition des usines de production de carbonate de sodium dans et en dehors de l'UE-25 (procédé Solvay, 2002)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.1.5 Aspects socio-économiques

2.1.5.1 Intégration sociale, emploi

Le nombre total de personnes directement employées par les fabricants européens (UE-25) est estimé à 8 500 personnes (soit environ 900 t par employé par an). Ces chiffres dépendent des limites d'exploitation et diffèrent d'un site à l'autre. De plus, un certain nombre de sous-traitants travaillent dans les installations à des activités telles que l'ensachage, le chargement, le transport, l'ingénierie, la construction et la maintenance. Le besoin en personnel de ces activités peut être estimé à 14 000 personnes, ce qui porte le nombre total d'emplois directs et indirects dans la production du carbonate de sodium et ses dérivés à environ 22 500 dans l'Union européenne.

2.1.5.2 Intensité du capital dans l'industrie européenne de la production du carbonate de sodium

L'estimation de l'investissement de capital nécessaire à la construction d'une nouvelle usine de production de carbonate de sodium dans l'Union européenne est très élevée : environ 600 euros/t de capacité annuelle (à l'exclusion des coûts relatifs aux installations de production de vapeur et d'électricité). La situation économique actuelle dans l'Union européenne ne justifie pas la construction de nouvelles installations et depuis de nombreuses années les fabricants aménagent et modernisent progressivement les installations existantes (voir les sections 1.1.4.3 et 2.1.1).

2.1.5.3 État économique général

Depuis la fin des années 1980, l'ouverture progressive des frontières, la réduction des barrières commerciales et les coûts du transport ont créé des conditions très compétitives pour le secteur du carbonate de sodium. Aujourd'hui, le marché du carbonate de sodium peut être considéré comme une marchandise mondiale prédominante.

L'industrie européenne du carbonate de sodium a grandement souffert de ces changements. Au cours des dix dernières années, six installations ont fermé : trois en Allemagne, une en France, une en Belgique et une en Autriche (fermée en 2005).

Des efforts constants ont été entrepris dans cette industrie pour améliorer sa compétitivité afin de résister aux importations bon marché de l'Europe de l'Est et des États-Unis. Dans ces régions, l'industrie du carbonate de sodium a été pendant de nombreuses années, et dans plusieurs cas l'est encore, avantagée par le faible coût de l'énergie, que ce soit du gaz naturel ou de l'électricité.

De plus, la production aux États-Unis d'une tonne de carbonate de sodium à partir du trona consomme moins d'énergie que le procédé Solvay [91, Takuji Miyata, 1983], [82, UNIDO, 1988]. Cet avantage en matière de coût est toutefois limité par des frais de transports plus élevés dus aux coûts d'exportation depuis les États-Unis vers l'Europe.

Par ailleurs, les coûts de main-d'œuvre totaux dans l'Union européenne sont, en général, bien plus élevés qu'aux États-Unis et en Europe de l'Est [9, CEFIC, 2004].

2.1.5.4 Taxes environnementales

Le secteur du carbonate de sodium est particulièrement touché par les taxes environnementales lorsque celles-ci sont fonction de la surface occupée, de la consommation d'eau, de l'alimentation/production d'énergie et des émissions. Dans certains pays de l'UE, le montant total des taxes, en incluant les taxes locales, l'énergie, l'extraction, le logement, la formation et la taxe foncière (dont seulement une partie est liée à l'environnement) peut atteindre 6,4 euros/t de carbonate de calcium.

2.1.5.5 Coûts de fabrication et d'exploitation

Les chiffres exacts des coûts de production sont confidentiels. Une estimation fournie par des consultants est donnée au tableau 2.4.

Élément	Coût (EUR/t de carbonate de sodium)
Matières premières	25
Énergie	40
Main-d'œuvre	35
Maintenance	20
Total (coûts directs)	**120**

Tableau 2.4 : coûts de fabrication du carbonate de sodium
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Ces données doivent être prises avec précaution, les coûts d'exploitation variant en fonction de nombreux facteurs, notamment l'emplacement de l'installation, la propriété des matières premières, les sources d'énergie, etc.

2.2 Procédés et techniques appliqués

2.2.1 Procédé Solvay

2.2.1.1 Principales réactions chimiques

Le procédé Solvay de fabrication de carbonate de sodium peut se résumer par l'équation théorique générale impliquant deux composants principaux : le chlorure de sodium et le carbonate de calcium.

$2\ NaCl + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO3 + CaCl_2$ (équation théorique générale)

Dans la pratique, cette réaction directe est impossible et d'autres substances et de nombreuses étapes différentes sont nécessaires à l'obtention du produit fini : le carbonate de sodium.

Les premières réactions sont réalisées dans une solution saline (saumure). Tout d'abord, l'ammoniac est absorbé (1), puis la saumure ammoniacale réagit avec du dioxyde de carbone pour former successivement les composés intermédiaires suivants : la carbonate d'ammonium (2) puis le bicarbonate d'ammonium (3). En poursuivant l'injection de dioxyde de carbone et en refroidissant la solution, on permet la précipitation du bicarbonate de sodium et la formation du chlorure d'ammonium (4). Les réactions chimiques des différentes étapes du procédé sont données ci-dessous :

$NaCl + H_2O + NH_3 \leftrightarrow NaCl + NH_4OH$ (1)
$2\ NH_4OH + CO_2 \leftrightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O$ (2)
$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 2\ NH_4HCO_3$ (3)
$2\ NH_4HCO_3 + 2\ NaCl \leftrightarrow 2\ NaHCO_3 \downarrow + 2\ NH_4Cl$ (4)

Les cristaux de bicarbonate de sodium sont séparés de la liqueur mère par filtration, puis le bicarbonate de sodium est décomposé thermiquement en carbonate de sodium, en eau et en dioxyde de carbone (5).

$2\ NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \uparrow + CO_2 \uparrow$ (5)

Le CO_2 est récupéré à l'étape de carbonatation (voir les équations 2 et 3 ci-dessus). Le cycle de récupération du CO_2 est illustré à la figure 2.2 ci-dessous.

La liqueur mère est traitée afin de récupérer l'ammoniac. Le filtrat de chlorure d'ammonium (4) réagit avec un alcali, généralement du lait de chaux (6), suivi d'un stripping à la vapeur pour récupérer l'ammoniac gazeux libre.

$$2\ NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2\ NH_3\uparrow + 2\ H_2O \qquad (6)$$

Le NH_3 est recyclé à l'étape d'absorption (voir l'équation 1 ci-dessus). Le cycle de récupération de l'ammoniac est illustré à la figure 2.2.

La calcination du calcaire produit du dioxyde de carbone et de l'hydroxyde de calcium (7). Cette étape est suivie de l'hydratation de l'oxyde de calcium (8).

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow \qquad (7)$$
$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad (8)$$

Avant d'être injectée dans le procédé, la saumure (NaCl) doit être traitée afin d'en éliminer les impuretés, à savoir le calcium et le magnésium. Si ces composés n'étaient pas éliminés, ils réagiraient avec l'alcali et le dioxyde de carbone pour produire des sels insolubles qui contribueraient à la formation de tartre à l'intérieur des équipements. Les équations suivantes résument les réactions de purification de la saumure :

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow \qquad (9)$$
$$Mg^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow \qquad (10)$$

Le carbonate de sodium formé (équation 5) est appelé « carbonate de sodium léger » à cause de sa masse volumique d'environ 0,5 t/m^3.

Par la suite, une opération de densification permet de pratiquement doubler cette valeur, soit par cristallisation en monohydrate de sodium (équation 11) puis déshydratation (équation 12) soit, parfois, par compactage du carbonate de sodium léger. Le produit fini est du « carbonate de sodium dense ».

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3.H_2O \qquad (11)$$
$$Na_2CO_3.H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O\uparrow \qquad (12)$$

2.2.1.2 Étapes du procédé

Le procédé Solvay est décrit dans de nombreux documents de référence, notamment : [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [13, EIPPCB, 2000], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978]. Les réactions chimiques décrites à la section 2.2.1.1 sont réalisées industriellement dans les différentes étapes du procédé (zones de l'installation) comme l'illustre la figure 2.2.

GO1	SG1
Vent or recovery for bicarbonate production	Circuit d'aération ou récupération pour la production de bicarbonate
Washing of the gas	Lavage du gaz
LIMESTONE	**CALCAIRE**
Screening of the limestone	Tamisage du calcaire
Fines	Fines de calcaire
SO1	SS1
CARBON (COKE,…)	**CARBONE (COKE,…)**
RAW BRINE	**SAUMURE BRUTE**
Reagents	Réactifs
Calcination lime kilns	Fours pour la calcination de la chaux
Unburnt limestone	Calcaire insuffisamment calciné
Lime	Chaux
Brine purification	Purification de la saumure
NH3 make up	**Appoint de NH3**
Wastewater with salt impurities (CaCO3, Mg(OH)2…)	Eaux résiduaires contenant les impuretés de sel (CaCO3, Mg(OH)2…)
LO1	SL1

LO3	SL3
GO4	SG4
Water vapor	Vapeur d'eau
Slaking of the lime	Extinction de la chaux
Water	**Eau**
NH3 absorption	Absorption de NH3
Gas washing with purified brine	Lavage du gaz avec de la saumure purifiée
GO2	SG2
Fines containing inert material	Fines de calcaire contenant des matières inertes.
SO2	SS2
Lime milk	Lait de chaux
NH3 CO2	NH3 CO2
Ammonia recovery cycle	***Cycle de récupération de l'ammoniac***
Carbonation of ammoniated brine	Carbonatation de la saumure ammoniacale
GI2	EG2
Water	**Eau**
LO4	SL4
Energy	**Énergie**
Cooling	Refroidissement
Gas compression	Compression du gaz
Steam	**Vapeur**
Recovery of ammonia	Récupération de l'ammoniac
Air	**Air**
Filtration	Filtration
CO2 recovery cycle	***Cycle de récupération du CO_2***
Wastewater	Eaux résiduaires
LO2	SL2
LI2	EL2
Treatment of the wastewater	Traitement des eaux résiduaires
GI3	EG3
Calcination of crude bicarbonate	Calcination du bicarbonate brut
Gas cooling and washing with purified brine	Refroidissement et lavage du gaz avec de la saumure purifiée
Energy	**Énergie**
Gas washing with purified brine	Lavage du gaz avec de la saumure purifiée
Storage of light soda ash	Stockage du carbonate de sodium léger
Dedusting	Dépoussiérage
GO6	SG6
LIGHT SODA ASH	**CARBONATE DE SODIUM LÉGER**
GO3	SG3
Vacuum pumps	Pompes à vide
Monohydratation of the light soda ash	Monohydratation du carbonate de sodium léger
Water	**Eau**
Water vapor	Vapeur d'eau
GO5	SG5
GI5	EG5
Drying of the monohydrate	Déshydratation du monohydrate
Energy	**Énergie**
Dedusting	Dépoussiérage
GO7	SG7
DENSE SODA ASH	**CARBONATE DE SODIUM DENSE**
LEGEND	LÉGENDE
Process	Procédé
Optional operation	Opérations facultatives
Washer condenser	Condenseur-laveur
Washing and cooling	Lavage et refroidissement
Solid	Solide
Liquid liquids	Effluents liquides

Gaseous streams	Effluents gazeux
Raw materials,	**Matières premières,**
end products	**produits finis**
CO2 gas	gaz CO2
LO3 bis	SL3 bis
Storage of dense ash soda	Stockage du carbonate de sodium dense
GI, GO LI, LO SI, SO = Gaseous, Liquid, Solid streams Inlets/Outlets	EG, SG EL, SL ES, SS = Entrées/Sorties de gaz, de liquides, de solides

Figure 2.2 : diagramme du procédé de fabrication du carbonate de sodium selon le procédé Solvay
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Les noms courants des zones de l'installation où les principales étapes du procédé ont lieu sont donnés au tableau 2.5.

Zone	**Opération**
Purification de la saumure	Préparation de la saumure (9) (10) (*)
Fours et extincteur (dissolveur) à chaux	Calcination du calcaire et fabrication de lait de chaux (7) (8)
Absorption	Absorption de l'ammoniac (1)
Colonnes (tours de carbonatation)	Précipitation du $NaHCO_3$ (2) (3) (4)
Filtration	Séparation des cristaux de $NaHCO_3$ de la liqueur mère
Calcination	Décomposition du $NaHCO_3$ en Na_2CO_3 (5)
Distillation	Récupération de l'ammoniac (6)
Densification	Production de carbonate de sodium dense (11) (12)
(*) Les chiffres entre parenthèses correspondent aux équations données à la section 2.2.1.1	

Tableau 2.5 : zones de l'installation/opérations relatives à la fabrication de carbonate de sodium selon le procédé Solvay
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.2.1.2.1 Purification de la saumure

Les impuretés telles que le calcium et le magnésium doivent être éliminées de la saumure. Cette opération est réalisée à l'étape de purification de la saumure. Les ions magnésium Mg^{2+} précipitent sous forme d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ insoluble par addition d'un réactif alcalin. Le réactif le plus couramment utilisé est le lait de chaux étant donné qu'il est déjà produit en grande quantité pour la récupération de l'ammoniac ; une autre possibilité est l'utilisation de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les ions calcium Ca^{2+} précipitent sous forme de carbonate de calcium $CaCO_3$ insoluble en réagissant avec le carbonate de sodium. Selon le procédé de purification employé et la teneur en sulfate et en magnésium, une certaine quantité de calcium peut précipiter sous forme de gypse ($CaSO_4.2H_2O$).

L'addition de ces deux réactifs est contrôlée de manière à obtenir l'excès de réactif nécessaire à une purification correcte. Un temps de réaction suffisant pour la suspension de $CaCO_3$ et $Mg(OH)_2$ assure une cristallisation correcte des deux composés. La séparation du $Mg(OH)_2$ et du $CaCO_3$ de la saumure purifiée est ensuite réalisée dans un décanteur ou un décanteur à saumure. Le décanteur doit être purgé régulièrement (flux SL1, figure 2.2). Cette vidange peut être traitée de la même manière que les eaux résiduaires de la distillation (voir section 2.3.10) ou renvoyée vers les puits ou les cavités salines après traitement (voir section 2.3.10.2.2).

2.2.1.2.2 Fours à chaux et production du lait de chaux

En théorie, dans le procédé de fabrication de carbonate de sodium, le bilan de CO_2 est stœchiométriquement équilibré. Cependant, un excès de CO_2 est nécessaire afin de compenser l'absorption incomplète du CO_2 dans la phase de carbonatation et dans les différents laveurs (flux SG2 et SG3), et les pertes de CO_2 dans le traitement de la liqueur mère dans la zone de distillation (EL2). Ces excès de CO_2 est produit par combustion de coke (en général), qui fournit l'énergie

utilisée pour la décomposition du calcaire et constitue une source supplémentaire de CO_2. La combustion du calcaire (forme naturelle du $CaCO_3$) est réalisée à une température comprise entre 950 et 1 100 °C.

Les conditions de fonctionnement d'un four à chaux adaptées à la production de carbonate de sodium sont profondément différentes de celles de la production de chaux, à cause de la nécessité de produire un gaz avec une teneur maximale en dioxyde de carbone qui sera utilisé au cours d'étapes ultérieures du procédé. Ceci est au détriment de la pureté de la chaux produite qui sera inférieure à celle nécessaire dans l'industrie de la chaux (voir le BREF sur les industries du ciment et de la chaux). Pour améliorer la granulométrie du calcaire chargé dans le four à chaux, un tamisage est parfois réalisé avant le chargement du four (flux SS1, figure 2.2).

En raison des quantités de calcaire à brûler et de la concentration nécessaire en CO_2 dans les installations de production de carbonate de sodium, l'énergie est généralement fournie au moyen de combustibles solides à haute teneur en carbone, tels que le coke, le charbon ou la lignite. L'utilisation de combustibles gazeux conduirait à une concentration en CO_2 dans le gaz produit trop faible, ce qui rendrait par la suite impossible son utilisation sans unité de concentration supplémentaire.

La chaux brute calcinée produite par les fours à chaux contient environ 75 à 90 % de CaO. Bien que dans la variante « Akzo » du procédé Solvay (voir section 2.1.2.1) de la « chaux sèche » soit utilisée, ce qui présente certains avantages, l'utilisation directe de chaux brute calcinée sous forme solide est rare étant donné la difficulté de contrôler le taux d'alimentation approprié d'une matière dont la concentration en composé actif, le CaO, n'est pas constante. L'hydratation du CaO pour obtenir du lait de chaux permet de mieux contrôler l'ajout d'alcali au cours de l'étape de récupération de l'ammoniac.

L'hydratation de la chaux brute est réalisée dans des extincteurs (dissolveurs) où la chaux brute et le flux d'eau sont contrôlés afin de garantir la plus grande constance possible de la teneur en alcali du lait de chaux produit.

Cette réaction est très exothermique. Une partie de la chaleur produite provoque la vaporisation d'une fraction de l'eau qui est rejetée via le circuit d'aération des extincteurs (SG4). Au cours de l'hydratation, de fines matières inertes contenues dans le calcaire (sulfates, silice, argile, composés de silico-alumine, calcaire insuffisamment calciné et autres) se retrouvent, pour l'essentiel, dans le lait de chaux. Les particules les plus volumineuses sont séparées par tamisage, puis lavées et recyclées ou rejetées hors du procédé (flux SS2, figure 2.2). Le calcaire insuffisamment calciné est recyclé.

2.2.1.2.3 Absorption de l'ammoniac

L'ammoniac est récupéré par recyclage du gaz en sortie de l'unité de distillation dans l'étape d'absorption où il est absorbé dans la saumure purifiée. Ce flux contient principalement du NH_3 récupéré et une certaine quantité de CO_2. Cette opération chimique est réalisée dans un équipement permettant un contact gaz/liquide étroit. L'absorption de l'ammoniac étant une réaction exothermique, le refroidissement du liquide est nécessaire durant l'opération afin d'en garantir l'efficacité. La solution de sortie, avec une concentration en ammoniac contrôlée, est appelée « saumure ammoniacale ». Le gaz non absorbé (flux EG2) est envoyé vers un laveur dans lequel il entre en contact avec de la saumure purifiée pour enlever toute trace d'ammoniac avant qu'il soit recyclé ou rejeté dans l'atmosphère (flux SG2).

2.2.1.2.4 Précipitation du bicarbonate de sodium

La saumure ammoniacale est progressivement enrichie en CO_2 (carbonée) grâce au dioxyde de carbone recyclé de la calcination du bicarbonate de sodium et au dioxyde de carbone provenant des fours à chaux. Pour garantir une absorption de CO_2 et une précipitation du bicarbonate de sodium correctes, la saumure ammoniacale est refroidie avec de l'eau. Les cristaux en suspension en sortie des colonnes ou des carbonateurs sont envoyés vers des filtres. L'effluent gazeux en sortie des tours de carbonatation est acheminé jusqu'à un laveur final où il entre en contact avec de la saumure purifiée afin d'absorber les éventuelles traces de NH_3 présentes dans le gaz, avant d'être

rejeté dans l'atmosphère (flux SG2). Éventuellement, des laveurs combinés ou autonomes avec l'effluent gazeux du système d'absorption à vide peuvent être utilisés.

2.2.1.2.5 Séparation du bicarbonate de sodium de la liqueur mère

La séparation des cristaux de bicarbonate de sodium de la liqueur mère est réalisée par centrifugation ou au moyen de filtres à vide. Après lavage du gâteau afin d'éliminer la liqueur mère, celui-ci est envoyé à l'étape de calcination. La phase liquide de la « liqueur mère » est envoyée dans la zone de distillation pour récupérer l'ammoniac. Lorsque des filtres sont utilisés, de l'air est aspiré à travers le gâteau au moyen de pompes à vide. Ensuite, ce gaz, contenant de l'ammoniac et du CO_2 (flux EG3) est nettoyé dans un laveur alimenté avec de la saumure purifiée avant d'être rejeté dans l'atmosphère (flux SG3).

Le bicarbonate de sodium « brut » produit par le procédé de carbonatation est la « sortie » principale du procédé Solvay. Le bicarbonate ainsi produit alimente la phase de carbonatation (section 2.2.1.2.6) au cours de laquelle il est converti en carbonate de sodium solide, qui est le produit fini.

Dans certains cas, une petite fraction de ce bicarbonate « brut » qui, bien que composé essentiellement de bicarbonate de sodium, contient un mélange de différents sels (bicarbonate d'ammonium, carbonate de sodium et chlorure de sodium), peut être extraite du cycle du procédé Solvay afin d'être séchée sous forme de bicarbonate « brut » non purifié, par un simple procédé de séchage. Ce produit brut trouve des applications dans certains points de vente. Toutefois, les gaz de séchage produits par ce simple procédé étant traités conjointement aux gaz du procédé Solvay et les techniques courantes de réduction de la pollution étant appliquées, ce procédé n'est pas plus détaillé. Le bicarbonate « brut » ne doit pas être confondu avec le bicarbonate de sodium raffiné, qui est un produit purifié fabriqué selon le procédé décrit à la section 2.3.6.2.

2.2.1.2.6 Calcination du bicarbonate de sodium

Le gâteau de bicarbonate de sodium est chauffé à une température comprise entre 160 et 230 °C pour permettre la calcination en une phase solide composée du « carbonate de sodium léger », et une phase gazeuse contenant du CO_2, du NH_3 et du H_2O.

Cette phase gazeuse est refroidie pour condenser l'eau qu'elle contient. Le condensat ainsi formé est envoyé dans la zone de distillation afin de récupérer le NH_3, soit directement, soit via une eau de lavage filtrante. Après nettoyage, le gaz (à teneur élevée en CO_2) est comprimé et renvoyé aux colonnes de carbonatation (voir le cycle de récupération du CO_2 à la figure 2.2).

En général, l'énergie nécessaire à la calcination du bicarbonate de sodium est fournie par la vapeur qui condense dans un échangeur de vapeur tubulaire, lequel tourne dans le bicarbonate de sodium en vrac. La méthode qui consiste à chauffer de façon externe au moyen d'un gaz ou de la combustion de mazout un tambour rotatif contenant du bicarbonate de sodium se rencontre parfois dans l'industrie du carbonate de sodium.

2.2.1.2.7 Récupération de l'ammoniac

L'un des principaux avantages du procédé Solvay est le rendement élevé de la boucle de recyclage de l'ammoniac illustré à la figure 2.2. Cette boucle fait circuler environ 500 à 550 kg de NH_3/t de carbonate de sodium avec une perte d'ammoniac inférieure à 0,5 % de ce volume. Le but de cet important procédé de « distillation » est de récupérer l'ammoniac des liqueurs mères contenant du chlorure d'ammonium provenant des filtres/centrifugeuses de bicarbonate.

Après préchauffage grâce aux gaz de sortie du distillateur et renforcé par l'injection de vapeur au bas de la colonne de stripping du NH_3, la liqueur mère rejette pratiquement tout le CO_2 qu'elle contient. L'ajout d'alcali, généralement sous la forme de lait de chaux, a pour effet de décomposer le NH_4Cl en $CaCl_2$ et NH_3, lequel est extrait de la solution par injection de vapeur à basse pression au bas de la colonne de distillation. La solution en sortie contient du chlorure de calcium ainsi que tous les résidus solides. Le rendement de la récupération d'ammoniac est contrôlé en fonction de la concentration minimale en ammoniac requise dans le liquide rejeté. Plus la valeur requise est

basse, plus la quantité de vapeur de stripping est importante, et donc plus la consommation d'énergie globale est élevée (effets inter-milieux) et plus le coût de la récupération d'ammoniac est important. En fonction des considérations locales, il est possible de trouver une valeur optimale. Ce contrôle ne peut être appliqué que jusqu'à un niveau de concentration d'ammoniac théorique minimal.

Après refroidissement et condensation de la vapeur, la phase gazeuse contenant le CO_2 et le NH_3 récupérés est renvoyée pour réutilisation dans la zone d'absorption. La phase liquide sortant de l'unité de distillation contient : le chlorure de sodium inaltéré (la réaction (4) donnée à la section 2.2.1.1 n'est pas complète à cause des limitations thermodynamiques et cinétiques), le chlorure de calcium provenant d'une réaction avec le NH_4Cl, des matières solides provenant principalement du calcaire d'origine, et enfin une petite quantité de chaux conservée en excès et qui peut garantir une décomposition totale du NH_4Cl. Ce liquide, appelé « liquide DS » ou « purge de distillation » (flux EL2, figure 2.2), est traité de différentes manières en fonction du site et des procédés utilisés. Le liquide clair dérivé du « liquide DS » peut être utilisé par la suite pour la production de chlorure de calcium. Diverses qualités sont produites afin de répondre aux besoins du marché, notamment des solutions concentrées de $CaCl_2$ et des solides anhydres ou hydratés.

2.2.1.3 Stockage et manipulation des produits

Le carbonate de sodium doit être stocké dans un endroit sec pour éviter toute hydratation, formation de croûte ou durcissement. Des mesures de précaution doivent être prises afin d'empêcher la contamination par d'autres produits stockés à proximité et le rejet de poussières de carbonate de sodium pendant la manipulation (voir le BREF sur les émissions dues au stockage).

La plupart du temps, le carbonate de sodium est stocké dans des silos en béton ou métalliques de grande capacité. Du fait de la capacité quotidienne élevée des grandes installations de production (1 000 t/jour ou plus), le volume de stockage total disponible est généralement inférieur à une semaine de production.

La manipulation en vrac du carbonate de sodium dense est simple et se fait généralement au moyen de convoyeurs à courroie. Les mesures de précaution nécessaires doivent être prises afin d'éviter les émissions de poussière et de les contrôler. Les méthodes de manutention sont choisies de sorte à minimiser la comminution des particules du produit.

2.2.2 Matières premières

Du fait du tonnage élevé de la production de carbonate de sodium et de son faible coût d'exploitation, les installations ont historiquement été implantées à proximité des gisements des matières premières importantes (calcaire, mines de sel, eau) afin de réduire le coût du transport.

Il est important de souligner que le choix des matières premières est une décision d'une importance stratégique fondamentale, la qualité des matières premières ayant une incidence directe sur les quantités de déchets produits (voir en particulier les sections 2.2.2.1, 2.2.2.2, 2.2.2.3, 2.2.4.1, 2.3.4.1, 2.4.7 et 2.4.7.1 ci-dessous).

L'un des problèmes majeurs, lié à la qualité des matières premières utilisées pour la production de carbonate de sodium, est la charge en métaux lourds dans les solides évacués avec les eaux résiduaires de l'unité de distillation (voir en particulier la section 2.2.4.1.1 ci-dessous).

Il est cependant à noter que le choix des matières premières est fonction d'un certain nombre de facteurs essentiels, parmi lesquels la teneur en métaux lourds n'est qu'un des aspects à prendre en compte. Les métaux lourds étant généralement présents à des degrés divers dans les principales matières premières utilisées (calcaire et saumure), les fabricants n'ont qu'un champ d'action limité pour réduire la quantité de métaux lourds des usines de production de carbonate de sodium.

2.2.2.1 Saumure

Le chlorure de sodium (c'est-à-dire le sel ordinaire) est extrait par dissolution des mines formées au cours de certaines périodes géologiques (ères mésozoïque et cénozoïque) par l'évaporation de l'eau de mer. Dans le procédé Solvay, le chlorure de sodium réagit dans une phase liquide. Celle-ci est appelée saumure et contient autant de chlorure de sodium que possible (environ 300 g de NaCl/l) ; elle est pratiquement saturée. Cette saumure contient également des impuretés, principalement du magnésium, du calcium et du sulfate (voir la section 2.2.1.2.1). Dans plusieurs cas, la liqueur mère provenant du procédé de production de sel peut aussi être utilisée comme matière première afin de remplacer en partie la saumure lorsque la composition de la liqueur convient au procédé de production du carbonate de sodium.

Les critères fondamentaux du choix de la saumure brute sont notamment [108, CEFIC-ESAPA, 2005] :

- une pureté maximale du sel, pour éviter des coûts de purification excessifs ;
- une épaisseur suffisante du gisement, afin que l'exploitation soit viable, techniquement et économiquement.

La saumure brute et la saumure purifiée peuvent être stockées dans des réservoirs ouverts fabriqués en acier doux ou en polymère, ou dans des réservoirs ouverts.

2.2.2.1.1 Composition typique de la saumure

La composition typique de la saumure brute et de la saumure purifiée est donnée au tableau 2.6.

Composition (g/l)	Saumure brute	Saumure purifiée
Na^+	120 – 125	115 – 125
Cl^-	186 – 192	180 – 190
SO_4^{2-}	2,4 – 10	2,6 – 8,5
Ca^{2+}	0,8 – 1,7	0 – 0,2
Mg^{2+}	0 – 1,5	0 – 0,1
CO_3^{2-}		0,4 – 0,9
OH^-		0 – 0,3

Tableau 2.6 : saumure brute et saumure purifiée (composition typique)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Il est à noter que la saumure brute contient également des métaux lourds. Cependant, leur présence est relativement faible et représente environ 6 % de la quantité totale de métaux lourds d'une usine de production de carbonate de sodium (voir la section 2.2.4.1.1 ci-dessous). De plus, la teneur en métaux lourds dans la saumure brute varie en fonction du temps.

2.2.2.2 Calcaire

Les gisements de calcaire proviennent du calcaire des squelettes et des coquilles du biote, ainsi que de la précipitation chimique et biochimique qui a eu lieu dans la mer durant les ères mésozoïque et paléozoïque.

Une teneur élevée en $CaCO_3$ dans le calcaire est un paramètre important qui permet d'éviter les problèmes relatifs à la calcination de celui-ci et d'améliorer l'efficacité de la production. Le coût du transport de la fraction inerte du calcaire entre le gisement et l'usine de production de carbonate de sodium s'en trouvé également minimisé.

Un calcaire riche en $CaCO_3$ (voir la section 2.2.4.1 pour les autres propriétés notables du calcaire) permet non seulement de réduire la quantité de matières solides dans l'effluent de l'unité de distillation, pour les installations de carbonate de sodium avec décanteur, mais également de réduire le volume de solides à traiter.

La granulométrie du calcaire extrait des gisements est généralement comprise entre 40 et 200 mm. Plus elle est homogène, plus le fonctionnement du four à chaux sera efficace, mais plus la quantité de produits dérivés fin du calcaire produits au niveau du gisement sera importante.

Les critères de base pour sélectionner de la source de calcaire adéquate sont répertoriés ci-dessous, dans l'ordre qu'il convient de suivre pour procéder à cette sélection [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005], [39, S. Leszczynski et al, 1978] :

- qualité chimique, notamment :
  - pureté du calcaire, c'est-à-dire sa teneur en $CaCO_3$ (%) ;
  - impuretés, principalement la teneur en $MgCO_3$ (%) ;
- propriétés physiques, notamment :
  - granulométrie du calcaire servant à alimenter les fours à chaux aussi homogène que possible ;
  - dureté du calcaire suffisante pour supporter les opérations de manutention entre le gisement de calcaire et l'usine de production du carbonate de sodium, et pour résister à la compression dans les fours à chaux à cuve verticale ;
  - faible porosité (pour limiter la rétention d'eau dans le calcaire) ;
  - propriétés de combustion du calcaire suffisantes pour sa calcination dans le four à chaux à cuve verticale, permettant ainsi un rendement élevé de production de chaux réactive ;
- site du gisement de calcaire ;
- possibilité d'un transport économique ;
- teneur en métaux lourds des gisements de calcaire naturels.

C'est pourquoi, lors du choix de la source de calcaire appropriée, il convient d'établir le jeu de paramètres adapté à chaque site particulier. Il est important de souligner que les gisements de calcaire sont généralement choisis en amont de la construction d'une usine de production de carbonate de sodium et qu'ils sont exploités pendant toute la durée de vie de l'usine, avec des perspectives limitées de changement majeur d'approvisionnement.

Dans certaines conditions locales, il est possible de passer d'un gisement de calcaire à un autre (épuisement d'un gisement, couches de calcaire de qualité inférieure nécessitant une exploitation sélective), mais généralement, le choix du gisement de calcaire est une décision d'importance stratégique lors de la conception, de la construction et de l'exploitation d'une usine de production de carbonate de sodium (voir section 2.4.7.1).

Du fait de la granulométrie et de la faible sensibilité à la dérive qui en découle, le stockage du calcaire ne nécessite pas de précautions particulières autres que celles généralement adoptées, c'est-à-dire un stockage à ciel ouvert.

2.2.2.2.1 Composition typique du calcaire

La qualité du calcaire est un paramètre fondamental pour la production de carbonate de sodium, étant donné qu'elle a un impact direct sur la quantité de solides entraînés avec les eaux résiduaires de l'unité de distillation.

Il n'existe pas de composition typique pour le calcaire dans les 14 usines de production de carbonate de sodium de l'UE-25 et la teneur en $CaCO_3$ du calcaire varie entre 84 et 99 % [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]. Toutefois, plus la teneur en $CaCO_3$ du calcaire est élevée, moins il contient d'impuretés, surtout de métaux lourds, et plus l'incidence de la production de carbonate de sodium sur l'environnement est réduite.

Les récentes analyses effectuées dans les carrières de calcaire européennes [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005] ont permis d'obtenir des données sur la composition moyenne de certains calcaires utilisés pour la production de carbonate de sodium dans l'UE-25. Celles-ci sont données au tableau 2.7 (voir également la section 2.4.7.1 sur le choix de la qualité du calcaire, de la saumure et du coke).

Carrières	**unité**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
$CaCO_3$	**%**	**99,0**	**98,4**	**99,2**	**97,6**	**95,0**	**89,1**	**97,8**	**84,8**	**96,2**
$MgCO_3$	%	0,44	1,03	0,54	1,41	1,41	0,89	1,19	4,44	1,47
SiO_2	%	0,15	0,35	0,54	0,56	0,97	0,12	0,11	4,68	0,56

SO_3	%	0,04		0,01	0,15	0,14	0,18	0,15	0,45	0,01
Al_2O3 + Fe_2O_3	%	0,10	0,17	0,10	0,10	0,44	0,10	0,12	2,21	0,57
Métaux lourds										
As	ppm	0,32	0,3	0,67	0,3	1,4	<1,3	0,48	<0,02	1
Cd	ppm	0,41	0,34	0,57	0,3	0,2	<0,15	0,12	<0,002	0,4
Cr	ppm	3,21	5,81	6,18	2,7	0,7	<3,8	1,4	<0,09	1,5
Cu	ppm	0,94	3,02	1,4	0,4	0,7	<0,6	1,25	<0,002	1,5
Hg	ppm	0,001	0,001	0,001	0,010	0,015	<0,025	0,220	<0,015	0,020
Ni	ppm	1,04	1,36	2,53	0,9	1,2	<3	0,89	<0,02	2,1
Pb	ppm	10,21	0,85	1,7	1,3	14,1	<3,1	45,1	<0,02	1,8
Zn	ppm	42,43	3,28	14,1	3,4	14,7	<1,4	9,2	<0,14	7,9

Tableau 2.7 : composition de certains calcaires utilisés dans la production de carbonate de sodium dans l'UE-25
[107, CEFIC-ESAPA, 2005]

Dans l'exemple du tableau 2.10 (voir la section 2.2.4.1.1 ci-dessous), il est à noter que le calcaire contient environ 73 % de la quantité totale de métaux lourds d'une usine de production de carbonate de sodium. Les métaux lourds sont naturellement abondants dans le calcaire et leur présence remonte au dépôt géologique du calcaire et à la fin de la phase de minéralisation le long des lignes de failles dans la formation du calcaire. Les métaux lourds présents sont différents suivant la source de calcaire.

2.2.2.3 Carbone pour la combustion du calcaire dans les fours à chaux

Le coke, et dans de rares cas le charbon, est utilisé pour la combustion du calcaire dans les fours à chaux utilisés dans la production de carbonate de sodium, à cause de la nécessité d'obtenir la concentration en CO_2 la plus élevée possible. Les autres types de combustibles, gaz naturel ou mazout, conduiraient à une concentration en CO_2 dans l'effluent gazeux du four trop faible. Ce point est particulièrement important car l'effluent gazeux du four est utilisé ultérieurement dans le procédé pour sa teneur en CO_2. Une concentration élevée en CO_2 dans l'effluent gazeux du four permet de réduire la taille de l'équipement et d'empêcher les pertes d'ammoniac.

La granulométrie du combustible solide doit être appropriée afin que la répartition des particules de calcaire dans le four soit homogène. Les critères de base du choix de la qualité du coke requise pour la combustion du calcaire dans les fours à chaux sont notamment [108, CEFIC-ESAPA, 2005] : la taille, la dureté, la teneur en carbone élevée et la réactivité.

Le coke est stocké à ciel ouvert (voir le BREF sur les émissions dues au stockage).

2.2.2.3.1 Composition typique du coke

Les compositions typiques du coke utilisé dans les fours à chaux sont données dans le tableau 2.8.

Éléments	**Coke**
H_2O (kg/t)	40 – 70
Composés volatils (kg/t)	0 – 30
Carbone fixe (kg/t)	800 – 890
Cendres (kg/t)	60 – 110
Capacité calorifique nette (GJ/t)	26,6 – 29,6

Tableau 2.8 : coke pour fours à chaux (composition typique)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Dans l'exemple du tableau 2.10 (voir la section 2.2.4.1.1 ci-dessous), il est à noter que le coke contient environ 21 % de la quantité totale de métaux lourds d'une usine de production de carbonate de sodium. Toutefois, la teneur en métaux lourds du coke est la plus élevée, avec en moyenne 95 mg/kg de coke sec (voir la section 2.2.4.1.1 ci-dessous [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

2.2.2.4 Ammoniac

2.2.2.4.1 Caractéristiques de l'ammoniac

Le procédé Solvay nécessite une alimentation en ammoniac pour compenser les pertes inhérentes au procédé. Cette alimentation en ammoniac se fait soit sous la forme d'une solution aqueuse d'ammoniac (10 à 35 %), soit par injection directe d'ammoniac gazeux anhydre dans la saumure purifiée, soit par une solution aqueuse de bisulfure d'ammonium. L'ajout d'ammoniac dans le procédé Solvay peut également être réalisé au moyen d'une liqueur ammoniacale provenant des centrales au gaz de coke.

2.2.2.4.2 Stockage de l'ammoniac

La solution aqueuse d'ammoniac est stockée dans des réservoirs en acier. Des précautions particulières doivent être prises pendant la maintenance des équipements, car le mélange d'air et de NH_3 est explosif si exposé à une source de chaleur ou une flamme (16 – 26 % de NH_3 dans l'air).

Le stockage du NH_3 nécessite de prendre des mesures préventives particulières supplémentaires pour des raisons de sécurité.

2.2.2.5 Additifs divers

Outre les principales matières premières, un certain nombre de matières premières diverses peuvent être ajoutées au procédé en raison de leurs propriétés physiques. Ce peut être par exemple : des composés pour faciliter l'absorption du gaz, des composés pour empêcher le dépôt de tartre, des inhibiteurs de corrosion et des adjuvants de décantation.

2.2.3 Principaux flux de sortie

Les principaux flux quittant le procédé sous forme solide, liquide ou gazeuse sont répertoriés dans le tableau 2.9, à rapprocher du diagramme de la figure 2.2. Les détails sur la composition et les techniques de traitement possibles de ces flux sont donnés à la section 2.3.

Flux	Description
SL1	Eaux résiduaires de la purification de la saumure
EL2 (SL2)	Eaux résiduaires de la distillation (après traitement facultatif)
SL3 et SL3bis	Eaux résiduaires du lavage/refroidissement de l'effluent gazeux des fours à chaux
SL4	Eaux du refroidissement des gaz comprimés
SG1	Gaz du circuit d'aération des fours à chaux, non utilisé pour la carbonatation
SG2	Gaz du circuit d'aération du lavage des colonnes, non utilisé pour la carbonatation
SG3	Air de la filtration du bicarbonate, après lavage
SG4	Effluent gazeux de l'extinction de la chaux
SG5	Vapeur d'eau de la densification (déshydratation du monohydrate)
SG6	Air du dépoussiérage du carbonate de sodium léger
SG7	Air du dépoussiérage du carbonate de sodium dense
SS1	Solides du tamisage du calcaire en amont du four
SS2	Solides du tamisage du lait de chaux

Tableau 2.9 : principaux flux de sortie du procédé de production de carbonate de sodium [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.2.4 Possibilités d'optimisation et d'amélioration du procédé

Les possibilités d'amélioration du procédé sont essentiellement liées à l'augmentation du rendement, à la réduction de la consommation d'énergie et de matières premières, et à la réduction des incidences sur l'environnement.

2.2.4.1 Pureté des matières premières

La pureté des matières premières influe directement sur la consommation du procédé et sur les quantités de déchets (résidus) produits. Un calcaire dont la teneur en $CaCO_3$ est élevée produira du lait de chaux avec une teneur en matières inertes relativement faible, d'où une quantité de solides moindre en sortie des unités de distillation et donc un traitement ultérieur moindre. La teneur en $CaCO_3$ dans le calcaire est comprise entre 84 et 99 %. Cette variation induit un rapport de 1 à 16 dans la fraction du calcaire qui ne peut être convertie.

De même, un calcaire friable produit une grande quantité de particules fines à éliminer en amont des fours. Plus la roche est solide, plus la quantité de particules fines produites est limitée. La quantité de particules fines varie de 2,5 à 25 % du calcaire alimentant les fours. Ces propriétés sont inhérentes au calcaire disponible à proximité (choix limité) et ne changent dont pas. Le sel utilisé sous forme de saumure contient plus ou moins d'impuretés selon la composition de la mine de sel. La quantité d'impuretés précipitées dépend donc directement de la source.

Les usines de production de carbonate de sodium sont généralement implantées à proximité des gisements de calcaire et de mines de sel afin de réduire le coût du transport. L'utilisation de sel ou de calcaire provenant d'autres gisements n'est généralement pas viable économiquement, à moins que, dans des conditions locales particulières, un gisement situé dans les environs avec un niveau de pureté des matières premières plus important puisse être choisi.

2.2.4.1.1 Métaux lourds contenus dans les matières premières utilisées pour la production de carbonate de sodium

Les travaux d'analyse et de recherche [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005] ont permis d'estimer la charge de métaux lourds contenus dans les matières premières utilisées dans les usines de production de carbonate de sodium de l'UE-25. Cette estimation est donnée dans le tableau 2.10.

MÉTAUX LOURDS (ML) EN ENTRÉE D'UNE USINE DE PRODUCTION DE CARBONATE DE SODIUM **Valeurs typiques** (3)										
	Unités	**As**	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**Total**
Calcaire										
Teneur en ML	mg/kg sec	0,49	0,31	2,93	1,50	0,02	1,71	6,58	10,08	23,63
Consommation de calcaire	t/t carbonate de sodium	1,33 (4)								
Métaux lourds	g/t carbonate de sodium	**0,65**	**0,41**	**3,88**	**1,99**	**0,03**	**2,27**	**8,72**	**13,35**	**31,31**
	% du total									**73**
Combustible										
Teneur en ML	mg/kg sec	2,29	0,30	19,99	18,78	0,17	19,76	10,35	23,65	95,29
Consommation de combustible	kg/t carbonate de sodium	94,4								
Métaux lourds	g/t carbonate de sodium	**0,22**	**0,03**	**1,89**	**1,77**	**0,02**	**1,86**	**0,98**	**2,23**	**8,99**
	% du total									**21**
Saumure brute										
Teneur en ML	mg/l	0,044	0,009	0,032	0,017	0,000	0,023	0,133	0,254	0,51
Consommation de saumure	m^3/t carbonate de sodium	5								
Métaux lourds	g/t carbonate de sodium	**0,22**	**0,04**	**0,16**	**0,08**	**0,00**	**0,12**	**0,66**	**1,27**	**2,56**
	% du total									**6**
Alimentation totale en ML	g/t carbonate de sodium	**1,1**	**0,5**	**5,9**	**3,8**	**0,1**	**4,3**	**10,4**	**16,9**	**42,9**

	(ou ppm)									
	% du total									**100**
Si la quantité totale de ML quitte l'usine de production de carbonate de sodium dans les effluents liquides de la récupération de NH_3, la charge sera :										
	Unités	**As**	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**Total**
Concentration en ML [(1)]	mg/l	0,11	0,05	0,59	0,38	0,01	0,43	1,04	1,69	4,29
	mg/kg	0,10	0,04	0,54	0,35	0,00	0,39	0,94	1,53	**3,90**
Charges de ML, une installation [(2)]	kg/an	544	239	2 964	1 921	25	2 125	5 182	8 429	**21 429**
[(1)] Pour un volume de purge de la récupération de NH_3 de 10 m^3/t carbonate de sodium [(2)] Pour une usine de production de carbonate de sodium de taille moyenne d'une capacité de 500 kt de carbonate de sodium par an [(3)] Les chiffres indiqués sont le résultat d'une collecte de données provisoire et ne doivent donc pas être considérés comme représentatifs de toutes les données moyennes annuelles de toutes les installations. [(4)] Consommation de calcaire : calcaire chargé dans le four à chaux après tamisage des particules fines (voir la figure 2.2, SS1).										

Tableau 2.10 : métaux lourds contenus dans les matières premières des usines de production de carbonate de sodium de l'UE-25
[107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005]

Les principales caractéristiques de la répartition des métaux lourds dans les matières premières utilisées pour la fabrication du carbonate de sodium sont résumées ci-dessous :

- sur la quantité totale de métaux lourds entrant dans une usine de production de carbonate de sodium, environ :
  - 73 % proviennent du calcaire ;
  - 21 % proviennent du combustible utilisé pour la combustion du calcaire ;
  - 6 % proviennent de la saumure de sel ;
- chaque matière première a sa propre composition en métaux lourds ;
- les principales matières contribuant à la présence de métaux lourds sont le calcaire suivi du combustible utilisé pour la combustion du calcaire (dont la concentration en métaux lourds est la plus élevée) ; la contribution de la saumure brute est relativement limitée ;
- la charge totale des métaux lourds analysés entrant dans les usines européennes de production de carbonate de sodium représente une quantité approximative de 43 grammes par tonne de carbonate de sodium (ou ppm).

Il convient de souligner que ces données sont basées sur plusieurs moyennes calculées à partir de données plus détaillées sur les concentrations de métaux lourds dans le calcaire, la saumure et le coke. Bien que ces données soient représentatives de l'industrie européenne du carbonate de sodium, elles ne représentent la situation d'aucune usine en particulier.

Comme les données ci-dessus le suggèrent, la quantité de métaux lourds entrant dans une usine de production de carbonate de sodium classique de taille moyenne d'une capacité de 500 kt/an, et par conséquent la charge de métaux lourds des eaux résiduaires de l'unité de distillation de cette usine, est d'environ 21,5 tonnes par an, alors que la charge globale de métaux lourds rejetés par les usines européennes de production de carbonate de sodium (14 installations réparties dans l'UE-25 ; voir la figure 2.1) est d'environ 330 tonnes par an.

2.2.4.2 Consommation de matières premières

La consommation de calcaire, de sel et de coke peut être réduite grâce à une connaissance précise du procédé, et donc de la conception des équipements. En outre, l'utilisation d'une technologie

avancée de contrôle de procédé permettra de s'approcher au plus près de l'équilibre théorique des réactions chimiques et donc de minimiser l'excès de réactifs (voir la section 2.3.1 ci-dessous).

2.2.4.3 Énergie

Il existe plusieurs possibilités pour réduire la consommation d'énergie, dans les limites imposées par les technologies et les considérations économiques. Ces mesures doivent avant tout être mises en œuvre au cours des phases de conception afin d'intégrer la production combinée d'électricité et de chaleur, l'utilisation efficace de l'énergie et des systèmes d'échange de chaleur appropriés pour récupérer l'énergie. Au sein de l'installation elle-même, la réduction des pertes énergétiques est assurée en optimisant le transfert d'énergie entre les flux de procédé à différents niveaux thermiques grâce à des échangeurs de chaleur et des ballons de flashing pour les fluides chauds. Une bonne connaissance du procédé, avec l'aide d'une technologie de contrôle avancée, permettra de réduire la consommation d'énergie.

2.3 Niveaux de consommation et d'émissions actuels

Le tableau 2.11 donne une indication des principaux niveaux d'entrée et de sortie du procédé Solvay. Ils sont décrits aux sections 2.3.1 à 2.3.11. Les informations relatives aux coproduits principaux éventuels du procédé de production de carbonate de sodium sont données à la section 2.3.6.

ENTRÉE [5]	
Matière première principale	**kg/t de carbonate de sodium**
Calcaire	1 050 – 1 600 (en entrée du four à chaux) 1 090 – 1 820 (en entrée de l'installation)
Saumure brute	NaCl (1 530 – 1 800) + eau (4 500 – 5 200)
Appoint de NH_3	0,8 – 2,1[8]
Eau	**m^3/t de carbonate de sodium (dense)**
Procédé [1]	2,5 – 3,6
Refroidissement	50 – 100
Énergie	**GJ/t de carbonate de sodium (dense)**
Combustibles (four à chaux)	2,2 – 2,8
Combustibles (carbonate de sodium)[2], électricité incluse	7,5 – 10,8, 0,18 – 0,47 (50 – 130 kWh/t carbonate de sodium)
SORTIE [5]	
Émissions gazeuses	**kg/t de carbonate de sodium**
CO_2	200 – 400
CO	4 – 20
NH_3[6]	<1,5[8]
Poussières [7]	<0,2
Émissions liquides (sortie de l'unité de distillation) [3]	**kg/t de carbonate de sodium**
Cl^-	850 – 1 100
Ca^{2+}	340 – 400
Na^+	160 – 220
SO_4^{2-}	1 – 11
NH_4^+	0,3 – 2[8]
Solides en suspension	90 – 700
Émissions solides [4]	**kg/t de carbonate de sodium**
Fines de calcaire	30 – 300
Sables non recyclés dans l'extincteur à chaux	10 – 120

[1] voir la section 2.3.2.2
[3] voir la section 2.3.4.1
[4] voir la section 2.3.5
[6] voir la section 2.3.3.5
[7] voir la section 2.3.3.1
[2] y compris l'énergie électrique et les combustibles primaires (gaz, charbon, mazout) pour les besoins du procédé (énergie mécanique et thermique) et sans les combustibles des fours à chaux.

L'énergie requise pour la densification du carbonate de sodium léger en carbonate de sodium dense est d'environ 0,9 GJ/t de carbonate de sodium [39, S. Leszczynski et al, 1978]. (8) la valeur supérieure indiquée pour l'alimentation en NH_3 d'appoint peut être inférieure à la somme des valeurs limites supérieures des sorties des émissions liquides et gazeuses de NH_3, les valeurs d'émissions extrêmes ne s'additionnant généralement pas. (5) Les chiffres donnés dans ce tableau ne sont que des indications des plages de moyennes annuelles calculées par diverses techniques de mesures ou d'estimation.

Tableau 2.11 : principaux niveaux d'entrée/sortie du procédé de production du carbonate de sodium
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Les données du tableau 2.11 sont tirées d'installations utilisant des techniques de réduction des émissions intégrées aux procédés et en fin de canalisation. Les informations concernant ces techniques et leurs effets sur la réduction des émissions sont donnés à la section 2.4. Les émissions liquides correspondent à la sortie de la phase de distillation, avant tout autre traitement. Les différentes méthodes de traitement sont décrites à la section 2.3.10.

Il est à noter que les niveaux de consommation et d'émission correspondant à l'extraction et au transport de la saumure et du calcaire, ainsi que la production d'électricité et les systèmes de refroidissement ne sont pas inclus dans le tableau 2.11 et sortent du champ d'application du présent document (voir les BREF sur les industries du ciment et de la chaux, la gestion des résidus et des stériles des activités minières, les grandes installations de combustion et les systèmes de refroidissement industriel).

2.3.1 Matières premières

Les principales entrées du procédé et la qualité des matières premières sont discutées à la section 2.2.2. Le tableau 2.11, quant à lui, précise l'utilisation spécifique des matières premières.

Les chiffres du tableau 2.12 correspondent à une usine de production de carbonate de sodium de taille moyenne d'une capacité annuelle de 500 kt et sont donnés à titre d'exemple pour mieux évaluer l'échelle de la consommation de matières premières et le volume des effluents liquides rejetés par la production du carbonate de sodium :

Description	**Unité**	**Facteurs de rejets des effluents, de consommation et de production** (*)	**Production, consommation et rejets d'effluents annuels**	**Production, consommation et rejets d'effluents journaliers**
Exemple de capacité (installation de taille moyenne)	t	1,00	500 000 t/an	1 400 t/jour
Utilisation du calcaire (à l'entrée de l'installation) (**)	t/t carbonate de sodium	1,40	700 000 t/an	2 000 t/jour
Utilisation de sel (NaCl dans la saumure brute)	t/t carbonate de sodium	1,66	830 000 t/an	2 300 t/jour
Volume des effluents liquides (moyenne approximative)	m^3/t carbonate de sodium	10	5 000 000 m^3/an	14 000 m^3/jour
Solides en suspension (solides inertes/inaltérés)	kg/m^3 d'effluent	24	120 000 t/an	340 t/jour
(*) Les facteurs donnés ici ne sont que des exemples et ne doivent pas être considérés comme représentatifs des données moyennes annuelles de toutes les installations.				

(**) Utilisation de calcaire avant tamisage de celui-ci, particules fines comprises (voir la figure 2.2, flux SS1).

Tableau 2.12 : consommation de matières premières et rejet d'effluents d'une usine de production de carbonate de sodium d'une capacité annuelle de 500 kt [108, CEFIC-ESAPA, 2005]

Comme le montre le tableau 2.12, les installations de production de carbonate de sodium nécessitent de grandes quantités de matières premières et cette échelle de production peut conduire à un niveau global d'émission apparemment significatif, même pour une seule installation, si l'on considère seulement la quantité annuelle en kilogrammes [108, CEFIC-ESAPA, 2005]. Ces importants volumes de matières premières utilisées et les niveaux d'émission sont typiques de l'industrie des produits chimiques en grands volumes.

2.3.2 Utilités

2.3.2.1 Vapeur

La vapeur est une énergie importante pour la fabrication du carbonate de sodium selon le procédé Solvay, tant pour son utilisation mécanique (pour le fonctionnement de nombreuses machines, notamment les turbogénérateurs, les compresseurs, les machines à vide, etc.) que comme transporteur d'énergie thermique pour la décomposition, la distillation et le séchage.

La vapeur doit donc être disponible à différentes températures et différentes pressions afin de répondre aux besoins du procédé et de maximiser le rendement énergétique de celui-ci. La vapeur est généralement produite en surpression (SP : 100 – 150 bars) ou à haute pression à 60 – 80 bars. La pression de la vapeur est réduite par dissipation de l'énergie mécanique jusqu'à 10 – 40 bars (PI : pression intermédiaire) puis jusqu'à basse pression (BP <5 bars). La vapeur PI est généralement utilisée pour la décomposition thermique et la déshydratation liées à la conversion du bicarbonate de sodium en carbonate de sodium léger, ainsi que pour la décomposition du monohydrate de carbonate de sodium et la déshydratation pour produire le carbonate de sodium dense. La vapeur BP est essentiellement utilisée pour la distillation de l'ammoniac.

La consommation de vapeur est de l'ordre de :

- pour la récupération de l'ammoniac (selon le procédé employé) : 1 300 à 2 400 kg/t de carbonate de sodium ;
- pour la décomposition du bicarbonate de sodium : 1 100 à 1 300 kg/t de carbonate de sodium ;
- pour la déshydratation du monohydrate (pour obtenir le carbonate de sodium dense) : 350 à 450 kg/t de carbonate de sodium.

2.3.2.2 Eau de procédé

Le principal consommateur d'eau (à part la saumure) est l'extincteur à chaux, dans lequel la chaux provenant des fours à chaux réagit avec de l'eau afin de produire du lait de chaux. La quantité d'eau de procédé nécessaire est comprise entre 1,9 et 2,4 m^3/t de carbonate de sodium. Il n'est pas nécessaire que la qualité de cette eau soit très élevée. Elle provient généralement de la sortie du système de refroidissement par eau (eau chaude).

Les autres besoins en eau, de l'ordre de 0,6 à 1,2 m^3/t de carbonate de sodium, nécessitent une plus grande pureté de l'eau (c'est-à-dire absence de sels de Ca et de Mg) pour différentes utilisations, comme eau de lavage complémentaire pour le lavage du gâteau de bicarbonate de sodium à la sortie du filtre, par exemple. Les besoins en eau de procédé mentionnés précédemment ne tiennent pas compte de l'eau entrant dans le procédé sous la forme de saumure, généralement de l'ordre de 4 500 à 5 200 kg/t de carbonate de sodium, ni du condensat de vapeur de la tour de distillation (environ 650 kg/t de carbonate de sodium).

2.3.2.3 Eaux de refroidissement

Plusieurs opérations élémentaires du procédé de production de carbonate de sodium sont exothermiques. L'agent de refroidissement généralement utilisé est l'eau, en boucle ouverte ou fermée. La boucle fermée nécessite l'utilisation d'une tour de refroidissement avec un traitement spécial de l'eau. La boucle ouverte est un système à passage unique utilisant, par exemple, l'eau d'une rivière. Dans ce cas, l'écoulement total de l'eau de refroidissement nécessaire pour :

- le traitement du gaz d'extraction des fours à chaux
- les tours de carbonatation
- la compression du CO_2
- la distillation
- l'absorption
- la calcination

représente 50 à 100 m^3/t de carbonate de sodium, selon la température de l'eau de refroidissement. L'utilisation de différents échangeurs de chaleur à courants croisés permet de minimiser la consommation d'eau de refroidissement.

.

2.3.2.4 Électricité

Les compresseurs de CO_2 peuvent être entraînés soit par des moteurs électriques, soit par des turbines à vapeur, avec une consommation d'électricité comprise entre 50 et 130 kWh/t de carbonate de sodium. La consommation d'énergie nécessaire à la compression du CO_2 est directement liée à la concentration du gaz.

2.3.3 Émissions atmosphériques

2.3.3.1 Poussières

La production de carbonate de sodium émet de faibles quantités de poussières. Ces émissions se produisent au cours des étapes suivantes:

- manipulation des matières premières minérales (coke, calcaire) comme sources diffuses ;
- combustion du calcaire dans les fours, mais en quantité limitée ou seulement dans le cas d'un fonctionnement anormal, puisque la totalité des effluents gazeux des fours est collectée avant une étape de lavage et de refroidissement, puis est utilisée à l'étape de carbonatation, et que l'excès de gaz d'extraction des fours (qui peut éventuellement subir un lavage) est rejeté dans l'atmosphère ou utilisé en partie pour la production de bicarbonate de sodium ;
- manipulation du carbonate de sodium et la densification du carbonate de sodium léger (hydratation et déshydratation) pour produire le carbonate de sodium dense ;
- pendant la manipulation de ces produits.

L'utilisation de laveurs ou de filtres à sac est fréquente et permet de réduire de façon importante les niveaux de poussières émises dans l'atmosphère.

Les poussières émises représentent environ 0,10 à 0,15 kg/t de carbonate de sodium pour une usine d'une capacité annuelle de 500 kt, 50 à 75 t/an.

La composition des poussières dépend des matières manipulées, à savoir :

- C du coke ;
- $CaCO_3$, Al_2O_3 et SiO_2 du calcaire (ainsi que le sable et les argiles présents dans le calcaire) ;
- CaO de la chaux calcinée ;
- Na_2CO_3 et $NaHCO_3$ de la production et du transport du carbonate de sodium et du bicarbonate de sodium.

Le volume d'effluent gazeux à traiter étant important, des équipements particuliers relativement imposants sont souvent nécessaires. Un certain nombre de techniques de réduction de la pollution sont utilisées en fonction des caractéristiques des flux à traiter (voir le BREF sur les systèmes de traitement des eaux usées et des effluents gazeux).

En ce qui concerne les effluents gazeux secs, tels que ceux provenant de la manipulation (transport) de produits et de la zone de stockage de l'usine de production de carbonate de sodium, des techniques de réduction des poussières permettent d'atteindre fréquemment des niveaux d'émission inférieurs à 50 mg/Nm^3, et inférieurs à 20 mg/Nm^3 avec des équipements modernes (filtres à sac, par exemple), conformément aux réglementations environnementales nationales de certains États membres de l'Union européenne (TA Luft 2002, par exemple).

Pour les effluents humides, les techniques de réduction des poussières permettent généralement d'atteindre des niveaux d'émission inférieurs à 200 mg/Nm^3. Avec des équipements modernes (dépoussiéreurs humides, par exemple), des niveaux inférieurs à 50 mg/Nm^3 peuvent être atteints.

L'usine allemande de Rheinberg signale un niveau d'émission de poussières de 0,014 kg par tonne de carbonate de sodium pour l'ensemble des sources, bien que les émissions de poussières à partir de différentes sources rapportées soient comprises entre 1,2 et 25 mg/Nm^3 [45, UBA - Allemagne, 2001].

L'usine hollandaise de Delfzijl atteint les valeurs suivantes : <10 mg/Nm^3 pour les poussières de carbonate de sodium et de calcaire, et <5 mg/Nm^3 pour les poussières de CaO. Seules deux sources, les laveurs utilisés pour le dépoussiérage du carbonate de sodium léger et dense, sont conformes à une valeur limite plus élevée de <25 mg/Nm^3 [85, EIPPCB, 2004-2005].

Pour minimiser les émissions de poussières, la manipulation des matières premières et des produits doit être optimisée, par exemple au moyen d'installations de transport et de stockage fermées, de filtres à sac au niveau des circuits d'aération, etc.

2.3.3.2 Monoxyde et dioxyde de carbone

Pendant la calcination du $CaCO_3$ en CaO dans les fours à chaux, du CO et du CO_2 sont produits lors de la combustion du coke et de la décomposition du calcaire. Le procédé Solvay requiert un excès de CO_2 au delà de la quantité stœchiométrique nécessaire. Une partie de cet excès sert à compenser l'absorption incomplète du CO_2 dans les tours de carbonatation.

Celles-ci disposent également d'une sortie pour le rejet des gaz n'ayant pas réagi au cours du procédé. Ce gaz est nettoyé par de la saumure dans un laveur afin de récupérer le NH_3 et le H_2S éventuellement présents et de recycler ces composés dans le procédé. Le CO_2, CO et les autres gaz inertes sont rejetés dans l'atmosphère (flux SG2, figure 2.2).

Un excès supplémentaire de CO_2 peut être avantageusement utilisé dans la production de bicarbonate de sodium. Le surplus de CO_2 est rejeté dans l'atmosphère avec les gaz d'extraction des fours (SG1).

La quantité de CO_2 rejeté dans l'atmosphère par un procédé de production de carbonate de sodium autonome est comprise entre 200 et 300 kg de CO_2/t de carbonate de sodium. La répartition des pertes dans l'atmosphère dépend de la configuration précise de l'installation.

Le CO est pratiquement inerte tout au long du procédé. Tout le CO produit doit donc être rejeté dans l'atmosphère, soit au niveau des fours, soit à travers les tours de carbonatation au niveau de la sortie des laveurs de gaz. La production de CO est de l'ordre de 4 à 20 kg de CO/t de carbonate de sodium, en fonction du niveau de conversion du CO en CO_2 à l'étape de calcination du calcaire.

Une fois rejeté dans l'atmosphère, le CO est converti en CO_2 par des procédés naturels. De plus, si la dispersion du CO et du CO_2 est adéquate et que la cheminée satisfait aux règles de dispersion normale, il n'y a aucune incidence sur l'environnement ou la santé.

2.3.3.3 Oxydes d'azote

Les NO_X sont produits à l'intérieur des fours par l'oxydation de l'azote contenu dans l'air utilisé pour la combustion. La température à l'intérieur des fours étant modérée (jusqu'à 1 100 °C), la formation de NO_X est assez limitée.

Une valeur d'émission spécifique de 0,193 kg de NO_2/t de carbonate de sodium a été rapportée par l'usine de production de carbonate de sodium de Rheinberg en Allemagne [45, UBA - Allemagne, 2001].

Les mesures réalisées dans certaines installations indiquent une concentration après lavage du gaz inférieure à 500 mg de NO_X/Nm^3 de gaz de sortie. Des concentrations comprises entre 240 et 290 mg de NO_2/m^3 en sortie de la section de lavage des gaz, et inférieures à 300 mg de NO_2/m^3 de gaz d'extraction du four à chaux, ont été rapportées pour l'usine de Rheinberg en Allemagne [45, UBA - Allemagne, 2001].

L'usine de production de carbonate de sodium de Delfzijl au Pays-Bas atteint des valeurs limites d'émission de NO_X inférieures à 200 mg/Nm^3.

2.3.3.4 Oxydes de soufre

Les SO_X sont produits par l'oxydation de composés contenant du soufre présents dans le calcaire et le coke. La formation de SO_X est limitée du fait de la faible teneur en soufre dans les combustibles utilisés pour la combustion du calcaire et de certaines réactions d'auto-purification qui se produisent dans les fours à chaux (voir la section 2.3.8.1). De plus, les SO_X présents dans le gaz d'extraction des fours envoyés dans le procédé sont absorbés.

Une valeur d'émission spécifique de 0,0003 kg de SO_2/t de carbonate de sodium et une concentration de 2,5 mg de SO_2/m^3 du gaz de sortie ont été rapportées pour l'usine de Rheinberg en Allemagne [45, UBA - Allemagne, 2001].

Il est à noter cependant que de telles valeurs d'émission ne peuvent pas être atteintes par n'importe quelle installation de façon régulière, car ces émissions dépendent des matières premières et des équipements utilisés, de l'endroit de l'échantillonnage et d'autres facteurs [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.3.3.5 Ammoniac

Les principales émissions atmosphériques contenant de l'ammoniac proviennent de la précipitation du bicarbonate et des étapes de filtration du procédé :

- de la précipitation du bicarbonate dans les tours de carbonatation après lavages dans les laveurs à tour ;
- de la filtration du bicarbonate, après lavage dans les laveurs à filtre ;
- de plus, il y a de nombreuses pertes d'ammoniac diffuses au niveau des filtres, des convoyeurs du bicarbonate et de la manipulation et du traitement de l'effluent de distillation.

Les émissions varient et peuvent être expliquées par :

- les performances des colonnes de stripping et le contrôle des paramètres de fonctionnement (hauteur, injection de vapeur, contrôle de la température, contrôle des concentrations de sortie) ;
- les variations dans l'alimentation de la liqueur mère (débit, composition).

Du fait de ces variations, la propagation des charges gazeuses émises rapportées peut être très importante. La charge gazeuse totale émise est de l'ordre de 0,6 à 1,5 kg de NH_3/t de carbonate de sodium produit, ce qui représente un rejet annuel dans l'environnement compris entre 300 et 750 t pour une usine de production de carbonate de sodium d'une capacité annuelle de 500 kt.

Des émissions de 0,06 kg de NH_3/t de carbonate de sodium ont été rapportées par une installation allemande en 1996 pour des émissions de sources indépendantes [45, UBA - Allemagne, 2001].

La concentration typique est de 30 à 40 mg/Nm^3, mais des valeurs bien plus élevées sont parfois constatées (>100 mg/Nm^3) [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Pour les émissions de sources ponctuelles seulement, une installation a rapporté cinq mesures comprises entre 19 et 40 mg/Nm^3 en 1996 [45, UBA - Allemagne, 2001], ce qui est largement en conformité avec la valeur limite d'émission (VLE) de 50 mg/Nm^3 fixée par les TA Luft 2002 sur les émissions d'ammoniac pour les usines de production de carbonate de sodium existantes en Allemagne (la VLE pour l'ammoniac dans les TA Luft allemande est de 30 mg/Nm^3) [85, EIPPCB, 2004-2005].

Ce vaste éventail de concentrations d'ammoniac s'explique par les différences qui existent entre les réglementations de chaque pays et par la disponibilité des équipements. Étant donné le débit élevé du procédé (550 kg de NH_3/t de carbonate de sodium), le taux de perte de l'ammoniac dans le procédé est très faible (généralement inférieur à 0,5 %).

2.3.3.6 Sulfure d'hydrogène

Dans certaines installations, du H_2S est ajouté sous la forme de sulfure d'hydrogène de sodium pour servir d'inhibiteur de corrosion. Les sources d'émission sont les laveurs de gaz à tour. Le H_2S est généralement contrôlé à un niveau maximal d'émission compris entre 5 et 15 mg/Nm^3 de gaz de sortie.

2.3.4 Émissions aqueuses

Les principales sources d'effluent liquide du procédé de production de carbonate de sodium sont :

- les eaux usées de la distillation (après traitement) ;
- les eaux usées de la purification de la saumure.

Les eaux de refroidissement des laveurs du gaz d'extraction des fours, du refroidissement de la boucle de compression du CO_2, du refroidissement de l'absorption et des tours de distillation, et de la calcination (circuit ouvert ou fermé) peuvent contenir des traces de polluant. Bien que leur volume puisse être grand, elles n'ont généralement qu'une incidence faible sur l'environnement. Une fraction de ces eaux peut être réintroduite comme eau de procédé, permettant ainsi la récupération de leur énergie thermique.

2.3.4.1 Eaux usées de la distillation

Les débits et les concentrations des principaux composés présents dans l'effluent liquide de la distillation (flux EL2, figure 2.2) sont donnés dans le tableau 2.13. Les données sont indicatives et représentent l'effluent du distillateur avant tout type de traitement et ne doivent pas être considérés comme niveaux ou concentrations émises dans l'environnement.

Composé	**Quantité** [(4)] **(kg/t de carbonate de sodium)**	**Concentration** [(4)] **(kg/m^3 de liquide post-distillation)**
Liquide clair	9 300 – 11 800 8,5 – 10,7 (m^3/t de carbonate de sodium)	
Cl^-	850 – 1 100	99 – 115
OH^-	9 – 30	1 – 2,7
SO_4^{2-}	1 – 11	0,1 – 1,2
Ca^{2+}	340 – 400	39 – 45
Na^+	160 – 220	18 – 25
NH_4^+	0,3 – 2,0	0,03 – 0,24

Solides en suspension	90 – 700	11 – 70
« alcalinité exprimée comme CaO » [(2)]	7 – 20 – 80 [(1)]	0,7 – 9,0
$CaCO_3$	30 – 70 – 110	3,8 – 11
SO_4 sous la forme $CaSO_4$	15 – 35 –90	1,7 – 7,1
Autres (argiles, sables…)	Par soustraction	Par soustraction
Métaux lourds [(5, 6)]		

[(1)] Les valeurs soulignées représentent les moyennes typiques.
[(2)] Déterminée comme Ca total moins le Ca contenu dans le $CaSO_4$, le $CaCO_3$ et le $CaCl_2$.
[(3)] Les chiffres donnés dans ce tableau ne sont que des indications des plages de moyennes annuelles calculées par diverses techniques de mesures ou d'estimation.
[(4)] Les charges et concentrations annuelles typiques de métaux lourds dans les eaux usées d'une usine de production de carbonate de sodium sont données dans le tableau 2.10.
[(5)] Pour les données concernant les charges et concentrations de métaux lourds de deux usines européennes de production de carbonate de sodium (Ebensee, Autriche et Rheinberg, Allemagne), voir les tableaux 2.14 et 2.15 ci-dessous.

Tableau 2.13 : eaux résiduaires de l'unité de distillation
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

La granulométrie des solides en suspension se caractérise généralement par une taille moyenne comprise entre 5 et 10 µm, 85 % des particules ayant une taille inférieure à 50 µm et 100 % une taille inférieure à 1,25 mm. La quantité et la composition des solides en suspension sont très variables et dépendent de la composition et du type de calcaire disponible.

De faibles quantités de sulfate de calcium ($CaSO_4$), d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ et des traces d'éléments sont également présentes. Les métaux lourds provenant naturellement des matières premières sont liés à la composition du calcaire, du coke et du sel ; le procédé en lui-même n'ajoute pas de métaux lourds. Étant donné la nature alcaline des eaux résiduaires émises, les métaux sont essentiellement insolubles et sont inclus dans les solides en suspension. En raison de leur composition, les solides en suspension sont classés comme non dangereux.

Alors que les matières solides de la purification de la saumure (section 2.3.4.2) sont principalement composées de produits de la précipitation, les solides en suspension des eaux résiduaires de l'unité de distillation proviennent essentiellement des impuretés des matières premières utilisées (calcaire et coke principalement). Les solides en suspension sont extrêmement fins et décantent généralement très lentement [45, UBA - Allemagne, 2001].

Il est également à noter [85, EIPPCB, 2004-2005] qu'une fois rejetés dans l'eau, les métaux lourds peuvent être remobilisés dans le cours d'eau (rivière ou mer).

2.3.4.1.1 Solides en suspension et métaux lourds rejetés avec les eaux usées

Comme mentionné aux sections 2.1.1, 2.3 et 2.3.4.1, la composition et la charge des eaux résiduaires de l'unité de distillation rejetées dans un environnement aqueux, que ce soit directement pour dispersion en haute mer ou dans l'estuaire d'une rivière, ou via des bassins de décantation dans une rivière ou un lac, ou encore directement dans un cours d'eau local (sans bassins de décantation), constituent un problème important pour l'environnement (voir également les sections 2.2.2, 2.2.4.1, 2.3.4.1.2, 2.3.9.2, 2.3.10, 2.4.6 et 2.4.7).

L'un des principaux problèmes est la charge des solides en suspension rejetés avec les eaux usées (moyenne annuelle de 90 à 700 kg/t de carbonate de sodium, voir tableaux 2.11 et 2.13), avec une valeur moyenne estimée à 240 kg/t de carbonate de sodium (voir le tableau 2.12). La présence de solides dans les eaux résiduaires de l'unité de distillation est un fait inévitable inhérent au procédé [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

L'incidence sur l'environnement dépend de la pureté des matières premières choisies pour la production du carbonate de sodium (voir les sections 2.2.2 et 2.2.4.1.1) et de la capacité d'absorption de l'environnement aquatique dans lequel les eaux résiduaires de l'unité de

distillation sont déversées, ceci étant un point important, en particulier pour les installations où aucune séparation solide/liquide n'est effectuée.

L'un des problèmes majeurs, lié aux solides en suspension, est le rejet dans l'environnement des métaux lourds provenant de la production de carbonate de sodium. Les métaux lourds ne sont pas introduits ni utilisés volontairement dans le procédé de production de carbonate de sodium. Ils existent naturellement dans les principales matières premières (calcaire, coke et saumure) et ne se retrouvent pas dans le carbonate de sodium mais traversent le procédé et sont rejetés avec les solides en suspension des eaux résiduaires de l'unité de distillation (voir la section 2.2.4.1.1 ci-dessus, ainsi que la section 2.4.7 et la figure 2.4 ci-dessous [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

Les charges et concentrations annuelles typiques de métaux lourds dans les eaux usées d'une usine de production de carbonate de sodium sont données dans le tableau 2.10 ci-dessus, qui présente le bilan entrée/sortie des métaux lourds pour une usine de production de carbonate de sodium de taille moyenne d'une capacité annuelle de 500 kt. Voir également les données concernant les métaux lourds dans les tableaux 2.14 (cas autrichien) et 2.15 (cas allemand) ci-dessous.

Les études réalisées portant sur l'impact sur l'environnement n'ont montré aucun effet direct des niveaux d'émission des métaux lourds sur l'environnement [108, CEFIC-ESAPA, 2005]. Toutefois, il a été signalé que ces dernières années, une usine allemande, d'une capacité supérieure, a rejeté environ une tonne d'arsenic et huit tonnes de plomb par an dans l'eau [85, EIPPCB, 2004-2005].

Une usine autrichienne, d'une capacité inférieure, utilisant du calcaire avec une teneur en $CaCO_3$ de 98 à 99 %, a rejeté : 151 kg d'As, 95 kg de Cd, 1 258 kg de Cr, 663 kg de Cu, 20 kg de Hg, 1 427 kg de Pb, 598 kg de Ni et près de 18 tonnes de Zn en 2003 [85, EIPPCB, 2004-2005].

Le choix d'un gisement de calcaire de haute qualité, avec une teneur élevée en $CaCO_3$ et une teneur faible en métaux lourds, est l'un des moyens de diminuer les rejets de solides en suspension et de métaux lourds dans l'eau (voir la section 2.4.7.1).

Il a été rapporté que, de cette manière, les rejets de métaux lourds dans l'eau d'une usine de production de carbonate de sodium d'une capacité annuelle d'environ 600 kt peuvent être réduits de plus de 10 tonnes par an, et que, dans le même temps, d'autres avantages peuvent être obtenus, comme le rejet combiné de l'aluminium, du fer, du manganèse, du barium et du phosphore qui peut être réduit de plus de 600 tonnes par an [85, EIPPCB, 2004-2005].

L'installation de bassins de décantation, qui offrent une grande efficacité de sédimentation des matières décantables, est une autre méthode de réduction de l'incidence du rejet des eaux usées sur l'environnement (voir la section 2.4.7.4). Il a été rapporté [45, UBA - Allemagne, 2001] que les bassins de décantation utilisés en Allemagne sont caractérisés par une très grande efficacité de la sédimentation, supérieure à 99,5 % (débit entrant de matières décantables d'environ 400 à 500 kg/t de carbonate de sodium, débit sortant inférieur à 2 kg/t de carbonate de sodium).

2.3.4.1.2 Exemples concrets d'émissions d'eaux usées

Les exemples autrichien et allemand présentés ci-dessous, basés uniquement sur les fragments de données et d'informations disponibles, illustrent, dans une certaine mesure, les niveaux d'émission des installations de production de carbonate de sodium. Ces cas sont caractéristiques des installations qui ne disposent pas de bassins de décantation et qui rejettent leurs eaux résiduaires directement dans un cours d'eau d'une capacité d'absorption limitée (voir la section 2.3.4.1 ci-dessus).

Exemple autrichien

L'usine de production de carbonate de sodium d'Ebensee (Autriche), implantée dans les terres, d'une capacité de 160 kt/an, la plus petite de l'Union européenne, se situe près d'un lac, dans la

zone montagneuse d'une petite vallée dans laquelle il n'y a pas suffisamment de place pour installer des bassins de décantation. C'est pour cette raison que les eaux résiduaires de l'usine sont déversées directement dans le lac profond.

Bien que des techniques d'extraction des matières grossières existent (voir la section 2.4.7.3 ci-dessous), la faisabilité économique limitée de ces techniques et le futur de l'usine même n'encouragent pas l'entreprise à mettre en œuvre de telles améliorations. En fait, l'usine a été fermée en 2005 [85, EIPPCB, 2004-2005].

Tirées de l'annexe A de l'arrêté ministériel autrichien (section A2 relative aux paramètres inorganiques), les valeurs limites d'émission données au tableau 2.14 ci-dessous concernent une tonne de production de cette usine autrichienne de production de carbonate de sodium et constituent les exigences minimales pour le déversement dans l'eau. Ces valeurs limites d'émission, ainsi que plusieurs exigences spécifiques relatives à l'autocontrôle et au contrôle externe, doivent être respectées [85, EIPPCB, 2004-2005].

Par rapport aux valeurs limites d'émission, les données sur la teneur en métaux lourds présentées dans le tableau 2.14 ci-dessous représentent les valeurs minimales et maximales réelles exprimées en g/tonne de carbonate de sodium produit et en g/m^3 d'eaux usées en sortie de l'installation de production de carbonate de sodium.

Numéro	**Paramètre**	**Valeurs limites d'émission (par tonne de carbonate de sodium)**	**Teneur en métaux lourds (par tonne de carbonate de sodium)**	**Teneur en métaux lourds (par m^3 d'eaux usées).**
A.2	**Paramètre inorganique**			
5.	Plomb sous forme de Pb	12 g/t	1,14 – 7,25 g/t	0,11 – 0,70 g/m^3
6.	Cadmium sous forme de Cd	0,8 g/t	0,1 – 0,81 g/t	0,01 – 0,08 g/m^3
7.	Chrome total sous forme de Cr	12 g/t	1,05 – 8,04 g/t	0,10 – 0,77 g/m^3
8.	Chrome VI sous forme de Cr	6 g/t		
9.	Cuivre sous forme de Cu	10 g/t	1,76 – 8,91 g/t	0,17 – 0,86 g/m^3
10.	Nickel sous forme de Ni	10 g/t	1,39 – 9,80 g/t	0,13 – 0,94 g/m^3
11.	Mercure sous forme de Hg	0,1 g/t	0,002 – 0,07 g/t	0,0002–0,01 g/m^3
12.	Ammonium sous forme de N	0,8 kg/t		
13.	Chlorure sous forme de Cl	1 100 kg/t		
14.	Phosphore total sous forme de P	0,2 kg/t		

1. Dans la section A1 Paramètres généraux, la valeur limite d'émission concernant les solides en suspension est de 270 kg/t de carbonate de sodium.
2. Dans la section A2 Paramètres inorganiques, aucune valeur limite d'émission n'a été fixée pour l'arsenic et le zinc ; cependant, les teneurs de ces composés dans les eaux résiduaires sont les suivantes :
As 1,12 – 4,01 g/tonne de carbonate de sodium (0,11 – 0,39 g/m^3 d'eaux usées) ;
Zn 7,71 – 29,09 g/tonne de carbonate de sodium (0,74 – 2,80 g/m^3 d'eaux usées).
3. De même, les limites d'émission suivantes sont définies pour l'arsenic et le zinc par l'arrêté ministériel autrichien sur les rejets d'eaux usées générales : As – 0,1 g/m^3, Zn – 2,0 g/m^3 [85, EIPPCB, 2004-2005].
4. Les chiffres donnés dans ce tableau sont caractéristiques des rejets d'eaux usées de la production

de carbonate de sodium en Autriche et des valeurs limites d'émission de l'arrêté ministériel autrichien sur la production du carbonate de sodium.

Tableau 2.14 : limitations des rejets d'eaux usées de la production de carbonate de sodium en Autriche
[85, EIPPCB, 2004-2005]

Exemple allemand
L'usine de production de carbonate de sodium à Rheinberg (Allemagne), implantée dans les terres, d'une capacité de 600 kt/an, est la seule installation en Allemagne à ne pas disposer de bassins de décantation. Les eaux usées de cette installation, d'un débit d'environ 2 300 m^3/s, sont directement déversées dans le Rhin, l'un des plus grands fleuves d'Europe (voir la section 2.3.4.1 ci-dessus et la section 2.4.7.3 ci-dessous).

Contrairement aux deux autres usines allemandes de production de carbonate de sodium (Bernburg et Stassfurt) qui utilisent des calcaires avec une teneur en $CaCO_3$ plus faible (environ 85 %), celle de Rheinberg utilise du calcaire avec une teneur en $CaCO_3$ beaucoup plus élevée (environ 95 %) [45, UBA - Allemagne, 2001].

Cependant, contrairement aux installations de Bernburg et de Stassfurt qui disposent de bassins de décantation pour retenir les matières décantables avec une efficacité supérieure à 99,5 %, celle de Rheinberg rejette directement ses eaux usées dans le Rhin, après traitement cependant pour éliminer une partie des matières grossières afin de se conformer aux valeurs officielles autorisées. En raison de la charge de solides en suspension et de certains métaux lourds, l'entreprise étudie actuellement la viabilité de l'utilisation d'un autre gisement de calcaire d'une qualité encore supérieure [85, EIPPCB, 2004-2005].

Bien que les coûts du transport du calcaire depuis un gisement plus éloigné soient plus élevés, ce changement de gisement de calcaire, même sans la construction de bassins de décantation, pourrait s'avérer très avantageux pour l'environnement aquatique (voir la section 2.4.7.1), à condition que le nouveau gisement de calcaire choisi soit de bien meilleure qualité et que la teneur en métaux lourds soit plus faible [85, EIPPCB, 2004-2005].

Les données disponibles, qui datent de 1999, sur la composition et la charge des eaux usées de l'usine de production de carbonate de sodium de Rheinberg [45, UBA - Allemagne, 2001] sont présentées au tableau 2.15. Bien que le principal flux d'eaux usées provienne de l'unité de distillation, les eaux usées proviennent en réalité de trois sources différentes (la deuxième étant l'unité de purification de la saumure) et sont déversées conjointement dans le milieu récepteur aquatique.

Concentration et charge des eaux usées de l'usine de production de carbonate de sodium de Rheinberg, valeurs de 1999				
	Valeurs de contrôle		Valeurs de 1999 (minimale et maximale)	
	Volume moyen d'eaux usées : env. 8,7 m3/tonne de carbonate de sodium			
	Concentration (mg/l)	Charge (g/t de carbonate de sodium)	Concentration (mg/l)	Charge (g/t de carbonate de sodium)
pH			9,5 – 11,3	
DCO	70	700	<15 – 70	120 – 510
$N\text{-}NH_4$	(70)	900	4,3 – 73	40 – 600
$N\text{-}NO_2$			0,11 – 0,62	
P	10		5,8 – 8,5	
Ca			37 – 51,4 (g/l)	
Cd	0,03	0,3	<0,011 – 0,034	0 – 0,31
Cl		$1{,}2 \times 10^6$	86 – 115 (g/l)	$(0{,}7 – 1) \times 10^6$
Cr	0,5	5	0,09 – 0,18	0,8 – 1,8
Cu	0,6	6	0,11 – 0,32	0,9 – 2,4
Hg	2×10^{-3}	0,02	$(<0{,}2 – 0{,}72) \times 10^{-3}$	0,002 – 0,005
Ni	0,5	5	0,07 – 0,22	0,6 – 1,8

Pb	1,5	15	0,34 – 1,13	2,9 – 9,6
GD			env. 32	
GP	8*		<32 – 48	
GL			4 – 8	
résidus		130	6 – 14 (g/l)	54 – 126 (kg/t)
GD : toxicité sur les daphnies ; GP : toxicité sur les poissons ; GL : toxicité sur les bactéries luminescentes. Il s'agit de termes allemands correspondant aux facteurs de dilution $LID_{D,P,L}$ de la génotoxicité telle que définie par l'UE à partir d'essais biologiques, généralement la dilution pour laquelle 50 % des organismes s'immobilisent ou meurent. * GP : la valeur de toxicité sur les poissons de 8 mg/l est une correction de la valeur originale de 32 mg/l à cause d'un effet supplémentaire sur la toxicité sur les poissons dû à la salinité des eaux usées.				

Tableau 2.15 : caractéristiques des eaux usées de l'usine de production de carbonate de sodium de Rheinberg (Allemagne)
[45, UBA - Allemagne, 2001]

2.3.4.2 Eaux usées de la purification de la saumure

Les eaux usées provenant de la purification de la saumure sont essentiellement constituées de saumure contenant du $CaCO_3$ et du $Mg(OH)_2$ précipités en suspension dans des proportions variables selon la nature des mines de sel (les ions calcium et magnésium proviennent de l'eau de mer d'origine). Ces solides (10 – 70 kg/t de carbonate de sodium) peuvent être traités séparément ou bien évacués avec les eaux résiduaires de l'unité de distillation afin d'être extraits puis traités (voir figure 2.4).

Les concentrations typiques sont indiquées dans le tableau 2.16.

Composé	**Concentration [1] (% w/w)**
$CaSO_4\ 2H_2O$	0 – 8
$Mg(OH)_2$	1 – 6
$CaCO_3$	5 – 15
Saumure	Par soustraction
[1] Les chiffres donnés dans ce tableau ne sont que des indications des moyennes annuelles basées sur diverses techniques de mesure et d'estimation.	

Tableau 2.16 : effluent de la purification de la saumure (composition typique)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.5 Déchets solides

Les déchets solides typiques produits par le procédé de production de carbonate de sodium sont indiqués dans le tableau 2.17.

Effluent	**Quantité [1] (kg/t de carbonate de sodium)**
Tamisat du calcaire brut	30 – 300
Sables de l'extincteur à chaux contenant des matières inertes	10 – 120
[1] Les chiffres donnés dans ce tableau ne sont que des indications des plages de moyennes annuelles calculées par diverses techniques de mesures ou d'estimation. Remarque : les quantités de déchets solides indiquées ci-dessus n'incluent pas les solides en suspension contenus dans les eaux usées rejetées par l'installation de production de carbonate de sodium. Ces rejets sont traités dans la section 2.3.4 ci-dessus.	

Tableau 2.17 : déchets solides du procédé de production du carbonate de sodium
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.5.1 Tamisat du calcaire

Après broyage, le calcaire est tamisé afin de retirer la fraction de « graviers fins » (0 – 40 mm) qui pourrait être à l'origine d'un colmatage et de la mauvaise répartition de l'air de combustion dans le four à chaux. Cette opération peut être réalisée dans la carrière ou, dans certains cas, dans l'usine de production de carbonate de sodium si le calcaire est trop friable. Le tamisat est composé de 85 à 97 % de $CaCO_3$ et d'impuretés de sable et d'argile (sous forme de SiO_2, Al_2O_3), selon la composition du calcaire du gisement.

2.3.5.2 Sable non recyclé dans l'extincteur à chaux

La réaction de conversion à l'intérieur du four à chaux étant imparfaite, des sables non calcinés sont entraînées avec la chaux dans l'extincteur. Les sables non calcinés les plus gros peuvent être séparés au niveau de l'extincteur à chaux et renvoyés dans le four. Généralement, les sables non calcinés les plus fins sont rejetés et les matières très fines restent en suspension dans le lait de chaux et traversent simplement le distillateur pour se retrouver dans les eaux résiduaires de celui-ci (voir figure 2.4). Les sables non calcinés contiennent la plupart des impuretés et des morceaux de la silice présents dans l'alimentation en calcaire du four.

2.3.6 Coproduits

La fabrication du carbonate de sodium selon le procédé Solvay permet la fabrication de deux coproduits principaux : le chlorure de calcium et le bicarbonate de sodium raffiné.

Le chlorure de calcium peut être produit à l'intérieur d'un complexe intégré de fabrication de carbonate de sodium ou selon d'autres procédés, à partir de matières premières différentes. Le procédé de fabrication de bicarbonate de sodium raffiné est également presque toujours intégré au complexe de production de carbonate de sodium ; il est décrit ci-dessous à la section 2.3.6.2.

2.3.6.1 Chlorure de calcium

La liqueur en sortie de l'unité de distillation contient principalement du $CaCl_2$ en solution dans des proportions qui correspondent à la production de carbonate de sodium. En traitant cet effluent afin d'en retirer les solides en suspension et le chlorure de sodium dissous, on obtient une solution pure de chlorure de calcium. Grâce à plusieurs étapes successives de concentration, cette solution est concentrée jusqu'à environ 78 % de $CaCl_2$ afin de produire des paillettes solides blanches hydratées (voir la section 7.11).

2.3.6.2 Bicarbonate de sodium raffiné

2.3.6.2.1 Informations préliminaires

Le bicarbonate de sodium raffiné est produit dans toutes les principales régions du monde et la capacité mondiale actuelle est estimée à environ 2,4 millions de tonnes par an (2002) (voir le tableau 2.18). La croissance prévisionnelle de ce marché pour les années à venir est de 3 à 5 % par an.

Capacité de production	**UE-25**	**États-Unis**	**Europe centrale et de l'Est**	**Afrique et Moyen Orient**	**Japon**	**Autres**	**Total**
kt/an	650	800	210	100	105	500	2 365
%	28	34	9	4	4	21	100 %

Tableau 2.18 : capacités mondiales annuelles de bicarbonate de sodium raffiné (année de référence : 2002)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Les capacités et les lieux d'implantation des sites de production en Europe sont donnés au tableau 2.19.

Fabricants	Pays - site	Capacité (kt/an)
Fabricant A	France – Dombasle	120
	Allemagne – Rheinberg	50
	Espagne – Torrelavega	120
	Italie – Rosignano	125
	Portugal – Povoa	10
	Autriche – Ebensee	15
Fabricant B	Bulgarie – Devnya	10
Fabricant C	Royaume-Uni – Northwich	90
Fabricant D	France – La Madeleine	20
Fabricant E	Allemagne – Stassfurt	45
Fabricant F	Pologne – Inowroclaw	50
Fabricant G	Turquie – Mersin	70
Fabricant I	Roumanie – Ocna Mures	24
Fabricant L (1)	Rép. tchèque – Usti nad Labem	5
Fabricant J	Bosnie – Tusla	15
(1) production non combinée à la production de carbonate de sodium		

Tableau 2.19 : capacité européenne de production de bicarbonate de sodium raffiné et fabricants (année de référence : 2002)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Le bicarbonate de sodium raffiné a de nombreuses applications (voir la section 2.1.3). La répartition de la consommation dans l'UE-15 est donnée au tableau 2.20.

Application	Pourcentage (%)	Application	Pourcentage (%)
Alimentation animale	43	Détergents/agents de nettoyage	7
Soins personnels/produits pharmaceutiques	18	Extincteurs	2
Traitement des gaz de combustion	11	Textile/cuir	1
Denrées alimentaires	10	Autres	8
Total			100 %

Tableau 2.20 : consommation de bicarbonate de sodium raffiné dans l'UE-15 (année de référence : 2002)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.6.2.2 Description du procédé

Le bicarbonate de sodium raffiné est produit à partir d'une solution de carbonate de sodium contenant aussi de petites quantités de bicarbonate de sodium dissous. Cette solution peut être préparée de deux façons. La première consiste à dissoudre le carbonate de sodium dans l'eau. Dans la deuxième, la solution est le résultat de la décomposition thermique du bicarbonate de sodium brut provenant de la phase de filtration du procédé de production du carbonate de sodium, après avoir été en suspension dans une solution de carbonate de sodium (figure 2.3). La réaction de décomposition thermique est la suivante :

$$2\ NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Le CO_2 produit par cette réaction est entièrement récupéré dans le procédé de production de carbonate de sodium en le mélangeant à l'effluent gazeux de la calcination du bicarbonate de sodium brut (figure 2.2). La préparation de carbonate de sodium est envoyée dans une tour de bicarbonatation où du CO_2 est injecté jusqu'à ce que le bicarbonate de sodium précipite. La dissolution du carbonate de sodium suivie de la cristallisation (précipitation) du bicarbonate de sodium garantit la pureté du $NaHCO_3$ raffiné :

$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2\ NaHCO_3$

Dans les cas où l'installation de production de bicarbonate de sodium raffiné est connectée à celle du carbonate de sodium, le CO_2 injecté provient de l'excès de gaz d'extraction des fours à chaux.

Le bicarbonate est séparé de la liqueur mère par filtration/centrifugation. La liqueur mère est recyclée en amont pour la préparation de la solution de carbonate de sodium. La purge de la boucle de recyclage peut être utilisée comme source de carbonate (par exemple, elle peut être envoyée dans la phase de purification de la saumure de l'installation de production de carbonate de sodium ; voir figure 2.2).

Le gâteau de bicarbonate de l'unité de séparation (filtration/centrifugation) est déshydraté (par exemple, au moyen d'un gaz chaud), tamisé, calibré, stocké et vendu en sac ou en vrac.

Le diagramme de procédé de fabrication du bicarbonate de sodium raffiné est donné à la figure 2.3.

SODA ASH	**CARBONATE DE SODIUM**
Or	Ou
SODIUM CARBONATE SOLUTION coming from soda ash plant	**SOLUTION DE CARBONATE DE SODIUM provenant de l'installation de production de carbonate de sodium**
Preparation of sodium carbonate solution	Préparation de la solution de carbonate de sodium
Purge	Purge
L100	SL100
CO2 gas	**CO2**
Preparation of the CO_2 gas (filtration,…)	Préparation du CO_2 (filtration,…)
Bicarbonation of sodium carbonate solution	Bicarbonatation de la solution de carbonate de sodium
Cleaning of vent gas	Nettoyage du gaz d'extraction
Vent gas	Gaz d'extraction
GO100	SG100
Filtration of bicarbonate slurry	Filtration de la solution de bicarbonate
Mother liquor	Liqueur mère
Drying gas	**Gaz déshydratant**
Preparation of the drying gas	Préparation du gaz déshydratant
Drying of the bicarbonate cake	Déshydratation du gâteau de bicarbonate
Gas cleaning	Nettoyage du gaz
Outlet gas	Effluent gazeux
GO101	SG101
Grading of sodium bicarbonate	Calibrage du bicarbonate de sodium
Storage and bagging	Stockage et ensachage
Air dedusting	Dépoussiérage de l'air
Air	Air
GO102	SG102
REFINED SODIUM CARBONATE GRADES	**BICARBONATE DE SODIUM RAFFINÉ CALIBRÉ**
(1) depending upon the drying technique which is used	(1) selon la technique de déshydratation utilisée

Figure 2.3 : diagramme du procédé de fabrication du bicarbonate de sodium [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.6.2.3 Principales incidences sur l'environnement

Effluents gazeux

L'effluent gazeux des colonnes de bicarbonatation (SG100) contient du CO_2 non converti en raison des limites de l'équilibre de la réaction. Lorsque le gaz d'extraction des fours à chaux est utilisé pour alimenter les colonnes de carbonatation, Le CO déjà présent dans le flux de gaz (essentiellement inerte, comme dans le procédé de production de carbonate de sodium), traverse l'étape de bicarbonatation et est dispersé avec le gaz d'extraction dans l'atmosphère où il est converti en CO_2 (voir la section 2.3.3.2). Les quantités typiques de CO_2 et de CO dans le gaz rejeté après bicarbonatation sont données dans le tableau 2.21.

Composé	**Quantité (1) (kg/t de bicarbonate de sodium)**
CO_2	130 – 290
CO	3 – 25
(1) Les chiffres donnés dans ce tableau ne sont que des indications des moyennes annuelles basées sur diverses techniques de mesure et d'estimation	

Tableau 2.21 : gaz d'extraction des colonnes de bicarbonatation rejeté avec le gaz d'extraction des fours à chaux
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Le gaz des déshydrateurs est nettoyé avant d'être rejeté (SG101) ou recyclé, selon la technique de déshydratation utilisée.

Effluents liquides
Si l'installation de production de bicarbonate est située à proximité d'une installation de production de carbonate de sodium, la purge de la boucle de recyclage (SL100) est récupérée, par exemple pour la phase de purification de la saumure. Ainsi, le procédé de production de bicarbonate de sodium raffiné ne génère pas d'eaux résiduaires.

Intégration dans une usine de production de carbonate de sodium
Les installations de production de bicarbonate de sodium raffiné sont généralement intégrées à celles de production de carbonate de sodium (voir les figures 1.15 et 2.3). Le niveau d'intégration dans l'UE-25 est assez élevé, avec 10 sites produisant actuellement du bicarbonate de sodium raffiné sur un total de 14 sites de production de carbonate de sodium.

Toutefois, le rapport entre la taille des installations de production de bicarbonate de sodium raffiné et la capacité de production de carbonate de sodium est variable, allant du plus petit qui représente seulement 3 à 4 % de la production totale de l'installation au plus grand qui représente 17 %.

Près de 0,7 tonne de carbonate de sodium brut et jusqu'à 1,1 tonne de gaz à 40 % de CO_2, selon la concentration en CO_2, le taux de conversion du CO_2 qui dépend de l'équilibre de la réaction et la configuration de l'installation [33, CEFIC-ESAPA, 2004], sont utilisées pour produire 1 tonne de bicarbonate de sodium raffiné. On suppose qu'en moyenne 550 kg de gaz à 100 % de CO_2 sont utilisés pour produire une tonne de $NaHCO_3$, dont 260 kg sont absorbés par le produit et 290 kg sont rejetés dans l'atmosphère.

2.3.7 Gestion de l'énergie dans la production du carbonate de sodium

Un des aspects importants de la fabrication de carbonate de sodium est l'énergie que celle-ci requiert sous différentes formes : électrique, thermique et mécanique. Une attention toute particulière a été apportée au cours de la phase de développement du procédé afin de réduire la consommation d'énergie et d'améliorer le rendement de la conversion des combustibles primaires utilisés. Ces améliorations ont eu un impact positif sur l'environnement en réduisant la consommation de combustibles primaires et les émissions produites par leur combustion [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Il est à noter qu'il est nécessaire de vérifier, au cours des phases initiales de conception, du point de vue de l'utilisation des énergies primaires, l'applicabilité des systèmes de production combinée d'électricité et de chaleur afin d'améliorer l'efficacité globale de la production de vapeur et

d'électricité, tout en gardant à l'esprit que l'installation de production de carbonate de sodium joue le rôle de condenseur final [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [86, Conseil de l'Union européenne, 2004].

Au sein de l'installation elle-même, la minimisation des pertes énergétiques est favorisée par le transfert d'énergie entre les flux à différents niveaux thermiques au moyen d'échangeurs de chaleur et de ballons de flashing pour les fluides chauds.

2.3.7.1 Conversion énergétique des combustibles primaires

Le procédé Solvay nécessite de grandes quantités de vapeur, dont une grande partie est utilisée à basse pression (<5 bar abs), injectée directement dans les liquides du procédé pour la récupération de l'ammoniac (stripping à la vapeur). C'est pourquoi il est logique d'inclure, dans le procédé de conversion énergétique, depuis la combustion des combustibles primaires jusqu'à utilisation finale à un faible niveau énergétique, un système de production d'électricité en réduisant la pression de la vapeur dans un groupe turbogénérateur au sein d'une usine de production de carbonate de sodium. L'électricité est ainsi produite avec « coproduction » de vapeur, avec un très haut niveau d'efficacité (environ 90 %), étant donné que toute la vapeur qui quitte les turbines est utilisée dans le procédé.

L'intérêt pour la réduction de la consommation d'énergie a conduit certains exploitants à abandonner l'utilisation de combustibles dans d'autres parties du procédé où seuls des apports thermiques sont nécessaires, par exemple pour la décomposition du bicarbonate de sodium ou pour la déshydratation du monohydrate de sodium destinée à obtenir du carbonate de sodium dense. Les apports thermiques sous forme de vapeur ont été privilégiés.

Grâce à l'amélioration de l'efficacité de l'utilisation des énergies primaires, des unités de production combinée, de préférence avec des turbines à gaz, ont été installées dans les complexes de production de carbonate de sodium. Les systèmes de production combinée produisent de grandes quantités d'électricité qui dépassent normalement les besoin de l'installation. C'est pourquoi elles alimentent le réseau électrique national [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

La possibilité d'utiliser de grandes quantités de vapeur, surtout avec une faible valeur énergétique, fait de l'industrie du carbonate de sodium un secteur idéal pour installer des systèmes de production combinée, ce qui permet d'augmenter le rendement énergétique global de la production de carbonate de sodium.

2.3.7.2 Économies d'énergie dans le procédé

Les économies d'énergies sont réalisées à deux niveaux dans le procédé de production de carbonate de sodium : récupération de la chaleur et minimisation de la consommation énergétique [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [91, Takuji Miyata, 1983], [13, EIPPCB, 2000], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [73, G.V. Ellis, 1979].

2.3.7.2.1 Récupération de la chaleur

La récupération de la chaleur a été progressivement améliorée au fil du temps et du développement du procédé par l'optimisation de l'utilisation de l'énergie contenue dans les flux gazeux et liquides s'écoulant à travers le procédé à différents niveaux thermiques. La chaleur à basse température est utilisée pour préchauffer différents flux, par exemple :

- la saumure brute en entrée de l'étape de purification afin d'en améliorer l'efficacité ;
- l'eau brute utilisée pour la production de lait de chaux ;
- l'eau d'alimentation des chaudières ;
- la liqueur mère entre la filtration et la récupération de l'ammoniac par distillation.

La vaporisation instantanée sous vide de la liqueur de distillation peut être utilisée pour produire la vapeur à basse pression nécessaire à la distillation et aux unités d'évaporation éventuelles, comme dans le cas de la production de sel.

2.3.7.2.2 Minimisation de l'énergie

Les mesures suivantes peuvent être envisagées pour minimiser l'utilisation de l'énergie :

- contrôle minutieux de la calcination du calcaire et choix correct des matières premières pour réduire la consommation d'énergie primaire utilisée pour la calcination ;
- amélioration du contrôle du procédé par l'installation de systèmes de contrôle répartis ;
- réduction de la teneur en eau du bicarbonate brut par centrifugation avant calcination pour réduire les besoins énergétiques de sa décomposition ;
- évaporation par contrepression (par exemple, liqueurs de chlorure de calcium) ;
- gestion énergétique de la machinerie de secours ;
- isolation des équipements, contrôle du purgeur de vapeur et élimination des pertes d'énergie.

La consommation d'énergie d'une usine de production de carbonate de sodium appliquant les mesures ci-dessus est donnée au tableau 2.22. Voir également la section 2.3 et en particulier le tableau 2.11.

Énergie	**GJ/t de carbonate de sodium (dense)** [3]
Combustibles (four à chaux)[2]	2,2 – 2,8
Combustibles (carbonate de sodium) [1] électricité incluse	7,5 – 10,8 0,18 – 0,47 (50 – 130 kWh/t de carbonate de sodium)
[1] Inclut l'énergie électrique et les combustibles primaires (gaz, charbon, mazout) requis par le procédé (énergie mécanique et thermique) et sans les combustibles des fours à chaux. L'énergie requise pour la densification du carbonate de sodium léger en carbonate de sodium dense est d'environ 0,9 GJ/t de carbonate de sodium [39, S. Leszczynski et al, 1978]. [2] La consommation de combustible correspond à celle d'un four à chaux à cuve verticale, satisfaisant aux contraintes liées à la calcination du calcaire. [3] Les chiffres donnés dans ce tableau ne sont que des indications des plages de moyennes annuelles calculées par diverses techniques de mesure ou d'estimation.	

Tableau 2.22 : consommation énergétique de la production de carbonate de sodium [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

L'applicabilité de chacune des mesures citées précédemment dépend des considérations économiques relatives à leur application (voir également la section 2.4.5).

2.3.8 Gestion des émissions atmosphériques

Les principales émissions atmosphériques rejetées par des sources ponctuelles sont au nombre de quatre : le gaz en excès des fours à chaux, la production de carbonate de sodium en elle-même, la production de carbonate de sodium dense, et le stockage et la manutention des carbonates de sodium dense et léger [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

Les effluents gazeux sont produits au cours des étapes suivantes du procédé (les noms entre parenthèses correspondent au nom des flux de la figure 2.2) :

- la calcination du calcaire (SG1) ;
- la précipitation du bicarbonate brut (SG2) ;
- la filtration du bicarbonate (SG3) ;
- la production du carbonate de sodium dense (SG5) ;
- le stockage du carbonate de sodium léger (SG6) et du carbonate de sodium dense (SG7)

Les émissions gazeuses provenant de l'extinction de la chaux (SG4) ne sont pas très importantes.

2.3.8.1 Calcination du calcaire

Le CO_2 nécessaire à la formation de la molécule de carbonate de sodium provient du $CaCO_3$ contenu dans le calcaire. En théorie, dans le procédé Solvay, le bilan du CO_2 est

stœchiométriquement neutre. En pratique, un certain excès est nécessaire. Il est fourni par le CO_2 provenant des gaz de combustion du combustible apportant l'énergie requise par la décomposition du $CaCO_3$.

La calcination du calcaire, qui produit du CaO et du CO_2, est conçue pour maximiser la teneur en CO_2 en minimisant la présence d'oxygène dans le gaz du procédé. Un procédé Solvay traditionnel produit environ 30 à 80 % de CO_2 de plus que les besoins théoriques, c'est pourquoi il est nécessaire de rejeter une partie du CO_2 produit dans l'atmosphère (flux SG1, figure 2.2).

Avant d'être rejeté dans l'atmosphère, le gaz d'extraction des fours peut être nettoyé, et généralement en même temps refroidi, dans des tours de lavage.

Il faut tenir compte de deux facteurs liés au CO_2 produit par le fonctionnement des fours à chaux : la quantité de gaz produit et sa composition.

2.3.8.1.1 Quantité du gaz d'extraction du four à chaux produit

Dans les conditions normales, l'exploitation des fours à chaux dépend de la quantité de chaux nécessaire à la récupération de l'ammoniac dans la phase de distillation. La quantité de CO_2 produit est supérieure à ce qui est généralement requis pour la production de carbonate de sodium. L'excès de gaz d'extraction des fours à chaux peut être dépoussiéré avant d'être rejeté dans l'atmosphère. Sa composition restant inchangée, l'excès de CO_2 peut être utilisé dans la production de bicarbonate de sodium raffiné, réduisant ainsi la quantité de gaz résiduaires.

Des systèmes de lavage des gaz (filtres à sac) peuvent également être utilisés pour collecter les poussières sous forme de matière sèche. Si une technique de lavage par voie sèche est utilisée, les résidus sont alors composés de particules fines contenant du calcaire, de la chaux et du carbone (coke). Ceux-ci peuvent être collectés séparément et évacués sans traitement supplémentaire. Toutefois, en pratique, l'utilisation de ce type de lavage de gaz s'avère être assez difficile car le gaz d'extraction des fours à chaux peut être trop chaud pour le milieu filtrant (risque d'incendie).

Les quantités typiques de CO_2, de CO et de poussières dans l'effluent gazeux des fours à chaux après nettoyage (flux SG1, figure 2.2) sont données dans le tableau 2.23. Les composés inertes, principalement l'azote contenu dans l'air utilisé pour la calcination du calcaire, sont exclus.

Composé	**Quantité [2] (kg/t de carbonate de sodium)**
CO_2	200[1] – 300
CO	0 – 8
Poussières	0,1 – 0,2
[1] Les valeurs sont bien plus faibles lorsqu'une installation de production de bicarbonate de sodium raffiné est également exploitée. [2] Les chiffres donnés dans ce tableau ne sont que des indications des plages de moyennes annuelles calculées par diverses techniques de mesure ou d'estimation.	

Tableau 2.23 : effluent gazeux des fours à chaux après lavage
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.8.1.2 Composition du gaz d'extraction des fours à chaux

Plusieurs combustibles peuvent être utilisés mais, dans le cas d'une installation de production de carbonate de sodium utilisant le gaz comme réactif dans le procédé, la concentration en CO_2 doit être la plus élevée possible. Ceci est maximisé par l'utilisation de combustibles solides plutôt que gazeux. La composition typique du gaz produit par la calcination du calcaire est donnée dans le tableau 2.24.

Composé	**Fraction du volume [1] (%)**
N_2	Env. 60
CO_2	36 – 40 [2]
CO	0,5 – 2
O_2	0,5 – 2

(1) Les chiffres donnés dans ce tableau ne sont que des indications des moyennes annuelles basées sur diverses techniques de mesure et d'estimation.
(2) La concentration en CO_2 dans le gaz d'extraction des fours à chaux est de l'ordre de 36 à 42 %, la concentration cible étant 40 – 42 % (voir la section 2.4.4).

Tableau 2.24 : composition typique du gaz de la calcination du calcaire [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Les paramètres de fonctionnement des fours à chaux ne nécessitent pas seulement la réduction de la quantité d'air en excès qui serait normalement associé aux procédés de combustion afin d'augmenter la teneur en CO_2, mais aussi le réglage du débit du combustible de sorte à minimiser la production de CO. Ceci aide à maximiser l'efficacité thermique des fours à chaux et à éviter des frais d'exploitation excessifs. La teneur en CO du gaz d'extraction des fours à chaux ne peut pas être contrôlée directement et dépend de la charge du four, de la qualité du combustible et de la composition du calcaire. Le temps de rétention de la chaux dans les fours à chaux à cuve verticale est de 24 à 48 heures.

Les NO_X et SO_X contenus dans le gaz d'extraction des fours ne peuvent pas être contrôlés directement par le procédé. La concentration en NO_X est limitée par la température de fonctionnement du four, tandis que la concentration en SO_X est contrôlée par la réaction d'auto-purification avec la chaux. Ces composés gazeux sont inertes pendant tout le procédé et quittent l'installation de production de carbonate de sodium avec l'azote contenu dans le gaz (voir les sections 2.3.3.3 et 2.3.3.4 ci-dessus).

Les émissions atmosphériques de SO_2 des fours à chaux dépendent de la concentration de soufre dans le combustible (coke) et le calcaire. La faible quantité de SO_2 produit est fixée par le CaO et le $CaCO_3$ sous forme de $CaSO_4$ (auto-purification).

Remarque :
Une référence directe avec le BREF sur les industries du ciment et de la chaux ne peut être faite ici, car les fours à chaux intégrés utilisés dans l'industrie du carbonate de sodium n'ont pas été inclus dans ledit BREF. De plus, il existe plusieurs différences notables entre la production de chaux dans l'industrie du ciment et de la chaux d'une part, et la production de CO_2 et de chaux dans l'industrie du carbonate de sodium d'autre part, notamment : utilisation intégrée du CO_2 et de la chaux en aval du procédé de fabrication de carbonate de sodium (ce n'est pas le cas dans la production de chaux destinée à être commercialisée), l'industrie de la chaux utilise différents combustibles alors que l'industrie du carbonate de sodium utilise presque exclusivement du coke, les températures des fours sont différentes (gamme de températures plus faible et plus étroite dans les fours à chaux de l'industrie du carbonate de sodium), grande différence dans l'excès d'air utilisé (en principe, il n'y a pas d'excès d'air dans les four à chaux de l'industrie du carbonate de sodium), la concentration de CO_2 est plus élevée dans les fours à chaux de l'industrie du carbonate de sodium, et l'intensité énergétique et les apports thermiques par four sont plus élevés dans l'industrie de la chaux.

2.3.8.2 Précipitation du bicarbonate de sodium brut

Pour que la carbonatation de la saumure ammoniacale soit efficace, un excès de dioxyde de carbone est nécessaire. Le CO_2 n'ayant pas réagi traverse les colonnes avec l'azote inerte et le CO provenant du gaz d'extraction des fours utilisés dans le procédé. L'écoulement à travers la saumure ammoniacale des gaz inertes et qui n'ont pas réagi conduit à la récupération d'ammoniac. De ce fait, l'étape finale de lavage est essentiellement destinée à éliminer l'ammoniac et à le renvoyer dans le procédé afin d'éviter qu'il ne soit rejeté dans l'atmosphère.

Le gaz de sortie des colonnes de carbonatation (flux SG2) est nettoyé avec de la saumure dans des laveurs à plaques ou à garnissage pour récupérer le NH_3, et le H_2S le cas échéant, et les recycler dans le procédé via la saumure d'alimentation. Une section finale facultative de lavage de l'eau peut être ajoutée aux laveurs pour réduire les émissions. Ce type d'équipement a été conçu pour satisfaire aux besoins particuliers du procédé et pour permettre le recyclage efficace des matières premières importantes.

Les caractéristiques des laveurs varient d'une installation à l'autre et d'un site à l'autre. La plupart des laveurs ont des capacités d'extraction de l'ammoniac élevées, avec des concentrations d'ammoniac dans le circuit d'aération inférieures ou égales à 50 mg de NH_3/Nm^3 (moyenne annuelle), ce qui représente une capacité d'absorption de près de 100 % [33, CEFIC-ESAPA, 2004] (voir également la section 2.3.3.5). Toutefois, il est nécessaire de minimiser la chute de pression à travers ces unités afin de ne pas augmenter la pression en sortie des soufflantes de CO_2 (compresseurs) et en entrée des colonnes de carbonatation, minimisant ainsi la consommation d'énergie totale. Les émissions de CO ne sont pas contrôlables étant donné que ce gaz est pratiquement inerte à travers tout le procédé.

Les quantités typiques de CO_2, de CO et de NH3 dans le gaz des colonnes de carbonatation après lavage, atteintes grâce aux techniques de réduction développées, sont données dans le tableau 2.25.

Composé	**Quantité (1) (kg/t de carbonate de sodium)**
CO_2	40 – 100
CO	4 – 12
NH_3	0,01 – 0,6
(1) Les chiffres donnés dans ce tableau ne sont que des indications des moyennes annuelles basées sur diverses techniques de mesure et d'estimation.	

Tableau 2.25 : gaz d'extraction des colonnes de carbonatation après lavage [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Concernant la réduction éventuelle des émissions de CO_2 abordée ci-dessus, il est important de tenir compte du bilan global du procédé de production de carbonate de sodium, car les fours sont réglés pour fournir la quantité de chaux requise par la décomposition du chlorure d'ammonium dans la phase de distillation, avec l'excès de CO_2 associé. C'est pourquoi toute réduction du CO_2 des tours de carbonatation doit être compensée par une augmentation des effluents de CO_2 au niveau des fours à chaux.

2.3.8.3 Filtration du bicarbonate

L'air contenant de l'ammoniac (flux SG3, figure 2.2) provenant de la filtration sous vide du bicarbonate de sodium brut est nettoyé avec de la saumure dans une tour de lavage afin de récupérer le NH_3, puis de recycler l'ammoniac dans le procédé (voir également la section 2.3.3.5). La conception est très proche de celle du lavage des gaz des colonnes de carbonatation.

Les quantités typiques de CO_2 et de NH_3 dans l'air de filtration après nettoyage sont données dans le tableau 2.26.

Composé	**Quantité (1) (kg/t de carbonate de sodium)**
CO_2	2 – 4
NH_3	0,005 – 0,3
(1) Les chiffres donnés dans ce tableau ne sont que des indications des moyennes annuelles basées sur diverses techniques de mesure et d'estimation.	

Tableau 2.26 : gaz de filtration après lavage [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.8.4 Production de carbonate de sodium dense

La vapeur d'eau en sortie des déshydrateurs de carbonate de sodium dense (flux EG5, figure 2.2) est nettoyée avec de l'eau au moyen d'un laveur à garnissage ou à pulvérisation pour éliminer les particules de carbonate de sodium présentes et récupérer cette solution de sodium afin de l'utiliser dans le procédé de production. Le flux de vapeur nettoyé (SG5) est un mélange d'air et de vapeur

d'eau. Un nettoyage supplémentaire peut être nécessaire dans les cas où la calcination est réalisée au moyen de lits fluidisés plutôt que par des fours rotatifs à vapeur.

Comme mentionné précédemment, l'énergie supplémentaire nécessaire à la densification pour convertir le carbonate de sodium léger en carbonate de sodium dense est d'environ 0,9 GJ/t de carbonate de sodium [39, S. Leszczynski et al, 1978].

2.3.8.5 Transport et stockage des carbonates de sodium léger et dense

Les carbonates de sodium léger et dense sont stockés dans de grands silos équipés de systèmes de dépoussiérage qui permettent de conserver le produit au sec et d'empêcher les émissions de poussière dans l'atmosphère.

Les émissions de poussières sont principalement dues à la manipulation des matières premières et des produits finis (via les convoyeurs, les ascenseurs, les clapets de fermeture, etc.), et au stockage du carbonate de sodium, lorsque des matières fines sont entraînées dans un flux d'air forcé à travers les divers équipements. Le volume d'effluent gazeux à dépoussiérer est important et nécessitent généralement des équipements très encombrants. Le procédé de production du carbonate de sodium utilise toute une série de filtres à sac à haute efficacité pour séparer les poussières du gaz du circuit d'aération, mais de nombreuses techniques de réduction peuvent être utilisées pour atteindre un niveau d'émission de poussière nettement inférieur à 50 mg/Nm^3 [33, CEFIC-ESAPA, 2004]. Les émissions de poussières rapportées par l'Autriche et les Pays-Bas sont comprises entre 5 et 20 mg/Nm^3 en fonction du produit (voir également la section 2.3.3.1) et de la technologie disponible/employée.

2.3.9 Mesures de réduction des émissions aqueuses

Les mesures de réduction des émissions aqueuses couramment utilisées dans le secteur industriel des produits chimiques inorganiques en grands volumes sont généralement aussi applicables à l'industrie du carbonate de sodium [6, CEFIC, 2002], [13, EIPPCB, 2000], [31, R. N. Shreve, 1945], [48, W. Buchner et al, 1989], [78, World Bank, 1991].

Il convient cependant de souligner que certaines des mesures et des techniques employées pour la réduction des émissions aqueuses dans l'industrie du carbonate de sodium, décrites ci-dessous, sont spécifiques au procédé Solvay, aux matières premières utilisées dans les installations de production de carbonate de sodium de grande capacité et aux infrastructures accessibles localement pour faire face aux problèmes majeurs en matière d'environnement particuliers à l'industrie du carbonate de sodium [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [45, UBA - Allemagne, 2001].

2.3.9.1 Ammoniac

La distillation est la principale technique de réduction destinée à récupérer l'ammoniac et à le recycler dans le procédé. La récupération de l'ammoniac au cours de la phase de distillation se divise en deux phases :

- tout d'abord, une réaction chimique entre la liqueur mère (solution de chlorure d'ammonium) en sortie de l'étape de filtration et un alcali fort (lait de chaux) ;
- ensuite, le stripping à la vapeur de l'ammoniac rejeté.

L'alcali fort utilisé est une suspension de $Ca(OH)_2$ qui contient également toutes les substances inertes du calcaire calciné, les particules fines du calcaire non décomposé et des traces de cendres provenant de la source de carbone (en général, du coke) utilisée dans les fours pour la production de CO_2.

Au cours de la phase de réaction chimique de la distillation, le sulfate de calcium se cristallise sous de nombreuses formes complexes différentes, du fait de la présence d'ions sulfate dans la liqueur mère. Le sulfate de calcium peut apparaître sous forme de cristaux en suspension ou de dépôts de tartre, selon les conditions de la réaction, le temps de rétention, etc.

Le temps de rétention de cette réaction doit être suffisant pour garantir une cristallisation correct *in situ*, afin d'éviter tout entartrage des équipements en aval. Ce n'est qu'à l'expiration du temps de rétention que l'ammoniac rejeté peut passer à la phase de stripping à la vapeur, puis être recyclé dans le procédé. Les opérations élémentaires successives nécessitent le traitement du chlorure chaud, une alcalinité élevée et des liquides entartrants, chargés de solides en suspension. Au fil des années, les techniques utilisées ont été affinées pour optimiser le contact entre les composés de la réaction, afin d'optimiser le stripping optimal de l'ammoniac, malgré la charge en solides, tout en traitant les liquides à des débits très élevés (par exemple, environ 570 m^3/h pour une usine de production de carbonate de sodium d'une capacité annuelle de 500 kt).

L'efficacité de la récupération de l'ammoniac ne peut pas être améliorée à l'infini, car elle est régie par les lois d'équilibre physico-chimique. Toute augmentation de l'efficacité de la récupération de l'ammoniac nécessiterait de grandes quantités de vapeur supplémentaires ce qui, techniquement et économiquement, n'est pas faisable. De la vapeur à basse pression est utilisée dans la distillation pour extraire l'ammoniac de la solution. La quantité d'ammoniac restant dans l'effluent du distillateur est fonction de la quantité de vapeur consommée. Plus la quantité de vapeur utilisée est importante, plus la concentration d'ammoniac dans l'effluent en sortie du distillateur est importante. Du fait des limites théoriques liées aux lois d'équilibre physico-chimique, aux contraintes du transfert de masse et de chaleur, et aux conditions hydrodynamiques, la relation entre la consommation de vapeur et la concentration d'ammoniac est asymptotique. C'est pour cette raison que l'augmentation de la quantité de vapeur est limitée par les objectifs en matière d'économies d'énergie, d'autant plus que l'augmentation de la quantité d'énergie conduit à l'augmentation de la quantité de CO_2 émis pendant la production d'énergie.

Malgré les problèmes relatifs aux conditions décrits ci-dessus, il peut être conclu que, avec les équipements modernes appropriés et tout en restant viable économiquement, il est possible de maintenir les pertes d'ammoniac moyennes annuelles à une valeur aussi faible que 0,9 kg N-NH_3/t de carbonate de sodium (env. 1,1 kg de NH_3 par tonne de carbonate de sodium produit) [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Il convient de souligner que les équipements les plus anciens peuvent ne pas permettre de telles conditions et qu'il ne soit pas non plus économiquement intéressant de les remplacer [33, CEFIC-ESAPA, 2004]. Par ailleurs, des pertes d'ammoniac plus faibles (0,5 kg de N-NH_3/t de carbonate de sodium) sont rapportées par l'Allemagne [85, EIPPCB, 2004-2005] et le niveau minimal pouvant être atteint est estimé à 0,23 kg de N-NH_3/t de carbonate de sodium [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

C'est pourquoi une analyse de faisabilité doit être réalisée dans chaque cas pour juger de la viabilité économique et technique d'un projet de modernisation d'une unité de distillation et/ou d'amélioration du contrôle des procédés pour amener les pertes d'ammoniac au niveau le plus bas possible.

Du point de vue des besoins énergétiques, le stripping à la vapeur basse pression (1 à 3 bars abs) contribue de manière positive à une utilisation rationnelle et optimale de l'énergie primaire. Il s'agit du concept de base de l'efficacité élevée intégrée dans les systèmes de production combinée de chaleur et d'électricité.

L'utilisation de tels systèmes permet un fonctionnement optimal de la distillation comme condenseur final pour utiliser différents flux de vapeur, selon le lieu d'implantation de l'usine de production de carbonate de sodium et l'agencement des équipements.

Pour que les taux de récupération de l'ammoniac soient élevés, un contrôle automatique avancé du procédé ainsi qu'une vérification constante de la qualité des matières premières utilisées sont nécessaires.

2.3.9.2 Solides en suspension

L'effluent liquide en sortie de l'unité de distillation, après stripping de l'ammoniac, contient des solides qui sont une combinaison de ceux provenant du calcaire calciné (généralement via le lait de chaux), une certaine quantité de $CaCO_3$ formé par la réaction entre le lait de chaux et le CO_2 résiduel non désorbé du liquide contenant du NH_4Cl (malgré un taux de récupération supérieur à 95 %) et du sulfate de calcium précipité dû aux ions sulfate présents dans la saumure d'alimentation.

La quantité totale et la composition de ces solides dépendent de la composition des matières premières, à savoir le calcaire et saumure. Il s'agit principalement de $CaCO_3$, de $CaSO_4$, de $Mg(OH)_2$, et de composés d'alumine et de silice, ainsi que d'une petite quantité de chaux correspondant à l'excès réactif nécessaire pour décomposer efficacement le NH_4Cl. Les solides contenus dans les eaux résiduaires de la distillation représentent entre 90 et 700 kg/t de carbonate de sodium produit (pour la moyenne annuelle, voir la section 2.3.4.1, tableau 2.13).

Le type de traitement des effluents contenant des solides en suspension dépend des conditions locales. Il n'existe pas de technique de réduction en tant que telle pour éliminer les solides produits par le procédé de production de carbonate de sodium, c'est pourquoi l'impact sur l'environnement nécessite d'analyser les effets inter-milieux. Deux techniques de base sont utilisées:

- la dispersion totale (éventuellement avec séparation préalable des solides en suspension les plus volumineux) ;
- la séparation et le stockage des solides, et la dispersion du liquide.

Au fur et à mesure que le procédé Solvay a été amélioré, les matières solides ont fait l'objet de recherches et de tests afin de trouver des utilisations alternatives à ces solides. Les recherches ont concerné plusieurs domaines, notamment l'utilisation dans la construction (pour la fabrication des moellons et du ciment), comme matière de remplissage, comme matériaux de construction de chaussées, ainsi que dans l'agriculture comme conditionneur de sol et comme régulateur d'acidité. Les tentatives d'une solution viable à long terme ont échoué, essentiellement à cause de la teneur en chlorure des matériaux et de leurs propriétés physiques. De plus, la variabilité de la composition ne garantit pas une qualité constante du matériau, ce qui limite son utilisation à des applications à faible valeur pour lesquelles d'autres matériaux dont la préparation est plus simple existent déjà en abondance.

2.3.10 Gestion des émissions aqueuses

Le traitement des eaux résiduaires est l'opération environnementale dans laquelle on observe de grandes différences d'une installation de production à l'autre [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Allemagne, 2001], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

Eaux de refroidissement mises à part, les eaux usées des usines de production de carbonate de sodium sont caractérisées par une forte concentration de solides en suspension et de sels dissous, ainsi que par une température élevée et une forte alcalinité. Ces solides et ces sels sont des calcaires et des sels naturels qui n'ont pas réagi, ainsi que des cendres de coke (voir la section 2.4.7 et la figure 2.4 ci-dessous).

Les solides en suspension et les sels dissous proviennent de trois différentes étapes du procédé (les noms entre parenthèses correspondent au nom du flux de la figure 2.2) :

- la purification de la saumure (SL1) ;
- la récupération de l'ammoniac (SL2) ;
- le lavage du CO_2 provenant de la calcination du calcaire (SL3), qui ne représente qu'une petite partie des solides en suspension.

Dans la plupart des installations de production, l'effluent de la purification de la saumure est rejeté avec l'effluent de l'unité de distillation. Les possibilités d'utiliser les produits de la purification de la saumure sont mentionnées à la section 2.3.10.4.3. La composition typique varie en fonction de la

qualité des matières premières. Différentes techniques de traitement ont été développées selon la situation géographique des usines de production et les exigences des autorités de réglementation locales.

Les techniques de traitement des eaux résiduaires suivantes sont possibles :

- déversement direct de l'effluent brut, avec ou sans élimination d'une fraction des solides, et avec ou sans correction préalable du pH ;
- déversement indirect des eaux résiduaires après élimination des solides en suspension (pour réutilisation éventuelle de ce matériau ; voir section 2.3.10.4.2), et avec ou sans correction préalable du pH ;
- traitement supplémentaire pour fabriquer des produits dérivés, tels que le $CaCl_2$, etc. (voir la section 2.3.10.4.1).

Il existe deux types de base de traitement des solides en suspension, dont le choix dépend du lieu d'implantation de l'usine de production de carbonate de sodium et des gisements de matière première : la dispersion totale et/ou le dépôt/dispersion (séparation des solides en suspension et dispersion du liquide).

2.3.10.1 Dispersion totale

La dispersion totale, avec ou sans séparation préalable des solides en suspension grossiers [85, EIPPCB, 2004-2005], est utilisée lorsqu'une usine de production est implantée à proximité d'une mer ou d'un océan, ou de rivières à débit élevé [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004].

Cette technique permet d'assurer l'assimilation des solides avec les sédiments naturels de composition similaire. Les chlorures et autres sels solubles présents dans la fraction liquide sont dispersés dans un milieu qui, dans le cas de la mer, les contient déjà en grande quantité.

2.3.10.1.1 Exutoires en mer

Les eaux résiduaires de la production du carbonate de sodium contenant des solides en suspension sont parfois déversées directement dans la mer ou dans un estuaire soumis aux marées au moyen d'un canal ouvert ou d'exutoires sous-marins, conçus conformément aux études environnementales et techniques nécessaires. Pour plus d'informations sur cette technique, voir la section 2.4.7.2.

2.3.10.1.2 Déversement fluvial ou lacustre

Le déversement direct des eaux usées dans une eau douce a été signalé dans un cas sans traitement, et dans un autre cas avec élimination préalable des solides grossiers. Pour plus d'informations sur cette technique, voir la section 2.4.7.3.

Dans d'autres usines de l'Union européenne, les eaux usées rejetées dans une eau douce sont soumises à un traitement visant à éliminer les solides avant que la fraction soluble soit rejetée (voir les sections 2.3.10.2, 2.3.10.2.1, et 2.3.10.2.2 ci-dessous).

2.3.10.2 Dépôt/dispersion

La technique de dépôt/dispersion est généralement utilisée lorsque l'environnement ne permet pas une dispersion totale. Cette méthode implique la séparation physique de la phase liquide et de la phase solide. La phase liquide est ensuite déversée dans un cours d'eau local, avec ou sans correction du pH, selon les cas, et les solides sont utilisés pour construire le bassin de décantation lui-même.

Le rejet en sous sol des solides est employé lorsque les mines de sel se trouvent à proximité des usines de production, et lorsque les caractéristiques du gisement et le système d'extraction du sel le permettent.

Lorsque les conditions du marché l'autorisent, il est également possible d'utiliser les solides séparés, après traitement, comme engrais de chaux.

2.3.10.2.1 Bassins de décantation

La clarification par décantation de grandes quantités de solides en suspension des effluents aqueux est généralement réalisée au moyen de bassins de décantation. L'emplacement des bassins de décantation dépend de plusieurs facteurs. Pour une description plus détaillée de cette technique, notamment de l'objectif et des principes de la séparation liquide/solide, du fonctionnement, du contrôle, du confinement hydraulique, du recouvrement et de la fermeture finale des bassins de décantation, voir la section 2.4.7.4 ci-dessous.

2.3.10.2.2 Rejet en sous sol

Des méthodes de rejet en sous sol des solides de la distillation dans des cavités salines ont été développées. Tout d'abord, les matières insolubles en suspension sont séparées de la liqueur claire et sont introduites dans de la saumure brute saturée, dans laquelle elles se retrouvent à nouveau en suspension. La boue résultante est alors pompée dans des cavités salines volumineuses « désaffectées » prévues à cet effet dans lesquelles les solides décantent. La saumure acheminée jusqu'à la cavité est recyclée pour recommencer l'opération de transport des solides. Comme pour la décantation dans des bassins, la liqueur claire est déversée dans un cours d'eau local. Pour une description plus détaillée de cette technique, voir la section 2.4.7.5 ci-dessous.

2.3.10.3 Possibilités de rejet des effluents liquides

L'incidence du déversement direct de la phase liquide contenant des sels solubles dans des rivières dépend du débit de la rivière réceptrice et de variations de celui-ci, ainsi que des qualités intrinsèques de l'eau, notamment la salinité naturelle.

2.3.10.3.1 Égalisation dans des bassins de modulation

Dans certains cas où la taille des eaux réceptrices n'est pas très importante, ou lorsque le débit saisonnier est faible, un bassin d'égalisation peut être utilisé pour stocker l'effluent liquide décanté avant son rejet. La capacité de rétention d'un tel bassin de tamponnement est déterminée par la charge moyenne et la charme maximale à déverser, et par le débit diluant des eaux réceptrices. Le volume du bassin peut être l'équivalent de 6 à 9 mois de production (généralement une capacité de 3 millions de m^3).

L'utilisation optimale des bassins d'égalisation permet de minimiser l'impact du chlorure sur les eaux réceptrices et d'éviter des pointes de concentration lorsque le débit de la rivière est faible.

Pour déterminer les niveaux de contrôle appropriés, il est fondamental de tenir compte des conditions locales et de la qualité des eaux réceptrices.

Les bassins d'égalisation peuvent être aériens, construits avec des parois en terre ou en pierre, ou construits dans des zones excavées. Les parois et le fond de ces bassins doivent être étanches (généralement fabriqués avec des revêtements en béton ou en polyéthylène) ou doivent être équipés d'un système de pompage du liquide de fuite.

La gestion des bassins d'égalisation peut être optimisée grâce à un contrôle continu du débit et de la concentration en chlorure des eaux réceptrices, après mélange intégral, ce qui permet de contrôler le rejet quotidien autorisé.

2.3.10.3.2 Correction du pH

La valeur typique du pH de l'effluent brut est supérieure à 11,5 en raison de l'alcalinité des ions OH^- contenus dans le $Ca(OH)_2$. En théorie, la correction du pH d'un tel effluent peut être réalisé par mélange (dans des canaux ouverts ou des bassins) avec des eaux naturelles ou brutes contenant du bicarbonate de calcium dissous, par réaction avec du gaz contenant du CO_2 (par exemple, les gaz de combustion des centrales électriques), dans des colonnes de correction du pH ou par d'autres méthodes, si des solutions ou des eaux résiduaires acides sont disponibles.

En pratique, la correction du pH des eaux résiduaires de la production de carbonate de sodium est généralement réalisée en les mélangeant à des eaux naturelles, selon la réaction suivante :

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2\ CaCO_3 \downarrow + 2\ H_2O$$

Les eaux usées sont mélangées avec les eaux naturelles disponibles (soit des eaux de refroidissement après utilisation, soit des eaux de surface : rivière, canal, lac, mer, eau souterraine, etc.) selon un rapport typique eau naturelle/eau usée de 5:1 à 10:1. Les particules de $CaCO_3$ formées sont rejetées ou décantées dans des bassins, dans des lacs naturels ou artificiels, ou dans un canal du cours d'eau ou de l'estuaire prévu à cet effet.

Le temps de rétention hydraulique nécessaire à la décantation dans des eaux non tumultueuses est de 6 à 8 heures. L'élimination régulière des particules décantées est réalisée par dragage lorsque la vitesse du flux existant est insuffisante pour maintenir en suspension les particules jusqu'aux zones de décantation (mer, par exemple). Cette méthode présente de nombreux avantages : la méthode de correction du pH est efficace et fiable, aucun réactif supplémentaire n'est nécessaire, les particules décantées sont inertes, et aucun équipement de décantation et de mélange complexe, aucune instrumentation, ni aucun contrôle ne sont nécessaires.

2.3.10.4 Récupération et réutilisation des produits dérivés

2.3.10.4.1 $CaCl_2$ dissous dans les eaux résiduaires de la distillation

La récupération du $CaCl_2$ dissous présent dans les eaux résiduaires de la distillation nécessite une grande quantité d'énergie, principalement sous forme de vapeur, afin de concentrer la solution diluée en $CaCl_2$ solide (voir section 2.3.6.1). Par ailleurs, la demande du marché en $CaCl_2$ est limitée. Pour ces raisons, le nombre d'unités de récupération du $CaCl_2$ exploitées dans les usines de production de carbonate de sodium a progressivement diminué (voir également la section 7.11)

2.3.10.4.2 Solides en suspension dans les eaux résiduaires de la distillation

De nombreuses études ont été réalisées afin de dégager de nouvelles méthodes de récupération et de réutilisation des matières en suspension rejetées par l'unité de distillation.

La principale difficulté à surmonter est l'élimination de la teneur en sel des matières par plusieurs lavages successifs. Ces opérations consomment de très grandes quantités d'eau, selon la teneur en chlorures recherchée, qui doivent être rejetées ultérieurement sous forme de solution saline.

La deuxième difficulté est de déshydrater les matières jusqu'à un niveau d'humidité résiduelle acceptable pour le transport et la réutilisation. Cette opération peut être réalisée par décantation gravitationnelle et déshydratation, ce qui prend beaucoup de temps, ou par séchage dans un four rotatif, ce qui requiert une grande quantité d'énergie.

Les coûts associés à l'élimination complète et au traitement (décantation, lavage et déshydratation) pour réutiliser les solides en suspension dans les eaux usées d'une usine de production de carbonate de sodium sont élevés. Dans la plupart des cas, ils sont prohibitifs pour une intégration à grande échelle.

La récupération des solides grossiers en suspension dans les eaux de distillation a été expérimentée. L'efficacité de la clarification dans des hydrocyclones est limitée du fait de contraintes opérationnelles (entartrage, colmatage, érosion) et de la fréquence des interventions de maintenance et de nettoyage nécessaires.

La granulométrie étant plus élevée, la déshydratation de cette fraction s'en trouve simplifiée. Mais à cause de la teneur en chlorure restant (environ 15 %), un lavage préliminaire est nécessaire pour permettre toute réutilisation ou toute récupération.

Il reste d'autres obstacles à franchir, notamment trouver une application commerciale ou utile aux résidus. En général, leurs propriétés ne permettent pas leur utilisation dans les travaux de génie civil ou comme matériaux de construction, à cause de la présence de chlorures résiduels, de la

faible taille des particules, des caractéristiques thixotropes des matériaux et de la variabilité de leur composition.

Il existe certaines possibilités de récupération de ces solides dans l'industrie, par exemple pour l'amendement du sol, la fabrication du ciment, comme matières premières pour la fabrication de gypse, comme matériau de remplissage pour le béton, mais aucune de ces applications, à part l'amendement du sol, n'a été mise en œuvre à l'échelle industrielle. Dans ce dernier cas, la déshydratation finale est obtenue au moyen de filtres-presses, et le produit peut être utilisé sans séchage supplémentaire.

2.3.10.4.3 Produit de la purification de la saumure

La récupération de la fraction de $CaCO_3$ présente dans l'effluent de la purification de la saumure a été tentée à plusieurs reprises, mais elle s'est systématiquement heurtée au problème de la teneur en chlorure de l'effluent qu'il faut traiter et à celui des impuretés qui subsistent à l'issu du traitement. Le produit fini n'a jamais pu concurrencer les produits plus purs qui existent déjà sur le marché.

Des applications dans l'agriculture sont expérimentées dans le cas de sols acides à forte teneur en argile, mais l'utilisation du $CaCO_3$ récupéré se limite aux sols présentant les caractéristiques correspondantes.

Il est à noter que les métaux lourds provenant de la saumure se retrouvent dans les solides extraits de celle-ci pendant sa purification. C'est pourquoi, lorsqu'aucune application finale viable n'existe pour les solides provenant de la purification de la saumure, ils sont traités avec les autres solides produits par le procédé ou, lorsque les conditions géologiques le permettent, sont réinjectés séparément dans la couche de sel de laquelle le sel a été extrait à l'origine.

2.3.11 Gestion des matières solides

2.3.11.1 Fines de calcaire

La composition des fines de calcaire étant la même, ou presque, que celle du calcaire brut, elles peuvent être utilisées sans aucune restriction pour les travaux de génie civil et comme matériau de remplissage des routes, des autoroutes, des barrages et des berges, et pour la fabrication du ciment.

Dans certaines usines de production de carbonate de sodium existantes, elles sont principalement utilisées pour des applications internes (murs des digues, routes pour l'exploitation des carrières).

2.3.11.2 Morceaux de calcaire insuffisamment calciné

Le calcaire insuffisamment calciné peut être recyclé dans les fours à chaux afin d'être retraité. La fraction plus fine est, quant à elle, soit broyée et incorporée au lait de chaux, soit séparée et utilisée comme conditionneur de sol pour modification du pH, comme matière de remplissage pour le béton, comme matière première pour la fabrication du ciment ou comme matériau de remplissage pour la récupération du paysage des carrières. Le calcaire insuffisamment calciné peut aussi être utilisé comme matériau de construction des digues des bassins de décantation.

Une étape de broyage est nécessaire afin d'uniformiser la granulométrie et que celle-ci soit aussi fine que possible dans le cas de conditionneurs de sol ou aussi homogène que possible pour intégrer les particules au béton.

2.4 Techniques à prendre en compte pour la détermination des MTD

La présente section présente les techniques généralement considérées comme ayant le potentiel pour atteindre un haut degré de protection de l'environnement dans les industries concernées par le présent document. Les systèmes de gestion, les techniques intégrées aux procédés et les mesures

finales sont inclus. Il est cependant à noter que, dans une certaine mesure, ces trois domaines se chevauchent lorsqu'il s'agit d'obtenir des résultats optimaux.

Les procédures de prévention, de contrôle, de minimisation et de recyclage sont également prises en compte, tout comme la réutilisation des matériaux et de l'énergie.

Les techniques peuvent être présentées seules ou combinées entre elles pour atteindre les objectifs fixées par l'IPPC. L'annexe IV de la directive répertorie un certain nombre de considérations d'ordre général dont il faut tenir compte lors de la détermination des MTD ; les techniques de cette section répondent à une ou plusieurs de ces considérations. Dans la mesure du possible, une structure standard a été suivie pour exposer chaque technique, permettre la comparaison entre celles-ci, et pour les évaluer objectivement par rapport à la définition des MTD stipulée dans la directive.

Cette section n'est pas une liste exhaustive des techniques possibles, et d'autres peuvent exister ou être développées qui peuvent être tout autant conformes à la définition des MTD.

Une structure standard est suivie pour exposer chaque technique. Celle-ci est détaillée au tableau 2.27:

Informations considérées	Informations incluses
Description	Description technique du procédé
Avantages pour l'environnement	Principale(s) incidence(s) sur l'environnement de la technique considérée (procédé ou réduction), y compris les valeurs d'émission atteintes et les performances. Avantages pour l'environnement de la technique considérée par rapport aux autres.
Effets inter-milieux	Effets secondaires et inconvénients liés à la mise en œuvre de la technique considérée. Détail des problèmes environnementaux de la technique considérée par rapport aux autres.
Données opérationnelles	Données de performance sur les émissions/déchets et sur la consommation (matières premières, eau et énergie). Toute autre information utile sur l'exploitation, l'entretien et le contrôle de la technique considérée, y compris les aspects relatifs à la sécurité, les contraintes d'exploitabilité de la technique, la qualité de sortie, etc.
Applicabilité	Facteurs à prendre en compte lors de l'application et de l'intégration de la technique considérée (par exemple, espace disponible, spécifique au procédé).
Considérations économiques	Informations relatives aux coûts d'investissement et aux frais d'exploitation, et économies réalisables (par exemple, réduction de la consommation de matières premières, quantité de déchets), également par rapport à la capacité de la technique considérée.
Motivation de la mise en œuvre	Raisons de la mise en œuvre de la technique considérée (par exemple, législation différente, amélioration de la qualité de la production).
Exemples d'installation	Exemple d'installations dans lesquelles la technique est utilisée.
Références	Documents à consulter pour plus d'informations sur la technique considérée.

Tableau 2.27 : structure des informations suivie pour chaque technique décrite dans cette section

Il est également fait référence ici à la section 8.9, qui fournit des informations clés sur les systèmes de management environnemental (SME), qui représentent un outil pour les installations IPPC que les exploitants peuvent utiliser pour traiter les problèmes liés à la conception, la construction, la maintenance, l'exploitation et le déclassement de façon systématique et démontrable.

Les techniques applicables de manière globale dans l'industrie chimique, décrites dans le BREF sur les systèmes communs de gestion et de traitement des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique, ne sont pas incluses dans cette section (voir le BREF mentionné).

2.4.1 Conception intégrée et exploitation des installations de production de carbonate de sodium

Description

La conception intégrée d'une installation de production de carbonate de sodium selon le procédé Solvay, avec le niveau d'équipements de réserve et de secours nécessaire au sein de l'installation et les centrales électriques/chaudières connexes *in situ* (voir également la section 2.4.2), permet une exploitation continu et à long terme des installations de production de carbonate de sodium, ce qui est une caractéristique singulière de l'industrie européenne du carbonate de sodium.

Contrairement à certaines installations de fabrication de produits chimiques inorganiques (caractérisées par des produits similaires comme les solutions et les sels inorganiques, et donc sujettes à des problèmes identiques conduisant à l'entartrage des équipements et à la cristallisation des matières du procédé dans l'installation), qui sont arrêtées au moins une fois par an, les installations de production de carbonate de sodium fonctionnent en continu pendant plusieurs années avant d'être arrêtées pour effectuer les opérations de maintenance programmée.

En raison de la complexité et de l'inertie d'une installation de production de carbonate de sodium selon le procédé Solvay, il est fondamental que la conception soit minutieuse, afin d'assurer la flexibilité opérationnelle requise pour l'installation qui permet d'arrêter individuellement certaines unités tout en continuant d'exploiter l'installation, réduisant par là même les pertes et les émissions générées aux cours des périodes d'exploitation instable (après le démarrage jusqu'à retrouver un fonctionnement stable). Si la flexibilité opérationnelle requise pour l'installation est insuffisante, il est nécessaire d'avoir recours à des équipements de secours.

Voici quelques exemples de telles unités de secours dans les différentes parties du procédé de production de carbonate de sodium : fours à chaux, compresseurs de CO_2, colonnes de carbonatation, filtres et fours de bicarbonate, et chaudières pour fournir en continu de la vapeur dans les conditions de température et de pression requises par le procédé.

Avantages pour l'environnement

Rendements énergétique et des matières premières plus élevés, et réduction de l'incidence de la production de carbonate de sodium sur l'environnement (voir la section 2.3 et le tableau 2.11). Par exemple, un niveau global d'émission gazeuse d'ammoniac à long terme inférieur à 1,5 kg de NH3/tonne de carbonate de sodium ne peut être atteint que sur de longues périodes de fonctionnement stable. Toutefois, d'autres données disponibles dans l'industrie du carbonate de sodium indiquent que des émissions gazeuses de sources ponctuelles de 0,06 kg de NH_3/tonne de carbonate de sodium ont été relevées.

Effets inter-milieux

Aucun effet inter-milieux négatif. Les effets sur la production de déchets et l'utilisation de l'énergie sont généralement positifs.

Données opérationnelles

Les performances typiques de la production de carbonate de sodium sont indiquées à la section 2.3 et dans le tableau 2.11. Au moins une installation a rapporté plusieurs années d'exploitation continue avant un arrêt programmé.

Applicabilité

Applicable, en principe, aux grandes installations de production de carbonate de sodium selon le procédé Solvay, lorsque l'économie d'échelle concerne la production de carbonate de sodium.

Considérations économiques

Pas de données disponibles mais l'expérience montre que, sur plusieurs années, l'investissement dans les équipements de secours est compensé par l'augmentation de la production, la diminution des déchets et une meilleure utilisation de l'énergie.

Motivation de la mise en œuvre

Améliorations de l'utilisation des matières premières et de l'énergie, et réduction de l'impact de l'industrie du carbonate de sodium sur l'environnement.

Exemples d'installation
Usine de production de carbonate de sodium de Torrelavega (Espagne).

Références
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Allemagne, 2001], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [76, Union of Inorganic Industry, 1977].

2.4.2 Conversion énergétique des combustibles primaires

Description
Le procédé Solvay nécessite de grandes quantités de vapeur, dont une grande partie est utilisée à basse pression. C'est pourquoi il est possible d'inclure dans une installation de production de carbonate de sodium un système de production d'électricité en réduisant la pression de la vapeur dans un groupe de turbogénérateurs. Ainsi, l'électricité est produite avec coproduction de vapeur dans des centrales à production combinée, avec un niveau d'efficacité très élevé étant donné que toute la vapeur qui quitte les turbines est utilisée dans le procédé (voir également la section 2.3.7.1). La possibilité d'utiliser de grandes quantités de vapeur produite, surtout avec une faible valeur énergétique, fait de l'industrie du carbonate de sodium un secteur idéal pour installer des systèmes de production combinée. Ces installations, en général avec des turbines à gaz, ont été installées dans certains complexes de production de carbonate de sodium et leur utilisation a conduit à l'augmentation du rendement énergétique global de la production.

Les caractéristiques principales suivantes s'appliquent particulièrement à l'industrie du carbonate de sodium :

- besoin d'énergie sous différentes formes dans le procédé Solvay, y compris sous forme de vapeur à différents niveaux de pression, avec une très forte demande pour la condensation de vapeur, en parfaite adéquation avec le concept stratégique des centrales à production combinée ;
- production à grande échelle du carbonate de sodium, permettant également de réaliser des économies d'échelle dans les centrales à production combinée associées ;
- facteur de temps d'exploitation des installations de production de carbonate de sodium élevé, ce qui favorise l'utilisation des centrales à production combinée les plus fiables et les plus modernes et justifie l'investissement dans de tels systèmes.

Les caractéristiques mentionnées ci-dessus justifient l'application des centrales à production combinée dans l'industrie du carbonate de sodium, quelle que soit la source d'énergie primaire (par exemple, charbon par rapport au gaz naturel) utilisée pour la production combinée de vapeur et d'électricité.

Avantages pour l'environnement
Rendement énergétique plus élevé pour la conversion des combustibles primaires utilisés dans les centrales à production combinée associées aux installations de production de carbonate de sodium, réduisant ainsi les émissions de CO_2 et de SO_X sur le site. La grande fiabilité de la fourniture de vapeur et d'électricité au moyen d'une centrale à production combinée implantée sur le site permet un fonctionnement stable de l'installation, ce qui se traduit par une réduction des émissions du procédé de production de carbonate de sodium.

Effets inter-milieux
Aucun effet inter-milieux négatif. Effets positifs sur le rendement énergétique global du site, en particulier lorsque la centrale à production combinée fonctionne au gaz naturel et utilise des turbogénérateurs à gaz efficaces.

Données opérationnelles
Des niveaux d'efficacité d'environ 90 % sont atteints, étant donné que la quasi totalité de la vapeur qui quitte les turbines est utilisée dans le procédé.

Applicabilité
Applicable à toutes les grandes installations de production de carbonate de sodium selon le procédé Solvay pouvant être facilement raccordées au réseau de gaz naturel et, en particulier, lorsque l'intégration de la centrale à production combinée à l'installation de production de carbonate de sodium permet des économies d'échelle (voir également la section 2.4.1 ci-dessus). Par ailleurs, comme le montre l'exemple autrichien, certaines installations de production de carbonate de sodium sont associées à des centrales à production combinée fonctionnant au charbon. La coproduction d'énergie dans l'Union européenne dérive aussi de la directive du Conseil 2004/8/CE du 11 février 2004 visant à promouvoir la production combinée sur la base de la chaleur utile dans le marché intérieur de l'énergie, l'industrie du carbonate de sodium étant l'un des meilleurs secteurs de l'industrie chimique où employer la production combinée de chaleur et d'électricité.

Considérations économiques
Une rapide comparaison de l'énergie primaire requise par une installation de production de carbonate de sodium associée à une centrale à production combinée et de l'énergie primaire requise par la production séparée de vapeur et d'électricité (au moyen d'une centrale électrique classique au charbon et de chaudières pour la production de vapeur) montre qu'il est possible de réaliser jusqu'à 30 % d'économies en utilisant la production combinée au gaz. De plus, les émissions de CO_2, de SO_X et NO_X sont réduites de façon importante [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Motivation de la mise en œuvre
- réduction des coûts de fabrication du carbonate de sodium ;
- augmentation du rendement énergétique du complexe de production de carbonate de sodium ;
- réduction de l'impact de la production de carbonate de sodium sur l'environnement.

Exemples d'installation
Usine de production de carbonate de sodium de Torrelavega (Espagne).
L'intégration de centrales à production combinée aux installations de production de carbonate de sodium se rencontre dans plusieurs installations de l'UE-25.

Références
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [86, Conseil de l'Union européenne, 2004]. Voir également le BREF sur les grandes installations de combustion.

2.4.3 Optimisation du procédé de production de carbonate de sodium pour éviter les émissions excessives de CO_2

Description
Les activités industrielles qui utilisent de façon irréversible, par combustion, des ressources naturelles contenant des ions carbonate (CO_3^-), par exemple le calcaire, au cours desquelles du dioxyde de carbone est produit, contribuent à l'augmentation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère et aux changements climatiques. La fabrication de carbonate de sodium selon le procédé Solvay (qui nécessite également la combustion de calcaire pour produire la chaux nécessaire à la production de carbonate de sodium), fait partie de ce groupe d'activités industrielles.

Il est à noter, cependant, que les émissions de CO_2 dues au procédé de fabrication du carbonate de sodium lui-même sont relativement modérées, car :

- Le CO_2 produit par la calcination du calcaire est, pour la majeure partie, utilisé dans le procédé de fabrication du carbonate de sodium. Chaque tonne de carbonate de sodium contient environ 415 kg de CO_2, ce qui représente plus de 3 millions de tonnes de CO_2 par an pour la production de carbonate de sodium dans l'UE-25.
- Une partie du CO_2 (qui serait autrement rejetée dans l'atmosphère) peut être réutilisée dans la production de bicarbonate de sodium raffiné, généralement associée à l'industrie du

carbonate de sodium. Environ 170 kt de CO_2 par an sont utilisées actuellement par la production de bicarbonate de sodium au niveau régional dans l'UE-25, les capacités actuelles combinées de $NaHCO_3$ représentant environ 650 kt par an (voir la section 2.3.6.2).

- Seul l'excès de CO_2, total, compris tout au plus entre 200 et 400 kg/t de carbonate de sodium (voir le tableau 2.11), est rejeté dans l'atmosphère.

Cependant, il est évident que le carbonate de sodium ne peut pas être considéré comme un puits de CO_2 final, la majeure partie du CO_2 étant à nouveau émise dans les secteurs en aval (par exemple, dans l'industrie du verre) dans lesquels le carbonate de sodium est utilisé pour produire de nouveaux produits à valeur ajoutée. Bien que ces émissions de CO_2 en aval ne puissent être attribuées à la fabrication du carbonate de sodium, une activité industrielle directement référencée à l'annexe I, 4.2.(d) de la directive IPPC, afin d'analyser la protection de l'environnement dans son ensemble, il est nécessaire de se concentrer sur l'optimisation du procédé de production de carbonate de sodium afin d'éviter des émissions de CO_2 excessives au niveau de l'usine de production de carbonate de sodium elle-même.

Avantages pour l'environnement

Malgré la quantité globale nette d'émission de CO_2 générée par la production de carbonate de sodium, au total entre 200 et 400 kg/t de carbonate de sodium au maximum, l'émission d'une quantité substantielle de CO_2 peut être évitée de façon globale en optimisant le procédé de production de carbonate de sodium (et, au niveau local/régional, en intégrant à la production de carbonate de sodium la production de bicarbonate de sodium raffiné).

La réduction de la quantité d'excès de CO_2 rejeté dans l'atmosphère contribue de façon positive au ralentissement de l'épuisement des ressources naturelles (calcaire) et au ralentissement du changement climatique.

Effets inter-milieux

Aucun effet inter-milieux négatif n'a été rapporté.

Données opérationnelles

Le cycle de récupération du CO_2 (CO_2 provenant des fours à chaux et de la calcination) est illustré à la figure 2.2.

L'un des concepts fondamentaux du procédé Solvay est l'usage intégré du CO2 et de la chaux en aval dans le procédé afin de maintenir le rendement des matières à un niveau élevé dans le procédé et afin d'éviter des émissions excessives de CO_2 par l'usine de production de carbonate de sodium. Pour cela, il est nécessaire que le flux de CO_2 concentré dans le cycle de récupération du CO_2 (une boucle prépondérante du procédé) soit stable et très équilibré.

Outre le maintien de la stabilité requise du flux de CO_2 et la flexibilité opérationnelle élevée, entre, d'une part, les fours à chaux (en général, plusieurs fours sont utilisés) et, d'autre part, la calcination du bicarbonate brut (plusieurs fours sont en général utilisés), puis via l'étape de compression du CO_2 (en général, plusieurs turbocompresseurs sont alimentés par le CO_2 épuré et refroidi) jusqu'à la phase de carbonatation (ici encore, plusieurs colonnes de carbonatation sont employées), plusieurs étapes du procédé peuvent être directement optimisées pour réduire la quantité de CO_2 rejeté dans l'atmosphère.

Ceci s'applique en particulier à la calcination du calcaire et aux paramètres d'exploitation de cette phase du procédé, avec une gamme de température des fours la plus étroite possible et une quantité minimale d'air en excès utilisé pour atteindre une concentration élevée en CO_2 (voir les sections 2.2.1.2.2, 2.3.8.1 et 2.4.4), à la sélection d'une qualité optimale pour le calcaire (voir les section 2.2.2.2 et 2.4.7.1) et le combustible, en général du coke (voir la section 2.2.2.3), ainsi qu'au maintien des paramètres optimaux du procédé au cours de la carbonatation de la saumure ammoniacale (voir les sections 2.2.1.2.4, 2.3.8.2 et 9.2.2) et de la calcination du bicarbonate brut (voir la section 2.2.1.2.6).

En outre, si les conditions du marché le permettent, l'augmentation du niveau d'intégration des installations de production de bicarbonate de sodium raffiné aux installations de production de

carbonate de sodium (voir la section 2.3.6.2) peut également avoir une incidence positive sur l'optimisation de l'exploitation des deux types d'installation afin d'éviter une émission excessive de CO_2 par le procédé de production du carbonate de sodium.

Applicabilité
L'optimisation du procédé visant à réduire les émissions de CO_2 est, à des degrés variables, applicable à toutes les installations de production de carbonate de sodium dans l'UE-25. Cette technique est largement appliquée dans l'industrie du carbonate de sodium de l'UE-25.

Considérations économiques
D'après les tendances actuelles du prix du CO_2 sur le marché d'échange des émissions en Europe, chaque tonne d'émission de CO_2 dont le rejet dans l'atmosphère a été évité vaut environ 20 à 33 euros (données de septembre 2005). Pour une usine de production de carbonate de sodium typique d'une capacité de 500 kt, réduire de 100 kg/tonne de carbonate de sodium la quantité de CO_2, au prix du CO_2 le plus bas de 20 euros/tonne, permet un bénéfice brut d'environ 1 million d'euros par an.

Motivation de la mise en œuvre
Outre le ralentissement du changement climatique via la réduction des émissions de CO_2, l'optimisation du procédé de production de carbonate de sodium conduit directement à une baisse des coûts de fabrication du carbonate de sodium.

Exemples d'installation
Pour l'optimisation du procédé de production de carbonate de sodium et l'intégration de l'installation de production de bicarbonate de sodium raffiné à l'installation de production de carbonate de sodium :

Usine de production de carbonate de sodium de Torrelavega (Espagne).
Usine de production de carbonate de sodium de Dombasle (France).
Usine de production de carbonate de sodium de Rosignano (Italie).
Usine de production de carbonate de sodium de Winnington (Royaume-Uni).

Références
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [79, BIPROKWAS, 1985-1995], [76, Union of Inorganic Industry, 1977], [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.4.4 Fours à chaux à cuve verticale pour la production de CO_2 concentré et de chaux réactive

Description
La décomposition du calcaire pour la fabrication du carbonate de sodium impose de nombreuses contraintes quant au type et à la conception des fours pouvant être utilisés. Ces contraintes sont notamment:

- une concentration de CO_2 dans le gaz résultant la plus élevée possible (>40 %) ;
- la fourniture d'un excès de CO_2, au-delà de la quantité stœchiométrique, pour la réaction de production du carbonate, cet excès provenant de la source d'énergie ;
- une production de chaux réactive élevée, l'un des principaux paramètres de la calcination du calcaire, fondamental pour des performances globales du procédé Solvay élevées ;
- une efficacité thermique maximale du procédé de calcination du calcaire ;
- la capacité à supporter une granulométrie du calcaire très hétérogène afin de minimiser le traitement évitable du calcaire et les pertes au niveau de l'extraction de la carrière ;
- une capacité par unité élevée correspondant au tonnage de calcaire à traiter.

L'analyse des types de four standard disponibles tels que les fours verticaux, rotatifs, annulaire et Maerz, fonctionnant au coke, au mazout ou au gaz naturel, permet de conclure que le four à cuve verticale, alimenté au coke, représente le meilleur compromis pour l'industrie du carbonate de sodium, satisfaisant aux contraintes mentionnées précédemment (voir également le BREF sur l'industrie du ciment et de la chaux).

Un four à cuve vertical permet :

- d'obtenir une concentration de CO_2 comprise entre 36 et 42 %. Les autres types de four ne permettent d'obtenir qu'une concentration de CO_2 comprise entre 25 et 32 % ;
- de produire une quantité supplémentaire de CO_2 (en plus de celle due à la décomposition du calcaire) par combustion du coke, suffisante pour alimenter une installation de production de carbonate de sodium et une installation de production de bicarbonate de sodium raffiné, si tant est qu'une telle installation soit intégrée au complexe de production de carbonate de sodium (voir le figure 1.15, la section 2.5 et la figure 2.3) ;
- une production élevée de chaux réactive, l'un des facteurs fondamentaux pour réduire la quantité de chaux surcuite lors de la phase d'extinction de la chaux en aval, ce qui contribuera à réduire la quantité de solides en suspension dans les eaux résiduaires de l'unité de distillation (voir la figure 2.2 et la section 2.4.7.1) ;
- d'obtenir le rendement thermique maximal compatible avec les contraintes mentionnées précédemment. Les besoins énergétiques des autres solutions sont jusqu'à 52 % supérieures à celle d'un four vertical ;
- d'utiliser une granulométrie du calcaire plus hétérogène. Les autres types de four nécessitent un calcaire de meilleure qualité et dont la granulométrie est plus homogène, ce qui aboutit à de plus grandes quantités de fines rejetées et une utilisation moins efficace des ressources naturelles ;
- la conception et l'exploitation d'un four vertical présentent également l'avantage d'offrir une réserve de gaz de plusieurs heures sans perte du contrôle du four, ce qui est crucial pour la flexibilité de l'exploitation en continu des unités de production de carbonate de sodium situées en aval, sans qu'il soit nécessaire d'installer une unité de stockage tampon de grande capacité pour le CO_2.

Avantages pour l'environnement

Une concentration de CO_2 plus élevée dans le gaz d'extraction des fours à chaux, un élément fondamental pour que le rendement énergétique et des matières premières du procédé de production de carbonate de sodium reste élevé. À mesure que la productivité du procédé augmente, l'incidence de la production de carbonate de sodium sur l'environnement diminue. Un rendement énergétique élevé, une concentration de CO_2 en sortie plus importante et une plus grande flexibilité de l'installation de production de carbonate de sodium sont les résultats pouvant être obtenus.

Effets inter-milieux

Aucun effet secondaire ni inconvénient ne sont associés à l'application de cette technique.

Données opérationnelles

Des fours à cuve verticale de différentes capacités sont exploités dans les installations de production de carbonate de sodium à travers l'UE-25. Ils se caractérisent par des durées de vie différentes, des spécifications techniques différentes garanties par les fournisseurs et donc présentent des procédures de maintenance différentes.

En moyenne, entre 590 et 900 kg de chaux calcinée sont produits par tonne de carbonate de sodium. L'intensité énergétique de la section des fours à chaux d'une usine de production de carbonate de sodium typique atteint environ 2,2 à 2,8 GJ/tonne de carbonate de sodium (voir les tableaux 2.11 et 2.22), ce qui équivaut environ à 2,4 à 3,1 GJ/tonne de chaux brute calcinée.

Les objectifs de cette technique sont l'obtention d'une concentration élevée du gaz d'extraction (40 à 42 % de CO_2) et une grande production de chaux réactive.

Les niveaux d'émissions de la section des fours à chaux sont de l'ordre de 200 à 300 kg de CO_2/t de carbonate de sodium produit (voir la section 2.3.8.1.1).

Applicabilité

Applicable à toutes les installations de production de carbonate de sodium de l'UE-25 (ainsi qu'à toutes celles qui utilisent le procédé Solvay dans le monde).

Considérations économiques
Aucune donnée disponible.

Motivation de la mise en œuvre
Amélioration de la productivité et de la flexibilité de l'installation de production de carbonate de sodium, ainsi que du rendement énergétique et des matières premières, réduisant par là même l'incidence du procédé sur l'environnement (c'est-à-dire les émissions gazeuses, aqueuses et solides).

Exemples d'installation
Les fours à cuve verticale sont utilisés par tous les fabricants de carbonate de sodium de l'UE-25.

Références
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978]. Voir également le BREF sur l'industrie du ciment et de la chaux (fours verticaux utilisés dans d'autres industries).

2.4.5 Centrifugation du bicarbonate de sodium brut : économies d'énergie

Description
La technique disponible visant à économiser l'énergie consommée par ce procédé (voir la section 2.3.7.2) consiste à diminuer la teneur en eau du bicarbonate de sodium brut par centrifugation avant la phase de calcination pour réduire la quantité d'énergie nécessaire à sa décomposition.

Le bicarbonate de sodium brut, précipité au cours de la phase de carbonatation, est envoyé dans la phase de filtration pour séparer les cristaux de bicarbonate. Du fait des différentes caractéristiques des cristaux de bicarbonate (taille, forme) et des grands volumes de production du procédé de fabrication de carbonate de sodium, des filtres rotatifs ou des filtres à vide à courroie sont de préférence utilisés pour la filtration du bicarbonate dans l'industrie européenne du carbonate de sodium. Après filtration, la teneur en eau du bicarbonate de sodium brut varie généralement entre 15 et19 %, la valeur inférieure représentant un objectif évident.

Plus la teneur en eau du gâteau du filtre est élevée, moins le procédé est efficace, et plus la quantité d'énergie nécessaire dans la phase suivante de calcination du bicarbonate de sodium, où le bicarbonate de sodium humide est converti en carbonate de sodium sec calciné, est importante.

Une réduction assez importante de la teneur en eau dans le bicarbonate brut séparé peut être obtenue par centrifugation, technique à la suite de laquelle le bicarbonate est plus sec avec une teneur en eau de l'ordre de 12 à14 %, voire moins, si un système de sédimentation des cristaux de bicarbonate est utilisé en amont de la centrifugation. La réduction de la teneur en eau du bicarbonate brut par centrifugation aboutit à la réduction de la quantité d'énergie nécessaire à sa décomposition dans la phase de calcination en aval.

La centrifugation du bicarbonate brut permet d'économiser de l'énergie en réduisant l'humidité du gâteau de filtration (de 5 à 6 points). Mais cette possibilité doit tenir compte des points suivants :

- la qualité des cristaux de bicarbonate a plus d'importance pour les centrifugeuses que pour les filtres à courroie ou à tambour pour garantir une bonne filtrabilité (et la qualité de la suspension de bicarbonate peut varier avec le temps) ;
- la qualité des cristaux a moins d'importance si la centrifugation est une deuxième étape de filtration (en aval d'un filtre à courroie ou à tambour) ;
- les coûts d'investissement et les frais d'exploitation des centrifugeuses sont relativement élevés.

Avantages pour l'environnement
Économies d'énergie, ce qui se traduit directement par la réduction des besoins de vapeur dans la phase de calcination du bicarbonate de sodium, la réduction de la quantité de combustible utilisée et la réduction des émissions de CO_2, SO_X et de NO_X par la centrale électrique/chaudière associée.

Effets inter-milieux
Certains inconvénients peuvent résulter de la nécessité de contrôler avec rigueur et en continu les paramètres du procédé au cours de la phase de carbonatation en amont dans le but de s'assurer que les caractéristiques des cristaux de bicarbonate de sodium conviennent pour la centrifugation. Une quantité d'énergie supplémentaire est nécessaire pour permettre la centrifugation de la suspension de bicarbonate brut.

Données opérationnelles
La centrifugation est une opération élémentaire parfaitement connue, appliquée dans toute l'industrie chimique à une échelle industrielle. Dans l'UE-25, deux fabricants polonais utilisent cette technique, principalement dans le but d'augmenter la capacité de la calcination. Selon les fabricants de carbonate de sodium japonais, les cristaux de bicarbonate de sodium obtenus dans les carbonateurs modifiés en amont (voit la section 9.2) sont adaptés à la centrifugation continue et la teneur en eau des cristaux est réduite d'environ 30 % par rapport aux systèmes conventionnels.

Applicabilité
En principe, applicable à toutes les installations de production de carbonate de sodium, selon la configuration de l'installation, l'agencement des équipements et l'espace disponible.

L'efficacité de la centrifugation quant à la réduction de la teneur en eau avant calcination dépend de la forme et de la taille des cristaux formés à l'étape de carbonatation en amont. C'est pourquoi, pour une efficacité optimale, cette technique doit être analysée parallèlement aux améliorations qui peuvent être apportées à la phase de carbonatation (voir la section 9.2), particulièrement lorsque les centrifugeuses servent de première étape de filtration.

Considérations économiques
Il a été rapporté que la consommation d'énergie dans la phase suivante de calcination du bicarbonate de sodium, l'une des étapes consommant le plus d'énergie dans le procédé de production de carbonate de sodium, a été réduite d'environ 10 %.

L'installation de centrifugeuses doit, dans tous les cas, être le résultat d'une analyse avantages-coûts, les conclusions dépendant fortement de la situation locale et du type d'installation de production de carbonate de sodium considéré (installation nouvelle ou existante).

Motivation de la mise en œuvre
Amélioration du rendement énergétique global du procédé de production de carbonate de sodium et diminution des coûts de fabrication du carbonate de sodium.

Exemples d'installation
Usines de production de carbonate de sodium d'Inowroclaw et de Janikowo (Pologne).

Références
[91, Takuji Miyata, 1983], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [53, EIPPCB, 2004], [33, CEFICESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.4.6 Récupération de l'ammoniac dans la phase de distillation

Description
Dans le procédé Solvay, l'ammoniac est, en principe, un adjuvant de réaction circulant dans le procédé (voir la figure 2.2). Environ 0,5 tonne d'ammoniac par tonne de carbonate de sodium circule dans la boucle de récupération de l'ammoniac, alors que l'apport extérieur d'ammoniac est d'environ 0,8 à 2,1 kg de NH_3 par tonne de carbonate de sodium produit (voir le tableau 2.11).

L'efficacité de la récupération de l'ammoniac dans la boucle de récupération est supérieure à 99,5 % (voir la section 2.2.1.2.7 ci-dessus), grâce à l'efficacité de la récupération de l'ammoniac dans la phase de distillation, dont les performances sont cruciales pour réduire l'incidence de la production de carbonate de sodium sur l'environnement.

Comme décrit à la section 2.3.9.1, la distillation est la première technique de réduction pour la récupération de l'ammoniac et le recyclage dans le procédé. Le stripping de l'ammoniac gazeux de la solution au moyen de vapeur à faible pression participe de manière positive à l'utilisation rationnelle de l'énergie et favorise l'utilisation des centrales à production combinée dans les installations de production de carbonate de sodium (voir les sections 2.3.9 et 2.4.2).

Lorsque le fonctionnement de la phase de distillation se fait correctement, les pertes d'ammoniac dans les eaux résiduaires de l'unité de distillation varient entre 0,23 et 1,55 kg de N-NH_3/t de carbonate de sodium, ce qui équivaut environ à 0,3 à 1,9 kg de NH_3 par tonne de carbonate de sodium (voir les tableaux 2.11 et 2.13, et les sections 2.3.8.2, 2.3.8.3 et 2.3.9.1). Parallèlement, la quantité d'eaux résiduaires de l'unité de distillation ne doit pas dépasser la plage de fonctionnement de 8,5 à 10,7 m^3 par tonne de carbonate de sodium (voir le tableau 2.13).

Outre la quantité de vapeur utilisée et les pertes d'ammoniac dans les eaux résiduaires, qui sont les principaux indicateurs du bon fonctionnement de l'unité de distillation, la quantité d'eaux résiduaires de l'unité de distillation doit être contrôlée en fonction des bilans massique et thermique théoriques du procédé Solvay.

Les mesures de réduction de l'incidence des eaux usées sur l'environnement, en particulier en ce qui concerne les solides en suspension et les métaux lourds rejetés avec celles-ci, sont discutées séparément à la section 2.4.7 ci-dessous.

Avantages pour l'environnement

Efficacité élevée de la récupération de l'ammoniac dans l'unité de distillation avec recyclage de l'ammoniac gazeux dans l'unité d'absorption de l'ammoniac en amont (où il est absorbé dans la saumure saline).

Il est crucial que l'unité de distillation soit exploitée efficacement afin de maximiser la récupération d'ammoniac dans le procédé de production de carbonate de sodium et de minimiser l'incidence des eaux résiduaires de cette production sur l'environnement (eaux usées).

Plus précisément, la composition (y compris les solides en suspension) et la quantité d'eaux usées en sortie de l'unité de distillation (voir le tableau 2.13) sont des points fondamentaux pour le traitement postérieur (séparation solide/liquide) de ces eaux résiduaires et pour l'incidence de la production de carbonate de sodium sur l'environnement (voir les sections 2.3.4, 2.3.9 et 2.3.10 ci-dessus, et la section 2.4.7 ci-dessous).

Effets inter-milieux

Plus la quantité de vapeur utilisée est importante, plus la concentration en ammoniac des eaux résiduaires de l'unité de distillation est faible. Cependant, l'augmentation de la quantité d'énergie utilisée pour la production de vapeur a pour corollaire l'augmentation de la quantité de CO_2 émis dans l'atmosphère pendant la production de vapeur. C'est pourquoi il est important d'optimiser au cas par cas le procédé en tenant compte des effets techniques, économiques et environnementaux, ainsi que des conditions locales de l'installation de production de carbonate de sodium.

Données opérationnelles

Voir le tableau 2.13, les sections 2.3.4, 2.3.9 et 2.3.10 ci-dessus, et la section 2.4.7 ci-dessous.

Applicabilité

Applicable à toutes les installations de production de carbonate de sodium de l'UE-25 (ainsi qu'à toutes celles qui utilisent le procédé Solvay dans le monde).

Considérations économiques

Les coûts de la récupération d'ammoniac sont liés aux coûts de la vapeur et de la chaux, ainsi qu'aux coûts d'investissement engendrés par la construction de l'installation de distillation.

Comme mentionné précédemment, lorsque la distillation fonctionne correctement, il est possible d'atteindre un niveau moyen annuel de 0,23 à 1,55 kg N-NH_3/t de carbonate de sodium pour les pertes d'ammoniac. Avec des équipements adéquats et modernes, il est actuellement possible d'arriver à réduire les pertes d'ammoniac dans les eaux résiduaires de l'unité de distillation à une

valeur inférieure à 0,9 kg de N-NH_3/t de carbonate de sodium. Toutefois, il est à noter que les équipements anciens peuvent ne pas permettre d'atteindre de tels niveaux.

C'est pourquoi il est important d'examiner chaque cas avec précision, en tenant compte également de l'incidence de la production de carbonate de sodium sur l'environnement à l'extérieur du site en question, afin de déterminer s'il est intéressant de remplacer les équipements de l'unité de distillation.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction de l'impact de la production de carbonate de sodium sur l'environnement.
Voir les tableaux 2.11 et 2.13, ainsi que les sections 2.3.4, 2.3.9, 2.3.10, 2.4.2 et 2.4.7.

Exemples d'installation
Usine de production de carbonate de sodium de Torrelavega (Espagne).
Usine de production de carbonate de sodium de Bernburg (Allemagne).

Références
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [40, CEFIC-ESAPA, 2003], [45, UBA - Allemagne, 2001], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [86, Conseil de l'Union européenne, 2004], [106, Sodawerk Stassfurt GmbH &Co. KG, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Voir également les BREF sur la gestion des eaux usées et des effluents gazeux (CWW), sur les principes généraux de surveillance (MON), sur le traitement des déchets (WT) et sur la gestion des résidus et des stériles des activités minières (MTWR).

2.4.7 Gestion des eaux usées de la production du carbonate de sodium

Comme l'indiquent les informations des sections 2.2.2, 2.3.4, 2.3.9 et 2.3.10, ainsi que la figure 2.4 ci-dessous, il existe plusieurs possibilités de réduction de l'impact des eaux résiduaires provenant de la production du carbonate de sodium sur l'environnement. L'accent est mis sur la qualité élevée des matières premières (essentiellement le calcaire, mais aussi la saumure et le coke), et sur le traitement et le rejet de ces eaux usées.

Natural limestone deposit	Gisement naturel de calcaire
Quarry	Carrière
Quarry waste	Déchets de carrière
Transport	Transport
Stock pile	Stockage
Re-grading	Re-calibrage
Fine stone waste	Déchets de pierres fines
Graded stone	Pierres calibrées
Coke or coal	Coke ou charbon
Kiln	Four
Backstone	Calcaire insuffisamment calciné
MoL grit waste (2)	Déchets solides du LdC (2)
Lime dissolver	Dissolveur à chaux
MoL grit mill	Broyage des solides du LdC
Salt deposit	Mine de sel
Solution mining	Extraction par dissolution
Raw brine	Saumure brute
Brine purification	Purification de la saumure
Brine purification solids (1)	Solides de la purification de la saumure (1)
Na_2CO_3 NaOH $CA(OH)_2$	Na_2CO_3 NaOH $CA(OH)_2$
Purified brine	Saumure purifiée

Ammonia soda process	Procédé Solvay
Soda ash	Carbonate de sodium
Filter liquor NH_4CL + NaCl	Liqueur du filtre NH_4CL + NaCl
Ammonia prelimer and distiller	Préchauleur et distillateur à ammoniac
Distillation liquid waste stream	Eaux résiduaires de la distillation
Optional coarse grit removal	Élimination facultative des solides grossiers
Solid/liquid separation	Séparation solide/liquide
Calcium chloride	Chlorure de calcium
Direct dispersion to the aqueous environment	Dispersion directe dans l'environnement aquatique
To landfill or beneficial application	Vers décharge ou application spécifique
Liquid to the aqueous environment (with or without pH neutralisation)	Rejet du liquide dans l'environnement aquatique (avec ou sans neutralisation du pH)
Solids to settling ponds, underground brine cavities or diffuse land spreading	Acheminement des solides vers des bassins de décantation, des cavités salines souterraines ou pour épandage diffus
Key to symbols:	Légende :
Raw material	Matière première
Product	Produit
Waste to the environment	Déchets rejetés dans l'environnement
Variant dependent upon raw material quality, local situation, etc.	Le choix dépend de la qualité des matières premières, de la situation locale, etc.
(1) Brine purification solids may be handled with the solids from distillation	(1) Les résidus solides de la purification de la saumure peuvent être traités avec les résidus solides de la distillation
(2) MoL = Milk of Lime	(2) LdC = Lait de Chaux

Figure 2.4 : interconnexions entre les matières premières, les produits et les déchets dans la production de carbonate de sodium
[108, CEFIC-ESAPA, 2005]

Comme indiqué à la section 2.3.10, les eaux usées de la production de carbonate de sodium dans l'UE-25 sont :

- rejetées directement dans l'environnement aquatique (voir la section 2.3.10.1.1 sur la dispersion totale via des exutoires en mer et la section 2.3.10.1.2 sur la dispersion totale dans les lacs et rivières ;
- rejetées via des bassins de décantation (sédimentation des solides) et éventuellement via des bassins de modulation, puis déversées dans l'environnement aquatique (voir la section 2.3.10.2 sur le dépôt/dispersion, en particulier la section 2.3.10.2.1 sur les bassins de décantation et la section 2.3.10.3.1 sur l'égalisation par des bassins de modulation) ;
- rejetées après élimination des solides et rejet de ceux-ci dans des cavités salines (voir la section 2.3.10.2.2 sur le dépôt/dispersion, rejet en sous sol).

Le bilan massique du précédé Solvay montre que la teneur en solides en suspension dans les eaux usées est directement liée à la teneur en $CaCO_3$ du calcaire. Par ailleurs, les métaux lourds contenus dans les matières premières traversent tout le procédé de production et se retrouvent dans les eaux résiduaires de l'unité de distillation.

C'est pourquoi plusieurs techniques peuvent être utilisées pour réduire l'incidence des eaux usées rejetées dans l'environnement aquatique.

2.4.7.1 Choix de la qualité appropriée du calcaire, de la saumure de sel et du coke

Description

La qualité des matières premières de base (calcaire, saumure de sel et coke) joue un rôle important dans la production de carbonate de sodium et son incidence sur l'environnement. En particulier, la qualité du calcaire disponible est fondamentale pour la production du carbonate de sodium, que ce soit en ce qui concerne sa teneur en $CaCO_3$ ou sa pureté, notamment les traces de métaux lourds. Les propriétés de calcination du calcaire sont également extrêmement importantes et sont une condition préalable à une production élevée de chaux réactive, utilisée dans le procédé, en aval (voir les sections 2.2.2.2 et 2.4.4 ci-dessus).

Les solides en suspension dans les eaux usées proviennent de la chaux (produite à partir du calcaire), des sulfates de la saumure de sel et du carbonate de calcium qui se forme au cours du procédé. La charge de solides en suspension dans les eaux résiduaires de l'unité de distillation varie entre 90 kg/tonne (dans le meilleur des cas) et 700 kg/tonne de carbonate de sodium produit (dans le pire des cas), en fonction de la qualité du calcaire choisi et des paramètres du procédé pendant la calcination du calcaire et l'extinction de la chaux (voir les sections 2.2.2.2 et 2.4.4 ci-dessus, et la section « Données opérationnelles » ci-dessous).

Les métaux lourds proviennent principalement des impuretés présentes dans les calcaires utilisés dans le procédé Solvay pour la production de CO_2 et de chaux. Bien qu'il n'y ait pas de rapport entre la teneur en $CaCO_3$ et la teneur en métaux lourds des calcaires, quelle que soit la masse de métaux lourds présents dans le calcaire, elle se retrouvera dans les eaux résiduaires de l'unité de distillation.

Avantages pour l'environnement

Plus les matières premières sont pures et réactives, plus l'impact global de la production de carbonate de sodium sur l'environnement est limité, en particulier pour ce qui est des eaux résiduaires de l'unité de distillation et de la charge de solides en suspension et de métaux lourds contenus dans les eaux usées.

Il est à noter que la teneur en $CaCO_3$ du calcaire varie entre 84 et 99 %. Cette variation induit un rapport de 1 à 16 dans la fraction du calcaire qui ne peut être convertie et est de ce fait, tout comme la réactivité du calcaire, un facteur très important pour la réduction de l'incidence sur l'environnement, à l'intérieur ou à l'extérieur de l'usine de production de carbonate de sodium.

Effets inter-milieux

Outre le coût supplémentaire dû au transport des matières premières depuis des gisements distants (utilisation d'énergie supplémentaire et impact correspondant sur l'environnement) dans les cas où des matières premières de qualité adéquate ne sont pas accessibles à proximité de l'installation, aucun effet secondaire ou inconvénient n'est associé à l'application de cette technique.

Plus les matières premières en amont d'une installation de production de carbonate de sodium donnée sont pures et réactives, moins la quantité de matière de départ nécessaire à l'obtention d'une quantité équivalente de carbonate de sodium est importante, et plus les quantités de déchets produits sont faibles.

Données opérationnelles

Pour plus d'informations, voir les sections 2.2.2, 2.2.4, 2.3.4, 2.3.5, 2.3.9, 2.3.10, 2.3.11 et 2.4.4 ci-dessus.

Les récentes analyses menées dans plus de 20 carrières de calcaire en Europe ont permis de dégager certaines données sur la composition moyenne et la teneur en métaux lourds de neuf calcaires parmi ceux utilisés dans la production de carbonate de sodium dans l'UE-25. Ces données sont présentées dans le tableau 2.7 ci-dessous.
D'autres données relatives à la qualité de la saumure de sel et du coke utilisés pour la production de carbonate de sodium, qui n'ont pas besoin d'être rappelées ici, sont présentées à la section 2.2.2 ci-dessus.

Il est à noter cependant que plus le calcaire est pur et réactif, plus le rendement énergétique et des matières premières du procédé de production de carbonate de sodium est élevé, plus la quantité de

chaux surcuite est faible, et plus la charge de solides en suspension dans les eaux résiduaires de l'unité de distillation sera faible (voir la section 2.4.4 ci-dessus).

Applicabilité
Applicable à toutes les installations de production de carbonate de sodium de l'UE-25. Deux cas où les fabricants de carbonate de sodium ont soit changé leur approvisionnement en calcaire, soit envisagé de passer à une qualité de calcaire supérieure ont été rapportés. Un autre fabricant a changé de gisement de calcaire à cause de l'épuisement du gisement précédent.

Considérations économiques
Outre les données générales qui s'appliquent à une usine de production de carbonate de sodium, qui ne sont toujours pas accessibles au public, aucune donné détaillée n'est disponible. Par ailleurs, il est difficile de valoriser tous les matériaux récupérés.

Plus le calcaire est pur et réactif, plus la quantité de déchets solides à évacuer est faible, ce qui se traduit par la réduction des coûts de rejet. L'augmentation des coûts du transport des matières premières (essentiellement pour le calcaire provenant de gisements distants) a un impact négatif. Toutefois, plus le calcaire est pur, moins la quantité de matière première à transporter est importante, d'où une réduction des coûts de transport supplémentaires.

Il est également à noter que la majorité des fabricants de carbonate de sodium propriétaires de leurs terrains et de leurs installations d'extraction de matières premières ne peuvent pas les rejeter sans compromettre leur viabilité économique. C'est pourquoi, dans chaque cas, une étude de faisabilité précise avec une analyse avantages-coûts minutieuse est nécessaire avant toute décision stratégique relative au changement de gisement de matière première pour la production de carbonate de sodium (voir également la section 2.2.2.2 ci-dessus).

Motivation de la mise en œuvre
Réduction significative de l'impact sur l'environnement de la production de carbonate de sodium et amélioration globale de l'efficacité du procédé Solvay.

Exemples d'installation
Usine de production de carbonate de sodium de Rheinberg (Allemagne).
Usine de production de carbonate de sodium de Delfzijl (Pays-Bas).

Références
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Allemagne, 2001], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005], [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

2.4.7.2 Dispersion totale des eaux usées : via un exutoire en mer

Description
La dispersion totale des eaux usées via un exutoire en mer peut être utilisée lorsqu'une usine de production est implantée à proximité de la mer. Le point de déversement est situé de telle sorte que les eaux usées sont dispersées en haute mer par les courants naturels et qu'elles ne puissent pas être ramenées vers le rivage sous l'effet de la marée ou d'une tempête. La conception d'un exutoire en mer nécessite, outre les calculs hydrauliques, une étude détaillée du milieu récepteur afin de définir les coordonnées du point de déversement pour que la dispersion puisse être suffisante et l'incidence sur l'environnement minimale. Voir également les sections 2.3.10.1 et 2.3.10.1.1.

Avantages pour l'environnement
Cette technique permet la dispersion des matières solides dans l'environnement et leur assimilation avec les sédiments naturels de composition similaire, et permet d'éviter qu'ils soient ramenés sur le rivage. Les chlorures et autres sels solubles présents dans les eaux résiduaires sont dispersés dans la mer, qui les contient déjà en grande quantité.

Outre certaines données correspondant à l'usine de production de carbonate de sodium située en Espagne (indiquant que les concentrations de métaux lourds dans les organismes benthiques sont bien inférieures aux limites autorisées), aucune donnée sur la concentration des métaux lourds en

mer n'est disponible concernant les installations européennes de production de carbonate de sodium implantées à proximité de la mer, si ce n'est que la qualité des matières premières influe sur la charge de métaux lourds.

Effets inter-milieux
Aucun effet secondaire ni inconvénient associé à l'application de cette technique n'a été rapporté.

Données opérationnelles
Certaines données d'ordre général sont disponibles auprès de l'usine de production de carbonate de sodium de Torrelavega (Espagne).

L'étude de l'impact de l'usine de production de carbonate de sodium de Torrelavega sur l'environnement aquatique de la zone côtière de la mer Cantabrienne a été conduite en 1995, avant la reconstruction et l'extension du nouvel exutoire en mer, mis en service en juillet 2002.

Cette étude indique des concentrations excessives de sels inorganiques (principalement du $CaCl_2$, NaCl et du $CaCO_3$ de la distillation) dans l'eau de mer à proximité du rivage et des concentrations considérablement moindres de ces sels dans l'eau de mer au-delà de 600 m du rivage.

Ceci a conduit au projet de prolongement de l'exutoire en mer de Torrelavega jusqu'à 660 m du rivage et 14 m de profondeur, à la limite de la haute mer, permettant ainsi une bonne dispersion des sels dans l'eau de mer.

Environ 1 000 m^3 d'effluent liquide, contenant des solides en suspension, peuvent être rejetés chaque heure dans la mer Cantabrienne par l'usine de production de carbonate de sodium de Torrelavega via ce nouvel exutoire en mer.

Une nouvelle étude examine en détail les améliorations apportées à l'environnement marin et côtier deux ans après la mise en service du nouvel exutoire ainsi que l'incidence de la production du carbonate de sodium sur l'environnement aquatique de la mer Cantabrienne dans la région côtière de Torrelavega.

Applicabilité
Selon les conditions locales, y compris les caractéristiques de l'environnement aquatique, cette technique peut être appliquée aux usines de production de carbonate de sodium de l'Union européenne situées à proximité de la mer et à distance rentable d'un point de déversement en haute mer adapté.

Considérations économiques
Pas de données disponibles, outre le fait que l'exutoire en met de Torrelavega a été conçu par une société d'ingénierie spécialisée pour un coût de 5 millions d'euros.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction de l'incidence des eaux résiduaires de la production du carbonate de sodium sur l'environnement marin à proximité d'une usine de production de carbonate de sodium donnée.

Exemples d'installation
Usine de production de carbonate de sodium de Torrelavega (Espagne).

Références
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.4.7.3 Élimination des solides grossiers des eaux usées, en particulier pour les rejets lacustres et fluviaux

Description
La technique de séparation est une combinaison de séparations granulométriques visant à extraire la fraction grossière de solides en suspension, suivie d'un lavage pour éliminer le chlorure restant des matières récupérées (voir le diagramme de la figure 2.5 ci-dessous).

Liquid from NH3 recovery	**Effluent liquide de la récupération du NH_3**
Multihydrocyclones	**Multihydrocyclones**
dp <50 µm	**dp <50 µm**
Washing water	**Eau de lavage**
Rake classifier	**Classificateur à râteaux**
dp <150 µm	**dp <150 µm**
Coars 'sand' **Dp50% = 400 µm**	**« Sable » grossier** **$Dp_{50\%}$ = 400 µm**
Liquid discharge to river	**Rejet de l'effluent liquide dans la rivière**

Figure 2.5 : séparation de la fraction de solides grossiers des eaux résiduaires de la distillation
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Les eaux résiduaires de l'unité de distillation sont pompées et envoyées jusqu'à un groupe d'hydrocyclones fonctionnant en parallèle (multi-hydrocyclones). La surverse des hydrocyclones contient la fraction de solides les plus fins (généralement moins de 50 µm), tandis que la sousverse contient une boue concentrée composée des solides les plus gros.

La sousverse est envoyée jusqu'à un classificateur à râteaux où les particules les moins grosses (<150 µm) sont maintenues en suspension par le mouvement des râteaux jusqu'à ce qu'elles passent par-dessus un déversoir. La fraction grossière décante rapidement et est transportée jusqu'au fond incliné du classificateur par le mouvement des râteaux. De l'eau décarbonée est pulvérisée pour nettoyer les sables entraînés et éliminer le chlorure restant. La granulométrie étant importante, la déshydratation de cette fraction est réalisée par drainage.

Avantages pour l'environnement
Cette technique vise à réduire la quantité de solides en suspension rejetés dans les eaux continentales (lac ou rivière), avant dispersion des matières solides dans l'environnement aquatique, sans créer d'effet inter-milieux supplémentaires (déchets solides).

Le déversement des eaux résiduaires de la distillation sans traitement préalable peut avoir un impact significatif sur les eaux continentales et cette technique vise à réduire cet impact.

Effets inter-milieux
Outre la consommation d'énergie et d'eau de lavage, un effet inter-milieux important peut exister si tous les solides extraits ne peuvent pas être utilisés comme produit. La réduction des solides rejetés dans l'eau produit un flux de sortie solide sous forme de déchet ou de produit. L'eau peut être réutilisée pour le lavage des chlorures afin d'éviter de consommer davantage d'eau.

Données opérationnelles
Les données opérationnelles concernant la séparation de la fraction grossière des solides en suspension des eaux usées (efficacité de la séparation, consommation d'eau et d'énergie) sont résumées dans le tableau 2.28 ci-dessous.

Séparation des solides grossiers des eaux résiduaires de la distillation **Données opérationnelles** (1)	
Solides séparés ($dp_{50\%}$ 400 µm)	
kg/t de carbonate de sodium	20 – 40
% de la masse de solides en entrée	15 – 25
Humidité (%)	<30
Teneur en chlorure (%)	<1,2
Granulométrie	
Étendue (µm)	60 – 2 000
Moyenne (µm)	400
Eau de lavage (m^3/t de carbonate de sodium)	0,4 – 0,7
Énergie (kWh/t de carbonate de sodium)	2,6
(1) D'après les données opérationnelles de l'usine de production de carbonate de sodium de	

Rheinberg

Tableau 2.28 : Séparation des solides grossiers des eaux résiduaires de la distillation [85, EIPPCB, 2004-2005]

Il est à noter que l'efficacité de la séparation de la fraction grossière des solides en suspension des eaux usées au moyen de multi-hydrocyclones et d'un clarificateur est assez limitée à cause des contraintes opérationnelles (entartrage, colmatage, érosion, corrosion) et du fait que le système nécessite une maintenance et un nettoyage fréquents.

Voir également la section 2.3.4.1 sur les eaux résiduaires de la distillation, la section 2.3.9.2 sur les solides en suspension et la section 2.3.10.1.2 sur les rejets lacustres et fluviaux.

Applicabilité
Cette technique est applicable à toutes les installations de production de carbonate de sodium de l'UE, en particulier aux installations implantées dans les terres qui ne disposent pas de bassins de décantation et qui ne peuvent pas rejeter leurs effluents liquides directement dans un lac ou une rivière sans séparation préalable des solides en raison d'une capacité d'absorption limitée des eaux réceptrices. L'applicabilité est cependant conditionnée par l'existence ou non d'une utilisation pratique des solides récupérés (voir la rubrique Effets inter-milieux).

Considérations économiques
L'ordre de grandeur des coûts d'investissement est de 3 millions d'euros. Les frais d'exploitation et les coûts de maintenance sont élevés en raison des caractéristiques abrasives de la boue.
Le produit fait concurrence comme conditionneur de sol à d'autres produits dérivés industriels contenant du calcium et peut être vendu sur le marché local à des prix qui ne couvrent pas les dépenses engagées.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction de la quantité de solides rejetés dans l'environnement aquatique (lac ou rivière). Dans le cas de l'usine de Rheinberg, le but était d'atteindre la même quantité de solides séparés par tonne de carbonate de sodium produit que celle d'une autre usine de production de carbonate de sodium qui rejetait également ses eaux usées dans le Neckar en Allemagne (voir la rubrique Exemples d'installation ci-dessous).

Exemples d'installation
Usine de production de carbonate de sodium de Rheinberg (Allemagne).

Remarque : Cette technique était également utilisée auparavant dans l'usine de production de carbonate de sodium de Heilbronn (Allemagne) dont la capacité de production était plus faible (cette installation est à présent fermée) et qui avait de grandes difficultés à vendre les solides récupérés.

Références
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Allemagne, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]

2.4.7.4 Dépôt/dispersion : bassins de décantation

Description
Objectifs et principes de la séparation solide/liquide
La clarification par décantation de grandes quantités de solides en suspension présents dans les effluents aqueux se fait généralement grâce à des bassins de décantation (également appelés « décanteurs » ou « lagunes de décantation »). Les fines de calcaire ou les particules solides sédimentées dans le bassin peuvent être utilisées, dans certains cas, pour construire en construire les parois au fur et à mesures que ces matières s'accumulent dans le bassin. La hauteur du dépôt peut atteindre 25 à 40 m au-dessus du niveau du sol. L'effluent aqueux est collecté en plusieurs points via des séparateurs et des conduites d'évacuation et acheminé jusqu'à un canal en périphérie destiné à collecter toutes les eaux d'évacuation.

Pour une usine de production de carbonate de sodium d'une capacité de 500 kt/an, la surface nécessaire pour installer un bassin en phase de décantation est d'au moins 15 à 30 ha, mais peut être beaucoup plus importante (selon la quantité et les caractéristiques des matières décantées) afin de limiter le nombre de phases successives de décantation/séchage (2 à 4 fois/an). Le bassin en phase de séchage peut représenter une surface supplémentaire équivalent à une à deux fois la surface d'exploitation, soit une surface totale occupée de 60 à 120 ha pour une usine de production de carbonate de sodium d'une capacité de 500 kt/an. La surface dédiée peut être plus grande (selon les caractéristiques des matières décantées et des conditions locales) et représenter plusieurs fois la surface minimale mentionnée ci-dessus.

L'emplacement des bassins de décantation dépend de plusieurs facteurs, notamment : la surface disponible pour une occupation continue à long terme du terrain, la distance entre l'usine et le point de déversement final, les caractéristiques hydrogéologiques et géologiques du sous-sol et l'incidence sur le paysage. Les bassins de décantation occupent une grande surface de terrain qui pourrait autrement servir à une production agricole ou à d'autres fins, selon les plans de développement de l'infrastructure locale. Par ailleurs, un tel dépôt modifie le paysage, c'est pourquoi il est possible que les autorités locales refusent d'accorder un permis de construire pour celui-ci.

Dans le cas où des sédiments alluvionnaires avec une certaine valeur marchande sont disponibles (graviers ou sables), la zone peut être creusée au préalable, augmentant ainsi le volume disponible pour le dépôt, les matières excavées étant utilisées comme produits pour les travaux de génie civil.

Confinement hydraulique
En règle générale, le fond des bassins n'est pas construit de sorte à être complètement imperméable, d'une part en raison de la surface occupée, et d'autre part en raison de la nécessité d'assurer un drainage suffisant du dépôt à travers les parois et le fond de celui-ci. Ceci est essentiel pour la stabilité structurelle des parois et du bassin lui-même.

Afin de contrôler le drainage et le rejet des sels (principalement du NaCl et du $CaCl_2$) du dépôt, il est fréquent de placer le dépôt sur un sol imperméable sans aquifère superficiel ou de recourir à un confinement hydraulique afin de diriger l'eau qui a été en contact avec le sel vers des eaux de surface (rivière ou lac).

Avantages pour l'environnement
Les bassins de décantation se caractérisent par une efficacité très élevée de la sédimentation des matières solides en suspension dans les eaux résiduaires de la distillation (voir les sections 2.3.4.1, 2.3.9.2 et 2.3.10.2.1).

En Allemagne, une efficacité supérieure à 99,5 % pour la sédimentation a été rapportée (débit entrant de matières décantables d'environ 400 à 500 kg/t de carbonate de sodium, et débit sortant inférieur à 2 kg/t de carbonate de sodium).

Étant donné que la majorité des solides en suspension, y compris les métaux lourds, sont séparés des eaux résiduaires, des eaux usées plus claires sont déversées dans le cours d'eaux local, réduisant ainsi l'incidence de la production de carbonate de sodium sur l'environnement aquatique.

Effets inter-milieux
La mauvaise utilisation des bassins de décantation peut être à l'origine d'émission non contrôlées d'effluents liquides dans les eaux de surface et souterraines locales (voir la rubrique Données opérationnelles, en particulier le paragraphe Contrôle pendant l'exploitation ci-dessous). Des émissions atmosphériques diffuses sont également produites avec l'évaporation de l'eau, mais aucune donnée précise n'est disponible.

Données opérationnelles
Exploitation des bassins de décantation
En général, deux à quatre bassins sont construits et utilisés en alternance (un bassin est utilisé pour la décantation, un autre ou plus pour le séchage des dépôts et le drainage de l'eau).

Les parois périphériques du bassin sont agrandies en utilisant des fines de calcaire (taille 0/30 ou 0/40 mm), du calcaire non calciné en morceaux plus ou moins gros, éventuellement mélangé à des cendres de chaudière ou aux matières décantées elles-mêmes. Cette pratique de séchage est appelée « repos » ou « consolidation ». Dans le cas de bassins volumineux, l'utilisation de plusieurs bassins n'est pas nécessaire.

Contrôle pendant l'exploitation
Pendant l'exploitation normale, plusieurs paramètres sont mesurés et contrôlés pour sécuriser l'exploitation et pour que l'efficacité de la décantation soit correcte : niveau piézométrique, débits en entrée et en sortie du bassin, solides en suspension restants (<250 mg de solides en suspension/litre). Des inspections visuelles régulières sont effectuées pour détecter tout dysfonctionnement. Un contrôle piézométrique régulier permet de surveiller la stabilité des parois ; d'autres mesures géophysiques sont aussi effectuées.

Recouvrement et fermeture finale
Le bassin est fermé lorsque la hauteur finale est atteinte. La fermeture finale peut inclure le recouvrement de la derrière couche avec de la terre (généralement d'une épaisseur de 0,5 à 1,5 m), avec une pente et un drainage des eaux pluviales hors du bassin appropriés.

Le paysage peut être amélioré par verdissement naturel ou par plantation d'arbres et création d'habitats naturels pour la faune (y compris de petites mares), ou des activités de loisir peuvent être aménagées sur le site (notamment les activités sportives). Étant donné que les matériaux sont inertes, aucune disposition particulière d'interdiction d'accès au site n'est nécessaire. Le drainage naturel du dépôt éliminera progressivement les sels solubles.

Applicabilité
Applicable à toutes les installations de production de carbonate de sodium de l'Union européenne, à condition que la surface nécessaire soit disponible.

Considérations économiques
Des bassins de décantation (2 x 20 ha) ont été construits récemment à La Madeleine (France) pour un coût de 7 millions d'euros. Ce chiffre n'est qu'un exemple, le coût étant fortement lié aux conditions locales.

Motivation de la mise en œuvre
Protection de l'environnement aquatique.

Exemples d'installation
Usine de production de carbonate de sodium de Stassfurt (Allemagne).
Usine de production de carbonate de sodium de Bernburg (Allemagne).
Usine de production de carbonate de sodium de La Madeleine (France).

Références
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Allemagne, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005], [41, Solvay S.A., 2003], [106, Sodawerk Stassfurt GmbH &Co. KG, 2002]

2.4.7.5 Dépôt/dispersion : rejet en sous sol

Description
La saumure utilisée pour la fabrication du carbonate de sodium est généralement produite par la dissolution *in situ* du sel provenant d'une couche de sel située à une profondeur oscillant entre 200 et 1 500 m sous le niveau du sol. Le volume des cavités entièrement exploitées est de l'ordre de 500 000 à 2 000 000 m^3. Le volume réel après dissolution dépend de la configuration de la cavité de saumure, de la profondeur et de l'épaisseur de la mine de sel, et des possibilités d'utilisation ultérieure (stockage de gaz, par exemple). Lorsque les conditions sont favorables, chaque cavité est une unité autonome, sans connexion à d'autres cavités et hermétique à l'eau, ce qui permet d'éviter tout contact entre la saumure saturée dans la cavité et les aquifères sous-jacents ou sus-jacents, ou les écoulements souterrains.

Des méthodes de rejet en sous sol des solides de la distillation dans des cavités salines ont été développées. La première étape consiste à séparer les matières insolubles en suspension de la liqueur claire dans des épaississeurs et de les remettre en suspension dans de la saumure brute saturée. La boue résultante est alors pompée dans des cavités salines volumineuses « désaffectées » prévues à cet effet dans lesquelles les solides décantent. La saumure amenée jusqu'à la cavité est recyclée pour recommencer l'opération de transport des solides.

Les aspects les plus fondamentaux de cette opération sont les suivants :

- éviter la dilution de la saumure saturée avec de l'eau qui pourrait conduire à une dissolution supplémentaire du sel avec éventuellement déstabilisation de la cavité ;
- contrôle de la concentration en sulfate de calcium dans la saumure pour éviter l'entartrage des conduites ;
- contrôle de la température.

Comme pour la décantation dans des bassins, la liqueur claire est déversée dans un cours d'eau local et peut nécessiter une correction du pH (voir la section 2.3.10.3.2) au moyen de diverses techniques.

Si l'excès de CO_2 sert à réduire l'alcalinité de la liqueur, il est nécessaire de séparer les solides par la suite, avant de rejet la liqueur dans le cours d'eau local. Lorsque la décantation des solides dans des bassins est utilisée parallèlement au rejet dans des cavités, la capacité du bassin est maintenue par dragage régulier des matières solides, mise en suspension dans de la saumure saturée et rejet dans la cavité de saumure.

Avantages pour l'environnement
Le rejet en sous sol assure une grande efficacité de la sédimentation des matières solides en suspension dans les eaux résiduaires de la distillation (voir la section 2.3.4.1). Étant donné que la majorité des solides sont séparés de ces eaux résiduaires, ce sont des eaux usées plus pures qui quittent les cavités de saumure saline souterraines et sont rejetées dans le cours d'eau local, d'où une réduction significative de l'impact sur l'environnement aquatique.

Effets inter-milieux
Aucun effet secondaire ni inconvénient associé à l'application de cette technique n'a été rapporté.

Données opérationnelles
Outre les informations présentées à la rubrique « Description » ci-dessus, aucune autre donnée n'est disponible.

Applicabilité
Applicable à toutes les installations de production de carbonate de sodium de l'UE-25, lorsque les cavités de saumure de sel ne sont pas utilisées pour stocker du gaz naturel, et lorsque celles-ci satisfont aux paramètres techniques requis pour le rejet en sous sol des solides de la production du carbonate de sodium.

Considérations économiques
Aucune donnée disponible.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction de l'impact de la production de carbonate de sodium sur l'environnement aquatique.

Exemples d'installation
Usine de production de carbonate de sodium de Winnington (Royaume-Uni)

Références
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.5 Meilleures Techniques Disponibles pour la production du carbonate de sodium selon le procédé Solvay

Pour bien comprendre cette section et son contenu, le lecteur est invité à se reporter à la préface de ce document et notamment à son cinquième paragraphe intitulé « Compréhension et utilisation du présent document ». Les techniques et les niveaux (ou séries de niveaux) d'émission ou de consommation y afférents exposés dans la présente section ont été évalués au moyen d'un processus itératif comportant les étapes suivantes :

- recensement des principaux problèmes environnementaux du secteur, notamment :
    - rendement limité du procédé Solvay, dû aux limites inhérentes à l'équilibre chimique, avec une conversion des cations Na^+ de l'ordre de 70 % et des anions CO_3^{2-} de l'ordre de 80 %, qui est directement responsable des incidences de la production du carbonate de sodium sur l'environnement [85, EIPPCB, 2004-2005] ;
    - rôle de la qualité des matières premières utilisées (y compris la teneur en métaux lourds), en particulier du calcaire, dans l'impact global de la production de carbonate de sodium sur l'environnement ;
    - volume relativement important des eaux usées rejetées par le procédé dans l'environnement aquatique ;
    - charge des solides en suspension dans les eaux usées, y compris les métaux lourds provenant des matières premières, et possibilités limitées de les séparer des eaux usées, dans tous les sites de production de carbonate de sodium. Les options de gestion optimales dépendent des conditions locales, mais, dans plusieurs sites, la solution retenue est la dispersion sans séparation des solides en suspension ;
- étude des techniques les plus adaptées à la résolution de ces fondamentaux ;
- détermination des meilleurs niveaux de performance dans le domaine de l'environnement, sur la base des données disponibles dans l'Union européenne et dans le monde ;
- étude des conditions dans lesquelles ces niveaux de performance ont été atteints, telles que les coûts, les effets inter-milieux et les éléments moteurs de la mise en œuvre de ces techniques ;
- sélection des meilleures techniques disponibles (MTD) et des niveaux (ou séries de niveaux) de consommation ou d'émission qui leur sont associés pour ce secteur, au sens général, conformément à l'article 2, paragraphe 11, et à l'annexe IV de la directive.

L'avis des experts du BEPRIP et des groupes de travail techniques concernés a joué un rôle capital, à chacune de ces étapes comme en ce qui concerne la présentation des informations présentées dans ce document.

Sur la base de cette évaluation, la présente section expose les techniques et, dans la mesure du possible, les niveaux de consommation et d'émission associés à l'utilisation des MTD considérées comme adaptées au secteur dans son ensemble. Dans bien des cas, il reflète les performances actuelles de certaines installations dans ce secteur. Lorsque des niveaux de consommation ou d'émission « associés à l'utilisation des MTD », cela signifie que ces niveaux correspondent aux performances environnementales prévisibles an cas d'application dans le secteur considéré des techniques décrites, compte tenu des coûts et des avantages inhérents à la définition des MTD. Toutefois, ce ne sont pas des valeurs limites de consommation ou d'émission et elles ne doivent en aucun cas considérées comme telles. Certaines techniques peuvent, dans des cas bien particuliers permettre d'atteindre de meilleurs résultats en matière de niveaux de consommation ou d'émission mais, en raison des coûts entraînés et des considérations inter-milieux qu'elles impliquent, elles ne peuvent pas être considérées comme des MTD pour le secteur dans son ensemble. Cependant, on peut considérer, dans certains cas spécifiques où il existe des motivations particulières, qu'il est justifié d'atteindre ces niveaux.

Les niveaux de consommation et d'émission associés à l'utilisation des MTD doivent toujours être envisagés en association avec des conditions de référence bien précises (périodes de calcul des moyennes, par exemple).

Il faut distinguer la notion de « niveaux associés à l'utilisation des MTD » expliquée ci-dessus de la notion de « niveau pouvant être atteint » qui apparaît ailleurs dans le présent document. Lorsqu'il est question d'un niveau « pouvant être atteint » au moyen d'une technique ou d'une combinaison de techniques données, cela signifie que l'on peut prévoir, en utilisant ce type de techniques, d'atteindre ce niveau dans un délai substantiel sur un processus ou une installation bénéficiant de bonnes conditions d'entretien et d'exploitation.

Lorsqu'elles étaient disponibles, les données relatives aux coûts ont été indiquées à la section précédente, en même temps que la description des techniques. Elles permettent d'avoir une idée approximative de l'importance des coûts entraînés. Cependant, le coût réel de l'utilisation d'une technique dépendra très étroitement de la situation en matière de taxes et de redevances, par exemple, et des caractéristiques techniques de l'installation concernée. Ces facteurs spécifiques à chaque site ne peuvent pas être évalués de manière exhaustive document. En l'absence de données relatives aux coûts, les conclusions sur la viabilité économique des techniques sont établies à partir des observations faites sur les installations existantes.

Les MTD citées dans la présente section sont destinées à servir de référence pour l'évaluation des performances actuelles d'une installation existante ou d'un projet de nouvelle installation. Elles aideront ainsi à définir des conditions d'autorisation appropriées à chaque installation ou à établir des prescriptions contraignantes générales conformément à l'article 9, paragraphe 8. Il est prévu que les nouvelles installations peuvent être conçues de manière à obtenir des performances d'un niveau supérieur ou égal aux niveaux associés aux MTD présentées dans ce document. Il est également admis que les installations existantes pourraient parvenir aux niveaux généraux liés à l'utilisation des MTD, voire les dépasser, selon les possibilités techniques et économiques d'application dans chacun des cas considérés.

Bien que les documents de référence sur les MTD ne fixent pas de normes juridiquement contraignantes, ils sont destinés à fournir des orientations à l'usage de l'industrie, des États membres et du public en ce qui concerne les niveaux de consommation et d'émission pouvant être atteints au moyen de techniques particulières. Les valeurs limite appropriées aux éventuels cas particuliers devront être déterminées compte tenu des objectifs de la directive IPPC et des considérations locales.

Tous les chiffres ci-après représentent des moyennes mensuelles. Ils sont tirés d'informations basées sur diverses techniques de mesure et d'estimation [85, EIPPCB, 2004-2005].

Pour les installations de production de carbonate de sodium selon le procédé Solvay, dans l'UE-25, les techniques suivantes sont considérées comme MTD :

1. Consommation totale de sel dans la saumure brute de l'ordre de 1,5 à 1,7 tonne de NaCl par tonne de carbonate de sodium, mais ces chiffres peuvent aller 1,8 tonne, par exemple à cause de la qualité de la saumure brute et de la température de l'eau de refroidissement locale (voir les sections 2.3, 2.3.1 et 2.4.1).

2. Consommation totale de calcaire en entrée de l'installation de l'ordre de 1,1 à 1,5 tonne par tonne de carbonate de sodium, mais ces chiffres peuvent aller jusqu'à 1,8 tonne lorsque le calcaire n'est pas de bonne qualité (par exemple, faible teneur en carbonate, caractéristiques de combustion médiocres et friabilité de la roche) (voir les sections 2.3, 2.3.1 et 2.4.1).

3. Choix d'un calcaire de qualité appropriée (voir les sections 2.2.2.2, 2.2.4.1 et 2.4.7.1), notamment :

- haute teneur en $CaCO_3$, de préférence de l'ordre de 95 à 99 % (faible teneur en $MgCO_3$, SiO_2, SO_3 et Al_2O_3+Fe_2O_3) ;
- caractéristiques physique du calcaire appropriées au procédé (granulométrie, dureté, porosité, propriétés de combustion) ;
- teneur réduite en métaux lourds (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) du calcaire acheté ou provenant du gisement exploité.

Dans les cas où la qualité du gisement de calcaire exploité est médiocre, avec une teneur en $CaCO_3$ entre 85 et 95 %, s'il n'est pas possible d'utiliser un autre calcaire de meilleure qualité, la condition de faible teneur en $MgCO_3$, SiO_2, SO_3 et Al2O3+Fe_2O_3 n'est pas réalisable.

4. Consommation énergétique totale de la production de carbonate de sodium de l'ordre de 9,7 à 13,6 GJ par tonne de carbonate de sodium dense produit (ou 8,8 à 12,8 GJ par tonne de carbonate de sodium léger produit), dont 2,2 à 2,8 GJ/t sont consommés dans les fours à chaux (voir les sections 2.3, 2.3.7, 2.4.1 et 2.4.2.

5. Optimisation du fonctionnement de l'usine de carbonate de sodium pour maintenir les émissions de CO_2 du procédé entre 0,2 et 0,4 tonne de CO_2 à100 % par tonne de carbonate de sodium produit (la production de bicarbonate de sodium raffiné intégrée à la production de carbonate de sodium peut considérablement réduire les émissions) (voir les sections 2.3, 2.3.3.2, 2.4.1 et en particulier la section 2.4.3.

6. Concentration élevée de CO_2 comprise entre 36 et 42 % en sortie du four à cuve verticale pour un rendement élevé du procédé et une incidence faible de la production de carbonate de sodium sur l'environnement. Pour les fours à chaux modernes et les nouvelles installations de production de carbonate de sodium, la concentration se situe généralement plus près de la valeur supérieure de la plage (voir les sections 2.3.8.1, 2.3.8.1.2 et en particulier la section 2.4.4).

7. Récupération élevée de l'ammoniac dans le procédé, avec des pertes totales d'ammoniac dans les eaux résiduaires de l'unité de distillation inférieures à 0,9 kg de N-NH_3 par tonne de carbonate de sodium produit. Toutefois, il est à noter que les équipements plus anciens peuvent ne pas permettre d'atteindre de tels niveaux, étant donné que des quantités de vapeur supplémentaires significatives sont nécessaires, ce qui implique différents effets inter-milieux, notamment les émissions liées à la vapeur produite et l'augmentation significative des coûts (voir les sections 2.3, 2.3.3.5, 2.4.1 et en particulier la section 2.4.6).

8. Volume d'eaux résiduaires rejetées par l'unité de distillation dans un cours d'eau local compris entre 8,5 et 10,7 m^3 par tonne de carbonate de sodium produit (voir les sections 2.3.1, 2.3.4.1, 2.3.4.1.2 et 2.4.7).

9. Quantité de solides en suspension dans les eaux résiduaires de l'unité de distillation comprise entre 0,09 et 0,24 tonne de solides par tonne de carbonate de sodium produit (voir les sections 2.3, 2.3.1, 2.3.4.1, 2.3.4.1.1, 2.3.9.2 et 2.4.7.1).

Dans les cas où la qualité du gisement de calcaire exploité est médiocre, avec une teneur en $CaCO_3$ entre 85 et 95 %, s'il n'est pas possible d'utiliser un autre calcaire de meilleure qualité, ce niveau ne peut pas être atteint.

Il s'agit d'une MTD liée au procédé, alors que, par exemple, la MTD 10 de la présente section porte sur les options de traitement des eaux usées en aval, en dehors du procédé lui-même.

10. Concernant l'impact du déversement des eaux usées (contenant des solides en suspension et des métaux lourds) de la production de carbonate de sodium dans l'environnement aquatique :

A. Si le déversement final se fait dans un environnement marin (mer ou estuaire soumis à l'influence de la marée, selon les conditions locales), il convient de veiller à la dispersion des solides et d'éviter la formation localisée de dépôts de solides, et en tout état de cause de minimiser les rejets de métaux lourds par la sélection des matières premières (voir les sections 2.3.10.1.1, 2.4.7.2, 2.4.7.1 et 2.4.7.3).

B. Si le déversement final se fait dans une masse d'eau douce, il convient :

de minimiser les émissions de métaux lourds par l'application d'au moins une des techniques suivantes :

- sélection des matières premières appropriées (voir la section 2.4.7.1)
- élimination des solides grossiers des eaux usées (voir la section 2.4.7.3)

- dépôt/dispersion avec bassins de décantation (voir la section 2.4.7.4)
- dépôt/dispersion avec rejet en sous sol (voir la section 2.4.7.5).

de minimiser les rejets de solides en suspension par l'application d'au moins une des techniques suivantes, selon les caractéristiques des eaux réceptrices :

- sélection des matières premières appropriées (voir la section 2.4.7.1) ;
- élimination des solides grossiers des eaux usées (voir la section 2.4.7.3) ;
- dépôt/dispersion avec bassins de décantation (voir la section 2.4.7.4) ;
- dépôt/dispersion avec rejet en sous sol (voir la section 2.4.7.5).

11. Lorsque les déchets solides provenant de la purification de la saumure saline (ions carbonates, sulfates, Ca, Mg et de métaux lourds) ne se prêtent à aucune utilisation, il convient de les rejeter dans des cavités salines ou, si cela n'est pas possible, de manière semblable aux eaux résiduaires de l'unité de distillation (voir les sections 2.3.4.2, 2.3.10.4.3, 2.4.7 et 2.4.7.5).

12. Rejet des fines de calcaire et des sables non recyclés de l'extincteur à chaux de l'ordre de 50 à 350 kg par tonne de carbonate de sodium produit (voir les sections 2.3, 2.3.5 et 2.4.7).

13. Réduire les émissions de poussières en utilisant une combinaison des techniques modernes de dépoussiérage et de manipulation des matières premières et des produits (par exemple, confinement des installations de stockage et de transport) (voir la section 2.3.3.1).

A. Pour les flux de gaz secs, utilisation de filtres à sac pour atteindre un niveau d'émission de poussières total dans l'air de <5 à 20 mg/Nm^3.

B. Pour les flux de gaz humides, utilisation de dépoussiéreurs humides pour atteindre un niveau d'émission de poussières total dans l'air de <25 à 50 mg/Nm^3. La pratique montre que ces niveaux peuvent être difficiles à atteindre, par exemple dans le cas d'écoulements de gaz avec des contraintes de chute de pression.

3 DIOXYDE DE TITANE

3.1 Généralités

3.1.1 Introduction

Les pigments inorganiques blancs de dioxyde de titane (TiO_2) sont principalement utilisés dans la production de peintures, d'encres pour impression et de produits en plastique ou en papier. Le TiO_2 est également utilisé dans de nombreux produits blancs ou colorés, notamment dans l'alimentation, les produits cosmétiques, les produits de protection de la peau contre les UV, les céramiques, les fibres, les produits en caoutchouc, etc. L'importance du dioxyde de titane comme pigment blanc est considérable en raison de ses propriétés de diffusion, de sa stabilité chimique et de sa non toxicité [13, BEPRIP, 2000]. Les pigments de dioxyde de titane sont fabriqués selon l'un des deux procédés suivants : le procédé au chlore, qui permet de fabriquer du TiO_2 par réaction des minerais titanifères avec du chlore gazeux, et le procédé au sulfate, qui permet de fabriquer du TiO_2 par réaction des minerais titanifères avec de l'acide sulfurique. Les pigments produits selon le procédé au chlore et au sulfate sont utilisés dans un grand nombre d'applications. Les principaux secteurs dans lesquels les pigments sont utilisés sont présentés ci-dessous.

Comme le montre le tableau 3.1, la consommation mondiale de TiO_2 atteint pratiquement 3,4 millions de tonnes en 1996 ; environ 59 % étaient utilisés dans les peintures, 20 % dans les plastiques et 13 % dans le papier.

Utilisation	Consommation (kt)	Pourcentage (%)
Revêtements	1 988	59
Papier	424	13
Plastiques	686	20
Autres	286	8
Total	**3 384**	**100**

Tableau 3.1 : consommation mondiale de pigments de TiO_2 en 1996 [87, Ullmann's, 2001]

Les taux de croissance estimés pour la consommation de TiO_2 par région, pour la période 1993/2000, donnés au tableau 3.2, montrent que l'industrie du dioxyde de titane est l'un des segments du secteur industriel chimique mondial dont le développement est le plus dynamique.

Utilisation finale	États-Unis	Europe centrale et de l'Est, Afrique	Asie et Pacifique	Total mondial
Revêtements	3,4	2,0	5,0	2,5
Papier	2,0	4,0	4,0	3,0
Plastiques	4,5	5,0	10,0	5,5
Total	3,0	2,5	6,5	3,3

Tableau 3.2 : taux de croissance annuels de la consommation de TiO_2 (1993 – 2000, %) [87, Ullmann's, 2001]

Le dioxyde de titane est le pigment inorganique dont le volume de production est le plus important. La production mondiale, qui se monte à près de 4 millions de tonnes en 2000, est présentée au tableau 3.3 :

Année	Procédé au sulfate (2)		Procédé au chlore		Total
	kt par an	%	kt par an	%	kt par an
1965	1 254	90,3	135	9,7	1 389
1970	1 499	77,4	437	22,6	1 936
1977	1 873	72,3	716	27,7	2 589
1988	1 781	60,2	1 178	39,8	2 959
1995	1 481	46,0	1 739	54,0	3 220
2000 (1)	1 540	40,0	2 310	60,0	3 850

(1) Estimation ; (2) Un certain nombre d'usines utilisant le procédé au sulfate ont été récemment mises en service en Chine.

Tableau 3.3 : production mondiale de pigment de TiO_2
[87, Ullmann's, 2001], [85, BEPRIP, 2004-2005]

Les capacités de production de pigments de TiO_2 dans le monde, par région, pour l'année 1995, sont présentées au tableau 3.4.

Région	Capacité (kt par an)		
	Chlore	**Sulfate**	**Total**
Amérique (total)	1 381	211	1 592
Europe de l'Ouest (total)	364	930	1 294
Europe de l'Est (total)	0	216	216
Afrique (total)	0	38	38
Australie (total)	143	35	178
Japon (total)	55	289	344
Extrême-Orient (total)	137	109	246
Total mondial	**2 080**	**1 828**	**3 908**

Tableau 3.4 : capacités de production de TiO_2 dans le monde, par région, en 1995
D'après [87, Ullmann's, 2001]

En 1995, les capacités de production mondiale de TiO_2 se répartissaient ainsi : environ 47 % pour le procédé au sulfate et 53 % pour le procédé au chlore.

Les capacités actuelles de l'UE-25 (plus la Norvège) de l'industrie du dioxyde de titane et les fabricants de TiO_2, par pays, entreprise, site d'implantation et capacité du procédé au chlore ou au sulfate sont donnés au tableau 3.5.

Pays	Site d'implantation	Capacité (kt par an)		
		Chlore	**Sulfate**	**Total**
Allemagne	Leverkusen	100	30	130
	Nordenham		62	62
	Krefeld-Uerdingen		130	130
	Duisburg-Homberg		100	100
Royaume-Uni	Grimsby		80	80
	Greatham	100		100
	Stallingborough	150		150
France	Le Havre		95	95
	Thann		30	30
	Calais		100	100
Finlande	Pori		120	120
Italie	Scarlino		80	80
Belgique	Langebrugge	60		60
Espagne	Huelva		80	80
Pays-Bas	Rotterdam	55		55
Norvège	Fredrikstad		30	30
République tchèque	Prerov		41	41
Pologne	Police		40	40
Slovénie	Celje		44	44
Total UE-25 + Norvège		**465**	**1 062**	**1 527**
Remarque : République tchèque, Pologne et Slovénie : capacités de TiO_2 mises à jour.				

Tableau 3.5 : capacités de production de pigments de TiO_2 de l'UE-25 (plus Norvège) en 2002
D'après [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.1.2 Généralités sur l'industrie européenne du dioxyde de titane

L'industrie du dioxyde de titane s'est développée de façon dynamique ces dernières décennies. Depuis qu'il a été commercialisé pour la première fois dans les années 1920, le dioxyde de titane (TiO_2) a été utilisé de plus en plus fréquemment pour améliorer l'opacité, la blancheur et l'éclat de nombreux produits du quotidien. C'est une industrie mondiale et près de 1,5 million de tonnes de dioxyde de titane sont produits chaque année par les 19 sites européens. 30 % environ de cette production est obtenue par le procédé au chlore dans cinq sites, le reste par le procédé au sulfate.

La quasi-totalité du dioxyde de titane est vendue sous forme de poudre pigmentaire aux fabricants industriels de peintures, plastiques, papier, fibres, encres d'impression, céramiques et produits similaires dans lesquels il est utilisé pour obtenir une couleur blanche ou pastel.

Ces 20 dernières années, l'industrie européenne du dioxyde de titane a investi près de 1 400 millions d'euros pour améliorer ses performances en matière d'environnement [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Ces investissements ont débuté dans les années 1970 et ont été stimulés par les trois directives d'harmonisation relatives au TiO_2 : les directives 78/176/CEE, 82/883/CEE et 92/112/CEE [21, Conseil de l'UE, 1992]. Celles-ci prescrivent des normes minimales en matière de performances environnementales auxquelles l'industrie du dioxyde de titane est tenue de se conformer. Ces investissements ont surtout concerné le procédé au sulfate et l'industrie du dioxyde de titane considère que, du point de vue de l'environnement, il ya aujourd'hui très peu de différences entre le procédé au sulfate et le procédé au chlore [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Ce point est traité dans les sections ci-après. Tout au long de cette même période, dans l'industrie, les mentalités ont évolué par rapport aux problèmes environnementaux, ce qui a aboutit à une approche proactive de ces problèmes. C'est ainsi que chaque entreprise applique les techniques environnementales les plus appropriées au procédé utilisé dans chacun de ses sites.

3.1.3 Histoire des marchés

La production de pigments de dioxyde de titane a débuté après la fin de la première guerre mondiale, mais ce n'est qu'à partir de la fin des années 1920 que la production selon le procédé au sulfate de pigments d'anatases de grande pureté a atteint un niveau commercial. Ces pigments ont rapidement remplacé ceux existants, notamment le « blanc de plomb », un pigment toxique. La commercialisation des pigments de rutile a démarré dans les années 1940. L'anatase et le rutile sont différentes formes cristallines du TiO_2 ; le rutile permet de fabriquer un pigment de meilleure qualité mais il ne convient pas à toutes les applications.

La production commerciale de pigments selon le procédé au chlore a commencé à la fin des années 1950. Les ventes mondiales de pigments de TiO_2 sont passées de 1 million de tonnes par an en 1963 à plus de 2 millions de tonnes en 1977 et ont atteint plus de 3,9 millions de tonnes à la fin des années 1990. Une fois établi, le marché global du TiO_2 s'est accru à peu près au même rythme que le produit intérieur brut (PIB).

Le taux de croissance à long terme de l'industrie du dioxyde de titane se situe juste sous la barre des 3 % par an. Au cours des années 1990, le taux de croissance de l'industrie asiatique du dioxyde de titane a été beaucoup plus important que le taux de croissance mondial à long terme et cette industrie représente aujourd'hui 20 % du marché mondial. L'Amérique représente 38 % du marché mondial, et l'Europe 30 %. Au niveau mondial, la production se divise entre 55 % environ selon le procédé au chlore et 45 % selon le procédé au sulfate, alors qu'en Europe, cette répartition est respectivement de 30 % et 70 %. Aucune nouvelle usine n'a été construite en Europe depuis plus de dix ans. Certains marchés nécessitent un type de pigment particulier provenant de l'un ou l'autre des procédés mais pour près de 80 % des utilisations finales, le procédé de production des pigments est indifférent.

La blancheur et l'éclat du pigment de TiO_2 nécessitent des produits de bases extrêmement purs, et l'applicabilité de celui-ci à différentes utilisation dépend de sa granulométrie et du traitement final (enrobage).

Comme l'illustre la figure 3.1, dans toutes les régions, les prix ont tendance à diminuer en valeurs réelles depuis les trente dernières années, ce qui apparaît clairement lorsque les prix moyens du

TiO_2 sont analysés sur cette période. Ceci a conduit à des efforts considérables pour améliorer l'efficacité des usines et augmenter l'échelle d'exploitation afin de réduire les coûts.

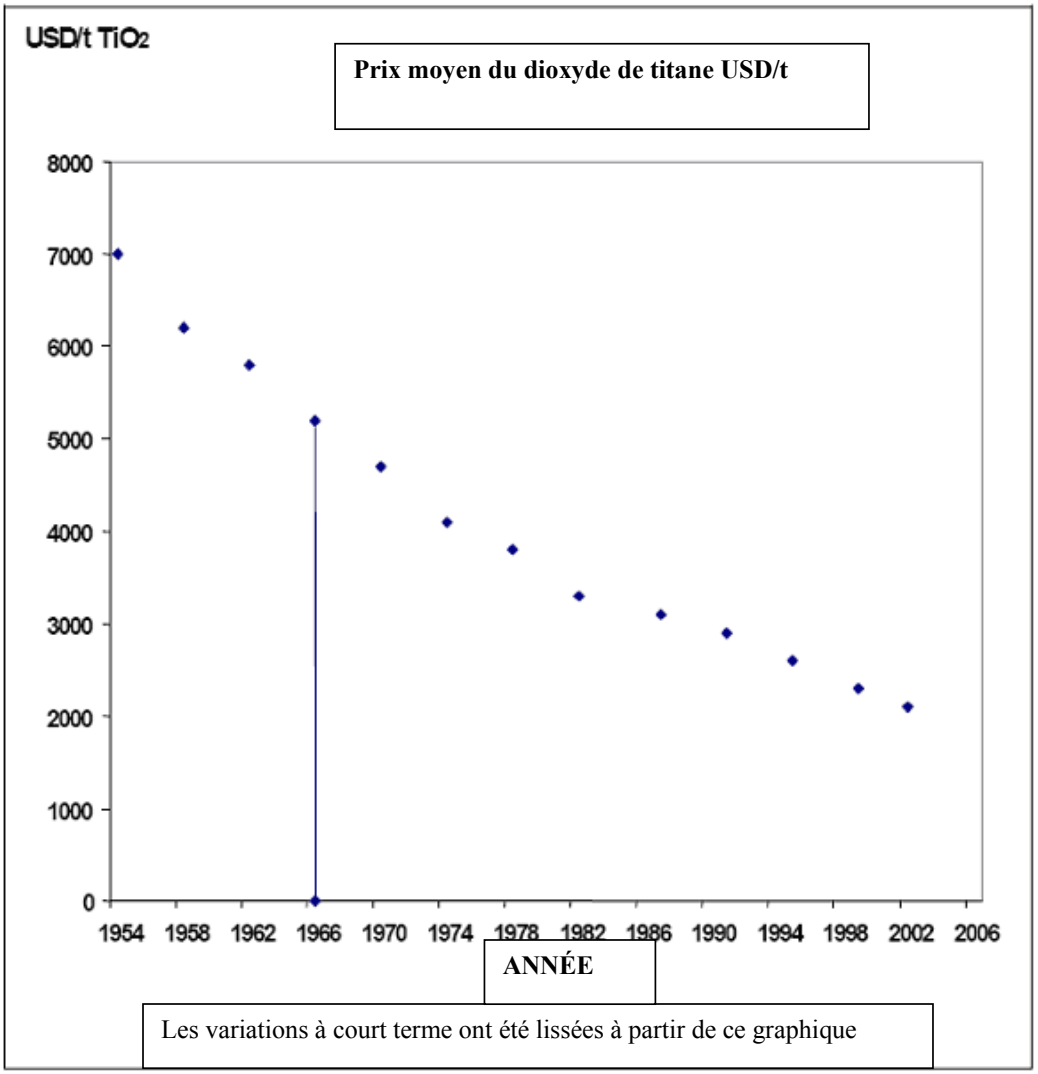


Figure 3.1 : évolution des prix du pigment de dioxyde de titane
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

La tendance à long terme des prix varie de manière significative dans toutes les régions, en fonction des variations de l'équilibre entre l'offre et la demande au sein de chaque région. La nature cyclique et variable de la demande permet très difficilement de prévoir avec justesse les augmentations de capacité des installations au fil du temps et, historiquement, on s'aperçoit que la capacité de production atteint son rythme de croisière au moment où le marché commence à se réduire. Il est à noter que les cycles de l'industrie du titane ne sont pas forcément en phase avec le cycle global de l'industrie chimique.

3.1.4 Fabricants

Cinq entreprises se partagent environ 80 % du marché mondial. Au cours des années 1990, la capacité de l'industrie a été excédentaire, d'où une concurrence acharnée entre les fabricants.

De telles conditions ont eu pour effet de favoriser les fabricants les plus grands et les plus compétitifs. De plus, le niveau des prix n'était pas suffisant pour justifier de nouveaux investissements importants dans la capacité de production. Tous ces facteurs ont permis récemment une certaine consolidation de cette industrie [20, CEFIC-TDMA, 2004], [8, CEFIC, 2004].

Les usines européennes dont il est question dans le présent document sont implantées au Royaume-Uni, en Allemagne, en France, en Italie, aux Pays-Bas, en Belgique, en Espagne, en Finlande, en

République tchèque, en Pologne, en Slovénie et en Norvège (voir les tableaux 3.5 et 3.6). Toutefois, hormis pour la République tchèque, peu d'informations sont disponibles pour les nouveaux États membres.

La plupart des usines ont été construites entre 1948 et 1980 et ont toutes été fortement modernisées au cours des 12 dernières années. Certaines ont été fermées et remplacées par une nouvelle installation sur le même site.

Le tableau 3.6 illustre le poids énorme pour l'industrie européenne du TiO_2, en particulier pour les usines les plus anciennes utilisant le procédé au sulfate, des coûts nécessaires pour respecter des niveaux d'émission de plus en plus draconiens. En raison de la situation économique de l'industrie du dioxyde de titane, il est peu probable que de nouvelles usines soient construites ; la tendance est à l'optimisation ou à la construction de nouvelles lignes de production sur les sites existants. En moyenne, les améliorations des performances environnementales sont à l'origine d'une augmentation des frais d'exploitation de l'ordre de 10 à 15 %.

Entreprise	Site	Procédé	Capex environnemental (en million d'euros)	Période du Capex	Année de mise en service de l'usine
Entreprise A	Fredrikstad (Norvège)	Sulfate	20	1988 à 1999	1916
	Langerbrugge (Belgique)	Chlorure[1]	75	1987 à 1999	1957 (sulfate) 1989 (chlorure)
	Nordenham (Allemagne)	Sulfate	70	1986 à 1999	1969
	Leverkusen (Allemagne)	Chlorure et sulfate	125	1982 à 1999	1972 1927
Entreprise B	Grimsby (Royaume-Uni)	Sulfate	59	1990 à 1999	1948
	Greatham (Royaume-Uni)	Chlorure	19	1990 à 1999	1971
	Huelva (Espagne)	Sulfate	67	1990 à 1999	1973
	Calais (France)	Sulfate	146	1990 à 1999	1967
	Scarlino (Italie)	Sulfate	40	1985 à 1999	1974
Entreprise C	Pori (Finlande)	Sulfate	96	1980 à 1999	1961
Entreprise D[2]	Rotterdam (Pays-Bas)	Chlorure	160	1989 à 1999	1961[3]
	Uerdingen (Allemagne)	Sulfate	34 200	1992 à 2000 jusqu'à 1991	1957
Entreprise E	Stallingborough (Royaume-Uni)	Chlorure	61[4]	1987 à 2000	1968
	Le Havre (France)	Sulfate			
	Thann (France)	Sulfate	33	1989 à 2001	1922
Entreprise F	Prerov (République tchèque)	Sulfate	15	1990 à 1999	1968
Entreprise G	Duisburg (Allemagne)	Sulfate	125	1987 à 1994	1962
Entreprise H	Police (Pologne[5])	Sulfate	11	1995 à 2003	1977
Entreprise I	Celje (Slovénie[6])	Sulfate	?	?	?

[1] L'installation de production au sulfate de Langerbrugge en Belgique a été fermée en 1989 et une installation de production au chlore a été mise en service cette même année sur le même site.
[2] L'usine de production d'Anvers en Belgique a été fermée en 2001 car trop petite pour être viable économiquement.
[3] L'installation de production au sulfate de Rotterdam aux Pays-Bas a été fermée et une installation de production au chlore a été ouverte en 1990.

(4) Dont 4,8 millions d'euros pour l'installation de production au sulfate de Stallingborough fermée en 1996.
(5) Les données concernant l'usine polonaise sont basées sur les nouvelles informations fournies.
(6) Ces données, à inclure à l'échelle de l'UE-25, sont celles de l'usine de TiO_2 de Celje (Slovénie).

Tableau 3.6 : informations sur les sites industriels de TiO_2, notamment les coûts d'investissement des améliorations des performances environnementales [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005]

Il est à noter qu'au cours des dix dernières années, la mentalité des fabricants de TiO_2 de l'UE-25 a évolué de manière très positive. Leur attitude est passée de défensive à proactive. Les points suivent en sont la preuve :

- Dans l'UE-15, toutes les entreprises répertoriées dans le présent document ont signé le programme « Responsible Care ».
- Six des 19 sites sont conformes aux normes ISO 14001 ou EMAS et sont de ce fait tenus de suivre un programme continu d'amélioration des performances environnementales.
- Sept sites travaillent activement à mettre en place ces normes de gestion.
- Douze usines publient des rapports annuels sur leurs performances environnementales accessibles au public.

Ces facteurs ont conduit les entreprises à progressivement améliorer leurs équipements et la gestion de leurs usines.

Il y a au total 19 sites de production et 20 installations de production de TiO_2 dans l'UE-25 (voir le tableau 3.5). La capacité de ces installations s'échelonne entre 30 kt et 150 kt par an (voir la section 1.1.5.2). Près de 7 000 personnes sont employées directement pour la fabrication du TiO_2 en Europe [20, CEFIC-TDMA], [8, CEFIC, 2004].

3.2 Dioxyde de titane : procédé au chlore

3.2.1 Introduction

Le dioxyde de titane peut être fabriqué selon deux procédés : le procédé au chlore, traité à la section 3.2, et le procédé au sulfate, traité à la section 3.3. Dans ces deux procédés, de la poudre de dioxyde de titane pure est extraite d'un minerai titanifère, puis est broyée et traitée pour obtenir une gamme de produits destinés à être intégrés de manière efficace à diverses applications, comme décrit précédemment. Bien qu'il ait été démontré, par l'utilisation des techniques d'évaluation du cycle de vie [20, CEFIC-TDMA, 2004] (voir la section 3.4.5), que ces deux procédés, dans leurs versions actuelles, présentent les mêmes avantages pour l'environnement, ils sont toutefois fondamentalement différents sur la plupart de leurs aspects. C'est pourquoi, dans le présent document, les procédés et les techniques de réduction des émissions sont traités séparément. Les deux procédés sont comparés à la section 3.4.

3.2.2 Techniques et procédés appliqués : procédé au chlore

Comme l'illustre la figure 3.2, le chlore gazeux est utilisé comme produit intermédiaire dans le procédé et est récupéré pour être réutilisé. Le procédé au chlore peut être utilisé avec une grande variété de minerais, y compris avec du rutile naturel (95 % de TiO_2), du laitier riche en titane et du rutile artificiel (90 à 93 % de TiO_2). Les minerais à concentration élevée en TiO_2 sont privilégiés afin de minimiser les pertes de chlores dues à la présence d'impuretés telles que le fer dans le minerai. Des quantités importantes de chlore gazeux d'appoint sont nécessaires lorsque les matières premières ont une faible teneur en TiO_2.

3.2.2.1 Approvisionnement et préparation des matières premières

Les minerais contenant du dioxyde de titane sont importés en Europe. Autrefois, il s'agissait de rutile minéral de grande qualité mais, ces dernières années, celui-ci est devenu de plus en plus rare

et coûteux, et a donc été remplacé par des matières premières enrichies artificiellement en TiO_2. Celles-ci peuvent être du laitier provenant d'un procédé de hauts fourneaux dans lequel le fer est extrait pour être utilisé en tant que tel ou du rutile artificiel dans lequel des métaux (principalement du fer) sont lixiviés par de l'acide dilué. Cette opération est généralement réalisée au niveau de la carrière du minerai primaire. L'incidence sur l'environnement de ces procédés d'enrichissement est prise en compte dans la comparaison précise des effets environnementaux du procédé au chlore avec ceux du procédé au sulfate.

Dans l'évaluation du cycle de vie utilisée pour comparer les deux procédés (voir la section 3.4.5), la consommation d'énergie et les émissions associées relatives à l'enrichissement en TiO_2 sont prises en compte pour analyser l'incidence globale sur l'environnement des procédés modernes de fabrication du dioxyde de titane.

Les fournisseurs de minerais enrichis par voie humide doivent être encouragés à utiliser des méthodes écologiques pour la lixiviation des matières premières et pour l'évacuation des déchets. Des coproduits peuvent être potentiellement développés à partir des effluents. L'un des principes fondamentaux de la norme ISO 14001 est d'exiger des fournisseurs et des clients qu'ils s'engagent à améliorer les performances pour l'environnement et ceci en est un exemple clair.

De même, les fabricants de laitier doivent être incités à mettre en place une politique et des procédures de production du laitier bénéfiques pour l'environnement.

Les matières premières minérales humides peuvent être stockées en vrac sans aucun problème mais doivent être séchées avant d'être utilisées dans l'usine de production de dioxyde de titane. En général, le séchage des matières premières est inutile mais, lorsque l'humidité dépasse les tolérances prescrites, un séchage est réalisé au moyen de séchoirs à gaz de combustion chauffés directement à environ 120 °C. Actuellement, aucun site européen n'a recours au séchage des matières premières, à l'exception d'un site dans lequel le minerai et le coke de l'effluent du chlorateur sont récupérés à l'état humide et doivent être séchés avant d'être utilisés. Les poussières sèches sont séparées du gaz de combustion grâce à des cyclones et à des filtres, et envoyées aux chlorateurs.

Ore import (rutile - natural or synthetic or slag or ilmenite)	**Approvisionnement en minerai (rutile naturel ou artificiel, laitier ou ilménite)**
Coke	**Coke**
Chlorine	**Chlore**
Chlorination	**Chloration**
Purge solids (intermittent)	**Solides de purge (par intermittence)**
Solids separation	**Séparation des solides**
Waste solids metal chlorides treatment	**Traitement des déchets solides de chlorures métalliques**
Condensation/gas scrubbing	**Condensation/lavage gazeux**
Waste gas treatment	**Traitement des effluents gazeux**
$TiCl_4$ purification	**Purification du $TiCl_4$**
eg $VOCL_2$ removal	**Par exemple, élimination du $VOCL_2$**
Recycle chlorine recovery	**Recyclage du chlore récupéré**
$TiCl_4$ storage and preheat	**Stockage et préchauffage du $TiCl_4$**
Disposal	**Évacuation**
Oxygen & additives	**Oxygènes et adjuvants**
Oxidation	**Oxydation**
Cooling	**Refroidissement**
Degassing and separation	**Dégazage et séparation**
Finishing	**Finissage**
Final TiO_2 product	**Produit TiO_2 fini**

Figure 3.2 : diagramme des flux de la production de TiO_2 selon le procédé au chlore [20, CEFIC-TDMA, 2004]

L'achat des matières premières dépend de nombreux facteurs (facteurs économiques, exploitabilité de l'installation, qualité des produits, coût des techniques de réduction, évacuation des déchets, etc.) qui peuvent changer au cours du temps. Les matières premières ayant la qualité recherchée sont achetées conformément à un ensemble de spécifications fixées par la stratégie d'achat des matières premières. L'un des facteurs essentiels est la teneur en impuretés, c'est pourquoi la vérification de la pureté du minerai titanifère joue un rôle crucial dans le procédé de production.

Il y a ici deux problèmes majeurs. Certains métaux lourds ne sont pas acceptables, étant donné que des traces de ceux-ci dans le produit fini en modifieraient la blancheur et l'éclat. L'autre problème est la présence de traces de matières radioactives naturelles dans certains minerais. Le cas échéant, le traitement doit respecter la directive Euratom 96/29 [22, Euratom, 1996], ce qui peut impliquer que la manipulation du minerai et l'évacuation de certains déchets soient soumis à une évaluation de l'exposition.

Les entreprises sont tenues de prendre les précautions nécessaires pour protéger le personnel et l'environnement, conformément à la directive Euratom.

L'autre matière première solide principale est le coke, sous forme granulaire, pour permettre la fluidisation du procédé de chloration.

Les émissions gazeuses de la phase de séchage éventuelle sont typiques des fours (NO_X, SO_X, etc.). La principale émission liée à la préparation *in situ* des matières premières est l'émission de poussières lors de la manipulation des matières. En règle générale, ces émissions sont réduites en manipulant le minerai dans des systèmes clos maintenus à pression faible et en collectant les poussières au moyen de cyclones et de filtres pour les réutiliser.

Le tableau 3.7 présente les composants des matières premières minérales dans l'industrie du dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Type de matière première	Composant	Proportion (teneur massique en %)
Rutile minéral	TiO_2	95 – 96
Laitier	TiO_2	86 – 87
Rutile artificiel	TiO_2	90 – 93

Tableau 3.7 : composants des principales matières premières minérales dans l'industrie du dioxyde de titane
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Le chlore est une autre matière première essentielle de cette phase. Il est systématiquement recyclé dans le procédé, le chlore d'appoint éventuel étant généralement importé par citerne sous forme liquide. La principale caractéristique du chlore est sa dangerosité. Celle-ci influe directement sur la conception de base du procédé au chlore. En d'autres termes, les étapes primaires initiales du procédé (la « boîte noire ») sont entièrement intégrées et parfaitement hermétiques. En Europe, tous les procédés sont réglementés par la directive de l'Union européenne Seveso II [23, Conseil de l'UE, 1996] et par la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992], qui, respectivement, exigent que soient réalisées des évaluations détaillées des risques et fixent des limites d'émission de chlore dans l'environnement. L'apport de chlore se fait par conduites ou bien par voie ferroviaire ou routière, selon le site d'implantation.

L'oxygène gazeux pur est essentiel pour assurer l'oxydation complète du tétrachlorure de titane. Cette étape est généralement réalisée en dehors du site et l'oxygène est acheminé au moyen de conduites. Cependant, il peut s'avérer rentable que l'installation de liquéfaction soit implantée à proximité du site de production de TiO_2. L'azote gazeux (obtenu de la même source) est de plus en plus utilisé comme gaz de purge pour minimiser l'humidité.

3.2.2.2 Chloration

Le minerai contenant le dioxyde de titane et le coke alimentent un réacteur à lit fluidisé dans lequel se produit une réaction exothermique avec le chlore gazeux, à une température de 1 000 °C. La réaction initiale est la suivante :

$$2\ TiO_2 + 4\ C1_2 + 3\ C \rightarrow 2\ TiCl_4 + 2\ CO + CO_2$$

Les impuretés telles que l'oxyde de fer réagissent de manière similaire :

$$FeO + Cl_2 + C \rightarrow FeC1_2 + CO$$

Les impuretés comme la silice et le zirconium ne chlorent pas et peuvent s'accumuler dans le réacteur. L'attrition naturelle et l'entraînement des fines avec les effluents gazeux qui se produisent cependant peuvent suffire à éviter l'accumulation de ces composés. Sinon, les solides doivent être enlevés régulièrement. Le lit des réacteurs doit être remplacé environ une fois par an.

Un site sépare le coke et la matière du lit qui n'a pas réagi et les réutilise comme matière première de cette étape.

3.2.2.3 Séparation des solides

Les vapeurs résultantes de tétrachlorure de titane et les autres impuretés de chlorure métallique volatiles sont refroidies avec le $TiCl_4$ froid recyclé, ce qui permet d'éliminer une partie des impuretés.

3.2.2.4 Traitement des déchets solides de chlorures métalliques

Les chlorures métalliques solides sont généralement neutralisés avec de la chaux, ce qui permet de rendre insolubles les métaux résiduels avant leur mise en décharge sous forme de déchets solides. Historiquement, il y a eu de nombreuses tentatives de traitement des chlorures métalliques pour récupérer le chlore. Le but était de pouvoir utiliser des matières premières avec une teneur en TiO_2 plus faible, comme l'ilménite. Ceci n'a jamais été commercialement viable. Un site sépare le minerai et le coke de l'effluent contenant les chlorures métalliques avant cette étape, puis les filtre et les stocke pour les réutiliser comme matières premières. Un autre site sépare le coke pour le vendre. Ce même site commercialise également le chlorure ferreux ($FeCl_2$).

3.2.2.5 Condensation

La majorité du tétrachlorure de titane de l'effluent gazeux est condensée et pompée jusqu'à une installation de stockage prévue à cet effet. Du tétrachlorure et des impuretés sont encore éliminés de l'effluent gazeux par injection de tétrachlorure refroidi, également pompés jusqu'à une installation de stockage. L'effluent gazeux est ensuite traité.

3.2.2.6 Traitement des effluents gazeux

Voir la section 3.2.2.14 ci-dessous intitulée « Systèmes de réduction des gaz ».

3.2.2.7 Distillation

Le $TiCl_4$ est davantage purifié par distillation et le distillat produit est stocké pour être utilisé en aval ou exporté.

3.2.2.8 Élimination de l'oxychlorure de vanadium

Les propriétés thermiques de l'oxychlorure de vanadium sont semblables à celles du tétrachlorure de titane. L'oxychlorure de vanadium n'est pas séparé en amont de la distillation et, de plus, ne pourrait pas être séparé par une distillation fractionnée classique. La séparation est réalisée par addition d'une quantité adéquate d'huile minérale ou organique au liquide à distiller. L'oxychlorure de vanadium et cette huile forment alors des complexes, ce qui permet de le séparer sous forme de boues, lesquelles sont envoyées à l'étape de distillation des solides où elles sont éliminées du flux de procédé.

3.2.2.9 Oxydation

En sortie de stockage, le tétrachlorure de titane et l'oxygène liquides sont préchauffés avant d'être mélangés. L'oxydation du $TiC1_4$ en dioxyde de titane et en chlore se fait à une température comprise entre 900 et 1 000 °C et entre 1 500 et 2 000 °C (gamme de températures globale : 900 à 2 000 °C), soit dans un four à plasma d'arc, soit dans un four au toluène, avec injection d'oxygène [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001]. La réaction est la suivante :

$$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2\ C1_2$$

La phase d'oxydation est utilisée pour contrôler la qualité finale de la granulométrie des cristaux de TiO_2 pour qu'ils puissent être utilisés comme pigment. Des chlorures métalliques légers (généralement d'aluminium et de métaux alcalins) sont utilisés pour faciliter ce procédé. Les produits de la réaction sont refroidis et la poudre de dioxyde de titane est collectée dans des filtres à sac. Le chlore, quant à lui, est recyclé.

Il convient également de décrire l'approvisionnement en oxygène et le stockage de celui-ci. Parmi les cinq installations de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore traitées dans le présent document, quatre sont alimentées par des conduites, la production et le stockage de l'oxygène liquide se faisant sur des sites distants. L'un des sites travail avec un fournisseur local qui possède des installations de production et de stockage sur un site à proximité. L'oxygène est fournit selon les besoins, et la quantité de liquide stockée est faible et ne couvre que la maintenance et les temps d'indisponibilité non planifiés. La consommation d'énergie et les émissions associées sont incluses dans l'ECV (voir la section 3.4.5).

3.2.2.10 Refroidissement et séparation

L'effluent de la phase d'oxydation est un mélange de chlore, d'oxygène et de poudre de dioxyde de titane. Ces produits sont refroidis en sortie du réacteur par refroidissement indirect à eau. Le dioxyde de titane et l'eau forment une boue qui est acheminée jusqu'à la phase de finissage (voir la section 3.3.2.9). Les opérations de finissage sont semblables à celles du procédé au sulfate, notamment en ce qui concerne le conditionnement par additifs.

Il existe deux méthodes de séparation du chlore. Dans la première (le procédé le plus ancien), le chlore est absorbé/désorbé dans du tétrachlorure de titane liquide avant d'être renvoyé à l'étape de chloration. Dans la deuxième, le chlore provenant de l'oxydation est directement recyclé dans l'étape de chloration [26, BEPRIP, 2003]. Les étapes de traitement de base sont similaires.

3.2.2.11 Procédé d'absorption/désorption

Dans la phase d'oxydation du procédé le plus ancien, l'oxyde est séparé du gaz porteur, composé essentiellement de chlore. Le dioxyde de titane et l'eau forment une boue qui est acheminée jusqu'à la phase de finissage. Le chlore gazeux est aspiré des filtres puis absorbé dans du tétrachlorure de titane liquide dans une colonne d'absorption. Ce liquide est stocké, tandis que les gaz résiduaires traversent une série de laveurs destinés à éliminer le chlore résiduel. Les matières inertes sont rejetées par la cheminée principale du procédé.

Le chlore est récupéré par désorption du tétrachlorure de titane liquide. Le chlore recyclé est liquéfié et stocké ou directement utilisé à l'étape de chloration.

3.2.2.12 Recyclage direct du chlore

Il s'agit dans ce procédé de recycler directement le chlore provenant de l'étape d'oxydation dans l'étape de chloration en faisant fonctionner les réacteurs d'oxydation à une pression supérieure à celle des chlorateurs. Les systèmes d'oxydation et de chloration doivent être synchronisés avec précision. Pour les deux procédés de récupération du chlore, l'ancien et le nouveau, les systèmes de séparation gaz/solide sont similaires.

3.2.2.13 Finissage

Cette étape est commune aux procédés au sulfate et au chlore (voir la section 3.3.2.9).

3.2.2.14 Systèmes de réduction des gaz

Les effluents gazeux de la chloration contenant du monoxyde de carbone (dans le cas où aucun oxydateur thermique n'est utilisé au cours du procédé ; voir ci-dessous), du dioxyde de carbone, du chlorure d'hydrogène et du tétrachlorure de titane traversent les laveurs. Les laveurs aqueux absorbent le HCl, puis un lavage caustique permet d'éliminer le chlore qui se serait « échappé » de l'étape de réaction.

Cette dernières opération est réalisée au moyen d'un laveur alcalin réservé à cet effet avec possibilité d'injection de solution caustique supplémentaire ou par injection directe d'une solution alcaline dans un laveur aqueux lorsque du chlore est détecté. L'hypochlorite de sodium éventuellement produit est vendu ou converti par catalyse en sel, eau et oxygène avant rejet.

La production d'acide chlorhydrique commercialisable dans la première étape du lavage est techniquement réalisable en utilisant de l'eau déminéralisée. Cette solution est appliquée par plusieurs usines européennes.

Ces dernières années, des convertisseurs thermiques ont été installés pour convertir le monoxyde de carbone et le sulfure de carbonyle (COS) présents dans le gaz résiduaire en dioxyde de carbone et en dioxyde de soufre, ce qui permet de réduire la toxicité des gaz rejetés. On observe certaines différences entre les sites :

- Les gaz sont lavés par de l'acide à 14 % et 28 % dans des laveurs, puis traversent un convertisseur thermique et enfin un laveur final ou sont directement envoyés vers un laveur alcalin final. De l'acide chlorhydrique à 28 % est vendu comme coproduit. L'hypochlorite n'est pas commercialisé. Les déchets alcalins sont neutralisés par d'autres effluents produits par le site.
- Un convertisseur thermique est installé juste en aval du laveur acide. L'acide chlorhydrique n'est pas commercialisé. De l'hypochlorite est produit.
- Un laveur alcalin ou un convertisseur thermique (selon le site) est installé juste en aval du laveur acide. L'acide chlorhydrique est vendu comme coproduit. Le soufre est extrait de l'effluent du convertisseur thermique pour être vendu. Il n'y a pas de production d'hypochlorite.

Les autres effluents provenant des circuits d'aération et des limiteurs de pression des zones du procédé et de stockage (particulièrement du chlore) sont généralement lavés au moyen d'une solution de soude caustique.

Voir également le BREF sur les systèmes de traitement des eaux usées et des effluents gazeux, ainsi que la section 8.2.4.1.

3.2.2.15 Systèmes de réduction des solides

Les déchets solides de l'étape de chloration, composés de chlorures métalliques, de coke et de minerais, sont neutralisés par une solution de chaux ou de craie. Les métaux précipitent et se stabilisent, puis le gâteau de filtration est mis en décharge. Le filtrat aqueux, quant à lui, est déversé dans l'environnement aqueux approprié.

Les déchets solides peuvent aussi être traités par un procédé spécial destiné à les convertir en produits dérivés tels que l'acide chlorhydrique et certains oxydes. Le procédé de conversion consiste à griller les chlorures dans l'air pour former du HCl. Les oxydes et le coke n'ayant pas réagi restent sous forme de résidus. De la vapeur peut être produite par une chaudière de récupération. Ce procédé peut permettre de produire un oxyde relativement inerte utilisable comme matériau de remplissage. Il permet d'utiliser le chlore contenu dans les déchets sous forme d'acide chlorhydrique. Lorsque celui-ci est commercialisé, l'excès d'acide est généralement neutralisé.

Du sable ou du sel (ou du TiO_2 granulaire) peut être utilisé pour décaper le dioxyde de titane du refroidisseur de l'oxydation. Il est séparé via des trémies à sas ou des cribles à sable, puis mis en décharge ou réutilisé.

3.2.2.16 Systèmes de réduction des liquides

Les émissions liquides du procédé sont traitées de nombreuses façons. Elles peuvent faire partie intégrante des systèmes de traitement des solides et des gaz, ce qui a pour effet de neutraliser l'acidité résiduelle et de précipiter les chlorures métalliques solubles. Une fraction importante de l'effluent peut provenir des opérations de finissage. Le liquide se compose de solutions légèrement alcalines de sulfates et de chlorures métalliques alcalins et de solides en suspension (TiO_2) provenant du procédé d'enrobage. Il résulte de ces variations que l'effluent final peut être aussi bien acide que basique. Dans tous les cas, la valeur limite tolérable de la composition de l'effluent dépend de la nature du milieu récepteur.

Voir également le BREF sur les systèmes de traitement des eaux usées et des effluents gazeux, ainsi que la section 8.3.4.

3.2.2.17 Coproduits destinés à la commercialisation ou à la réutilisation

Comme décrit précédemment, les différents systèmes de traitement des émissions génèrent différents coproduits. Ceux-ci sont l'hypochlorite de sodium, l'acide chlorhydrique, le coke, le chlorure de fer, des granules d'oxyde métallique, une solution de $TiOCl_2$ et le gâteau de soufre (voir également la section 7.4).

3.2.2.18 Tétrachlorure de titane purifié destiné à la commercialisation

Au moins une usine européenne de production de TiO_2 selon le procédé au chlore commercialise une petite partie du $TiCl_4$ purifié. Une installation de stockage réservée à cet effet a été construite. Celle-ci est soumise aux dispositions de la directive Seveso II [23, Conseil de l'UE, 1996].

Plusieurs raisons sous-tendent la décision de coproduire du $TiCl_4$ purifié, notamment la demande du marché (également pour le $TiCl_4$ utilisé dans le système de nucléation du procédé de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate), la possibilité de diminuer la charge du procédé dans la « boîte noire » de l'installation (oxydation, refroidissement, séparation) et la possibilité d'optimiser le bilan énergétique de l'usine.

3.2.3 Niveaux d'émission et de consommation actuels : procédé au chlore

3.2.3.1 Performances environnementales actuelles

Toutes les données sont tirées des cinq sites européens de production de TiO_2 selon le procédé au chlore et concernent l'année 1999 [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Par ailleurs, pour combler le fossé entre 1999 et aujourd'hui, les synthèses de deux études de cas sur les performances environnementales de deux sites en 2002, l'un utilisant le procédé au chlore, l'autre celui au sulfate, sont données aux sections 3.2.3.7 et 3.3.3.6. Les émissions atmosphériques et aqueuses, ainsi que les déchets terrestres, sont donnés pour les principales étapes du procédé. Les consommations d'énergie et d'eau sont données pour ces mêmes étapes, mais les unités de procédé sont moins détaillées.

Sauf indication contraire, les émissions et les consommations sont données en kg par tonne de pigment de dioxyde de titane et, le cas échéant, les émissions volumiques sont incluses.

3.2.3.2 Consommation en matières premières

3.2.3.2.1 Chloration

Consommation de minerai

La teneur en TiO_2 des principales matières premières varie entre 85 et 95 % et la plupart des sites utilise indifféremment une sélection de ces matières. De ce fait, la comparaison directe des différentes consommations n'est pas très significative [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Il s'avère plus utile de comparer le rendement du TiO_2. La consommation moyenne est de 1 075 kg de TiO_2 (dans les matières premières) par tonne de pigment de TiO_2 produit, à +/- 5 %. Là encore, les données maximales et minimales ne permettent pas de tirer de conclusions valables, car elles regroupent plusieurs consommations différentes (y compris les mélanges), ce qui signifie que la consommation est parfois sous-estimée ou surestimée [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Matériau	Moyenne kg/t TiO_2	Max. kg/t TiO_2	Min. kg/t TiO_2
Matière première	1 075	1 145	975

Tableau 3.8 : teneur en TiO_2 des principales matières premières [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Le chiffre minimal de ce tableau peut être source de confusion, car il semble indiquer une efficacité de réaction supérieure à 100 %. Cependant, comme le montre le tableau 3.8, les résultats sont donnés en kg par tonne de pigment de TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004]. À titre d'information, la consommation de minerai est comprise entre 1 060 et 1 189 kg/tonne de pigment [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Les chiffres reflètent un rendement physico-chimique élevé pour le procédé de chloration.

Consommation de chlore

Comme le montre le tableau 3.9 ci-dessous, le chlore gazeux est utilisé comme produit intermédiaire dans le procédé. La majeure partie du chlore est récupérée pour être réutilisée. Toutefois, une fraction de celui-ci est employée pour chlorer les impuretés des matières premières.

Matière	Moyenne kg/t TiO_2	Max. kg/t TiO_2	Min. kg/t TiO_2
Chlore	201	300	114

Tableau 3.9 : consommation de chlore

Les fluctuations de la consommation sont directement liées à la teneur en impuretés des matières premières chlorées en même temps que le TiO_2.

Consommation de coke

Du carbone est nécessaire à la chloration. Ce carbone est fourni grâce à du coke de qualité élevée, ajouté en continu au lit fluidisé.

Matière	Moyenne kg/t TiO_2	Max. kg/t TiO_2	Min. kg/t TiO_2
Coke	366	429	285

Table 3.10 : consommation de coke

Comme l'indique le tableau 3.10 ci-dessus, la consommation de coke peut varier en fonction de la conception du chlorateur, et en particulier de la vitesse de fluidisation. Depuis ces dernières années, la tendance est à un fonctionnement à des vitesses plus élevées, ce qui augmente l'élutriation des particules non chlorées (minerai et coke), réduisant ainsi la nécessité d'arrêter le système pour purger ces composants « inertes ». L'inconvénient est une augmentation de la consommation de coke, qui peut toutefois être récupéré pour être réutilisé ou commercialisé.

3.2.3.2.2 Séparation des solides et traitement des déchets solides de chlorures métalliques

Matière	Moyenne kg/t TiO_2	Max. kg/t TiO_2	Min. kg/t TiO_2

Chaux	137	220	91
Charbon	90		

Tableau 3.11 : consommation de chaux et de charbon

Plusieurs méthodes récentes sont utilisées pour réduire la quantité de déchets solides et les convertir en coproduits utilisables. Un site utilise du charbon dans un réacteur à lit fluidisé afin de décomposer les chlorures métalliques en granules d'oxyde métallique et de l'acide chlorhydrique à 18 %.

Toutefois, ce procédé pose de nombreux problèmes techniques et est actuellement étudié afin de déterminer s'il est viable économiquement et efficace pour l'environnement dans sa forme actuelle [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Le chlorure de fer est extrait par un autre procédé (voir la section 7.4). Comme indiqué au tableau 3.11 ci-dessus, la chaux est utilisée pour neutraliser l'excès d'acide et pour stabiliser les chlorures métalliques résiduaires.

3.2.3.2.3 Purification du $TiCl_4$

Comme indiqué au tableau 3.12 ci-dessous, de l'huile minérale ou végétale est employée pour former des complexes avec le vanadium.

Matière	**Moyenne kg/t TiO_2**	**Max. kg/t TiO_2**	**Min. kg/t TiO_2**
Huile	5	10	2

Tableau 3.12 : consommation d'huile

3.2.3.2.4 Oxydation

Comme indiqué au tableau 3.13 ci-dessous, un apport d'oxygène pur est nécessaire pour oxyder le tétrachlorure de titane. Certains sites brûlent du toluène [42, UBA-Allemagne, 2001] pour obtenir l'apport de chaleur que d'autres obtiennent au moyen d'un four à arc électrique (plasma) [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Dans la plupart des cas, l'apport d'oxygène se fait par le biais de conduites, les installations de liquéfaction et de stockage étant éloignées.

Matière	**Moyenne kg/t TiO_2**	**Max. kg/t TiO_2**	**Min. kg/t TiO_2**
Oxygène	467	573*	395
Toluène	(inclus dans le bilan énergétique)		
* Un site rapporte pour 1999 une valeur élevée en raison de problèmes à l'étape de chloration qui ont été résolus par un excès d'oxygène.			

Tableau 3.13 : oxygène pur utilisé pour l'oxydation du tétrachlorure de titane

3.2.3.2.5 Refroidissement et séparation

Des solides abrasifs sont utilisés pour décaper les refroidisseurs primaires, comme l'indique le tableau 3.14.

Matière	**Moyenne kg/t TiO_2**	**Max. kg/t TiO_2**	**Min. kg/t TiO_2**
Sable siliceux	49	73	26
Sel gemme	16	29	7

Tableau 3.14 : consommation de solides abrasifs

3.2.3.2.6 Finissage

Bien que des matières premières soient utilisées lors des opérations de finissage, soit leur quantité n'est pas significative, soit ou elles sont traitées dans d'autres sections (par exemple, pour la soude caustique, voir ci-après).

3.2.3.2.7 Systèmes de réduction des gaz

Les gaz émis au cours des procédés mentionnés précédemment sont lavés avec du HCl, dont l'excès est réutilisé, ou avec une solution de soude caustique et convertis en hypochlorite de sodium pour commercialisation ou décomposition. La consommation de soude caustique est donnée au tableau 3.15. Les configurations de ces systèmes sont nombreuses.

Matière	**Moyenne kg/t TiO_2**	**Max. kg/t TiO_2**	**Min. kg/t TiO_2**
NaOH	104	178	7

Tableau 3.15 : consommation de soude caustique

3.2.3.2.8 Systèmes de réduction des liquides

Aucune consommation importante de matière ici, hormis la chaux, traitée à la section 3.2.3.2.2 ci-dessus.

3.2.3.3 Consommation d'utilités : énergie et eau

3.2.3.3.1 Énergie

Comme l'indique le tableau 3.16 ci-dessous, tiré des données de 1999, la consommation énergétique globale de la production de pigments de dioxyde de titane par le procédé au chlore varie entre 17 et 29 GJ/t, avec une moyenne de 25 GJ/t environ.

Ces données intègrent la consommation liée à l'application d'une technique dans laquelle de l'énergie supplémentaire est utilisée pour l'absorption et la désorption du chlore (au moins 4 GJ/t de pigment). Cette technique n'est actuellement plus utilisée dans l'industrie européenne du dioxyde de titane.

Bien que les nouvelles données concernant la consommation d'énergie en 2005 n'aient pas été rendues accessibles par l'industrie européenne du TiO_2, compte tenu des progrès réalisés en matière de bilan énergétique, il a été rapporté que la valeur supérieure de la consommation globale d'énergie est actuellement comprise entre 21 et 23 GJ/t, avec une moyenne comprise entre 17 et 22 GJ/t de pigment [85, BEPRIP, 2004-2005] (voir le tableau 3.29 ci-dessous qui montre clairement la diminution de la consommation d'énergie entre 1999 et 2002 dans l'usine de Greatham au Royaume-Uni).

Voir également [42, UBA-Allemagne, 2001], document dans lequel la demande en énergie en 2001 (valeur moyenne) du procédé au chlore, représentative de l'usine allemande de Leverkusen, a été estimée à 18,8 GJ, dont 6,1 GJ/t pour la fabrication du TiO_2 et 12,7 GJ/t de pigment pour les traitements postérieurs.

Le tableau 3.16 présente la consommation d'énergie en 1999 des principales étapes du procédé [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Il s'agit de la consommation d'énergie du site, l'énergie utilisée pour la production des matières premières (minerai, oxygène, etc.) n'est donc pas prise en compte. Par contre, cette consommation est prise en compte dans l'ECV (voir la section 3.4.5) [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Site/procédé	**Chlore (moyenne)**	**Chlore (maximum)**	**Chlore (minimum)**
Date/année	1999	1999	1999
Consommation d'énergie de la préparation du minerai à l'oxydation (*)			

Électricité GJ/t de TiO_2	2,3	3,3	1,5
Vapeur GJ/t de TiO_2	2,4	7,6	1,3
Gaz GJ/t de TiO_2	3,2	6,6	1,3
Consommation d'énergie pour les opérations de finissage			
Électricité GJ/t de TiO_2	2,6	5,7	0,8
Vapeur GJ/t de TiO_2	6,9	10,4	7,1
Gaz GJ/t de TiO_2	5,7	13,2	2,8
Consommation d'énergie pour le traitement des effluents			
Électricité GJ/t de TiO_2	1,7	2,9	0,5
Vapeur GJ/t de TiO_2	0,0	0,0	0,0
Gaz GJ/t de TiO_2	0,0	0,0	0,0
Mazout lourd GJ/t de TiO_2	0,0	0,0	0,0
Consommation énergétique totale par site	**24,8**	**28,7**	**17,4**
(*) Les consommations énergétiques moyenne et maximale de 1999 concernant les étapes jusqu'à l'oxydation incluent la consommation d'énergie liée au recyclage indirect du chlore qui se pratiquait sur certains sites. Cette technique n'est plus utilisée dans l'industrie européenne du TiO_2.			

Tableau 3.16 : consommation d'énergie pour la production de TiO_2 selon le procédé au chlore en 1999
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Il est également à noté [20, CEFIC-TDMA, 2004] que la source d'énergie utilisée pour la même opération varie d'un site à l'autre, c'est pourquoi les données ci-dessus sont les valeurs moyennes, maximales et minimales pour l'ensemble des sites, ce qui explique les variations [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Comme pour le procédé au sulfate, l'analyse de la consommation d'énergie a été simplifiée [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Comme expliqué précédemment, l'énergie requise pour le traitement des effluents est relativement faible étant donné qu'il est réalisé avec une grande efficacité sur le site de production des matières premières lors de leur enrichissement en TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004].

3.2.3.3.2 Eau

Comme indiqué au tableau 3.17, la consommation d'eau est très variable et cette variabilité est difficilement explicable. Il est probable que la disponibilité locale de l'eau a une certaine incidence [20, CEFIC-TDMA, 2004]. La consommation d'eau est un problème assez complexe et la comparaison directe des sites est assez difficile. Cependant, il peut être utile de définir des objectifs pour la réduction de la consommation annuelle d'eau, notamment sur la réutilisation de l'eau.

Site/procédé	Chlore Valeurs moyennes (m^3/tonne)	Chlore Valeurs maximales (m^3/tonne)	Chlore Valeurs minimales (m^3/tonne)
Date/année	1999	1999	1999
Traitée	21,49	43,14	10,95
Non traitée	11,0	17,0	0,0
Eau traitée pour la production de vapeur	1,82	3,65	0,76
Consommation totale d'eau par site	**34,5**	**48,0**	**22,6**

Tableau 3.17 : consommation d'eau du procédé au chlore

Les données ci-dessus sont les valeurs moyennes, maximales et minimales pour l'ensemble des sites, ce qui explique les variations et le fait que les totaux cités ne sont pas nécessairement les sommes des colonnes [20, CEFIC-TDMA, 2004].

3.2.3.4 Émissions atmosphériques

En raison de la nature du procédé principal, la plupart des effluents gazeux passent à travers un système de lavage commun et sont rejetés dans l'atmosphère via une seule cheminée. Afin d'évaluer l'efficacité des unités de traitement primaires, les principales émissions gazeuses ont été rattachées à leur source la plus probable.

3.2.3.4.1 Approvisionnement et préparation des matières premières

Ici, les poussières sont le principal problème et l'étape de préparation représente une source intermittente d'émission de poussières. La fréquence des mesures est extrêmement variable d'un site à l'autre en raison de leurs programmes de contrôle spécifiques. Par exemple, un site n'effectue pas de mesures de routine mais utilise des moniteurs individuels. C'est pourquoi il est difficile de combiner les données. Les émissions de poussières et de NO_X sont présentées au tableau 3.18.

Émissions atmosphériques		
Substance émise	**Poussières**	**NO_X**
Méthode de traitement	Filtres à sac	
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**0,002**	**0,008**
kg/t de TiO_2 (max.)	0,005	0,016
kg/t de TiO_2 (min.)	0,000	0,000
Période de collecte	1999	1999
Nombre de mesures (moyenne)	91 750	4 000
Valeur volumique typique	**Poussières**	**NO_X**
mg/Nm^3 (moyenne)	**18**	**54**

Tableau 3.18 : émissions de poussières et de NO_X dans la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Les NO_X sont rejetés par le gaz d'extraction de la chaudière lorsqu'un séchage des matières premières est requis. Un site procède au séchage du minerai et du coke récupérés.

3.2.3.4.2 Chloration

Les émissions atmosphériques de l'étape de chloration sont données au tableau 3.19 ci-après.

Émissions atmosphériques							
Substance émise	**Cl_2**	**CO**	**COS**	**CO_2**	**SO_2**	**NO_X**	**HCl**
Méthode de traitement	Oxydateur, puis lavage à l'eau, à l'acide ou à la chaux						
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**0,003**	**159**	**2,39**	**923**	**1,14**	**0,10**	**0,10**
kg/t de TiO_2 (max.)	0,008	297	3,99	1 790	4,00	0,12	0,16
kg/t de TiO_2 (min.)	0,000	0	0,00	56	0,01	0,07	0,05
Période de collecte	1999	1999	1999	1999	1999	1999	1999
Nombre de mesures (moyenne)	18	15	8	11	11	11	192
Valeur volumique typique	**Cl_2**	**CO**	**COS**	**CO_2**	**SO_2**	**NO_X**	**HCl**
mg/Nm^3 (moyenne)	**1**	**1 570**	**21**	**49 344**	**286**	**51**	**35**

Tableau 3.19 : émissions atmosphériques de l'étape de chloration de la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Les émissions de chlore sont rares et contrôlées par un lavage aqueux ou alcalin, généralement dans des tours à pulvérisation pour une efficacité maximale. Le gaz résiduaire contient de petites

quantités de HCl. Tous les sites possèdent maintenant des oxydateurs thermiques pour la combustion du CO et du COS.

La chaleur produite par l'oxydateur est récupérée pour produire de la vapeur. Les données reflètent également la mise en service et le démarrage de certaines unités au cours de l'année de mesure (1999). Du gaz naturel est utilisé pour la combustion du COS et du CO, ce qui engendre des émissions de NO_X, de CO_2 et de SO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Il est également à noter que, en particulier concernant les émissions de SO_2, les données de 1999 présentées au tableau 3.19 sont représentatives d'une teneur de 0,8 à 1,0 % de soufre dans l'alimentation en coke de pétrole du procédé [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Il a été signalé qu'en 2005, il n'est possible d'acheter que du coke dont la teneur en soufre est comprise entre 1,0 et 1,8 %, ce qui se traduit par des émissions de SO_2 plus élevées [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.2.3.4.3 Séparation des solides

Substance émise	**HCl**
Méthode de traitement	Lavage acide
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**0,0037**
kg/t de TiO_2 (max.)	0,0070
kg/t de TiO_2 (min.)	0,0003
Période de collecte	1999
Nombre de données (moyenne)	2

Tableau 3.20 : émissions de chlorure d'hydrogène

Les données sur les émissions de chlorure d'hydrogène présentées au tableau 3.20 proviennent d'un seul site. Aucune valeur volumique n'est disponible.

3.2.3.4.4 Traitement des déchets solides de chlorures métalliques

Émissions atmosphériques			
Substance émise	**NO_X**	**HCl**	**Poussières**
Méthode de traitement	Combustion	Laveur	Aucune
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**1,40**	**0,6**	**0,5**
Période de collecte	1999	1999	1999
Nombre de données (moyenne)	4	En continu	4

Tableau 3.21 : émissions atmosphériques du traitement des déchets solides de chlorures métalliques

Les valeurs d'émission données au tableau 3.21 proviennent toutes du site traitant ses chlorures métalliques avec un lit fluidisé au charbon dont les gaz d'extraction sont refroidis et lavés. Aucune valeur volumique n'est disponible.

3.2.3.4.5 Condensation

Aucune émission gazeuse n'est à attribuer à l'étape de condensation, bien qu'il soit probable que celle-ci puisse générer du HCL résiduel.

3.2.3.4.6 Traitement de l'effluent gazeux

Voir la section 3.2.3.4.9 ci-dessous intitulée « Systèmes de réduction des gaz ».

3.2.3.4.7 Oxydation

Tous les sites se servent de gaz ou de vapeur pour préchauffer l'alimentation en tétrachlorure de l'étape d'oxydation. Les valeurs d'émission d'un seul site sont données au tableau 3.22.

Émissions atmosphériques	
Substance émise	**SO_2**
Méthode de traitement	Aucune
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**0,14**
Période de collecte	1999
Nombre de données (moyenne)	6
Valeur volumique typique	SO_2
mg/Nm^3 (moyenne)	**2**

Tableau 3.22 : émissions atmosphérique de l'étape d'oxydation

3.2.3.4.8 Finissage

Les principales émissions de cette étape sont les poussières et des mesures de contrôle strictes sont systématiquement mises en place pour les minimiser. Il s'agit autant d'un problème d'hygiène au travail qu'un problème environnemental. Les émissions de poussières et de NO_X de l'étape de finissage sont données au tableau 3.23.

Émissions atmosphériques		
Substance émise	**Poussières**	**NO_X**
Méthode de traitement	Filtres à sac	
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**0,158**	**0,020**
kg/t de TiO_2 (max.)	0,400	0,020
kg/t de TiO_2 (min.)	0,002	0,020
Période de collecte	1999	1999
Nombre de données (moyenne)	7	4
Nombre de données (max.)	18	4
Nombre de données (min.)	1	4
Valeur volumique typique	Poussières	NO_X
mg/Nm^3 (moyenne)	**21**	

Tableau 3.23 : émissions de poussières et de NO_X de l'étape de finissage de la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.2.3.4.9 Systèmes de réduction des gaz

Deux systèmes de réduction sont en principe utilisés. Tous deux comprennent plusieurs laveurs, la différence étant le liquide de lavage utilisé : l'un utilise de la soude caustique et coproduit de l'hypochlorite, l'autre utilise de l'eau et coproduit de l'acide chlorhydrique qui sera vendu ou réutilisé. Le choix du système dépend du marché local pour ces coproduits.

3.2.3.5 Émissions aqueuses

3.2.3.5.1 Traitement des déchets solides de chlorures métalliques

Les émissions de métaux sont données au tableau 3.24.

Émissions aqueuses				
Méthode de traitement	**Neutralisation, le cas échéant**			
Substance émise	**Fe**	**Hg**	**Cd**	**Autres métaux***
Période de collecte	1999	1999	1999	1999
Nombre de données (moyenne)	75	130	156	209
Nombre de données (max.)	183	365	365	365

Nombre de données (min.)	12	52	52	52
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**2,3**	**8,56 E $^{-6}$**	**5,76 E $^{-5}$**	**1,334**
kg/t de TiO_2 (max.)	8,8	2,00 E $^{-5}$	1,80 E $^{-4}$	2,000
kg/t de TiO_2 (min.)	0,0001	1,60 E $^{-8}$	8,00 E $^{-8}$	0,003
Concentrations volumiques typiques	**Fe**	**Hg**	**Cd**	**Autres métaux***
mg/litre	**0,56**	**0,0002**	**0,0012**	**32,6**
Remarque : les données de l'usine allemande de production de TiO_2 selon le procédé au chlore sont cohérentes avec les données susmentionnées, les émissions de déchets solides de chlorures métalliques rapportées étant les suivantes : Fe : 0,011 kg/t de TiO_2 ; Hg : 2,2 E $^{-07}$ kg/t de TiO_2 ; Cd : 2,2 E $^{-7}$ kg/t de TiO_2 ; Autres métaux : 0,0025 kg/t de TiO_2. * Autres métaux : manganèse (Mn), vanadium (V), titane (Ti), zinc (Zn), chrome (Cr), plomb (Pb), nickel (Ni), cuivre (Cu), arsenic (As). Il est à noter que parmi le groupe des « Autres métaux », le titane et le manganèse sont beaucoup moins dangereux pour l'environnement que les autres. Le niveau d'émission des métaux restants (V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As) est estimé à moins de 0,1 kg/t de pigment de TiO_2 [85, BEPRIP, 2004-2005].				

Tableau 3.24 : émissions de métaux dans l'eau pour la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001]

3.2.3.5.2 Condensation et lavage des gaz

Les émissions d'acide chlorhydrique et de solides en suspension dans l'eau sont données au tableau 3.25.

Émissions aqueuses		
Méthode de traitement	**Lagune**	
Substance émise	**HCl**	**Solides en suspension**
Période de collecte	1999	1999
Nombre de données (moyenne)	365	365
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**16**	**0,36**

Tableau 3.25 : émissions d'acide chlorhydrique et de solides en suspension dans l'eau

Ces informations concernent un seul site. Il est à noter que les émissions de HCl sont relativement élevées et que des modifications sont en cours pour les réduire. Aucune concentration volumique n'est disponible.

3.2.3.5.3 Finissage

Les émissions de solides en suspension et de chlorures sont données au tableau 3.26. Les solides en suspension (essentiellement des particules de dioxyde de titane inertes et, sur certains sites, des solides de la rivière ou des eaux de mer d'importation) sont les seules émissions aqueuses importantes de cette étape. Toutefois, pour des raisons pratiques, les valeurs concernant les ions chlorure présents dans l'effluent liquide sont également données. Il est à noter qu'une certaine quantité d'ions sulfate solubles est rejetée par le procédé d'enrobage de la phase de finissage sous forme de sulfate de sodium.

Émissions aqueuses		
Méthode de traitement	**Filtration, décantation**	
Substance émise	**Solides en suspension**	**Chlorures**
Période de collecte	1999	
Nombre de données (moyenne)	98	
Nombre de données (max.)	183	
Nombre de données (min.)	12	
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**4,64**	**164**

kg/t de TiO_2 (max.)	11,10	330
kg/t de TiO_2 (min.)	0,57	38
Concentration volumique typique	**Solides en suspension**	**Chlorures**
mg/litre	**5,23**	**185**

Tableau 3.26 : émissions de solides en suspension et de chlorures dans l'eau pour la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Il est également à noter que, par rapport à la gamme d'émissions de chlorures dans l'eau caractéristique du procédé au chlore donnée au tableau 3.13 (38 à 330 kg/t de pigment de TiO_2), la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane 92/112/CEE limite les émissions de chlorure dans l'eau en fonction de la matière première titanifère utilisée, à savoir :

- 130 kg de chlorure/t de pigment de TiO_2 lorsque du rutile naturel est utilisé comme matière première ;
- 228 kg de chlorure/t de pigment de TiO_2 pour le rutile artificiel ;
- 450 kg de chlorure/t de pigment de TiO_2 lorsque du laitier est utilisé comme matière première dans le procédé de production.

3.2.3.5.4 Systèmes de réduction des gaz

Aucune émission directe par cette étape. Cependant, il est à noter que les émissions aqueuses des laveurs de gaz du site font partie du flux d'eaux résiduaires.

3.2.3.5.5 Systèmes de réduction des liquides

Les liquides concernés sont les solutions d'acide chlorhydrique ou de soude caustique. On peut déduire de ce qui précède que la plupart des procédés sont conçus de sorte à minimiser l'émission de ces substances dans l'environnement aqueux.

3.2.3.6 Déchets solides

3.2.3.6.1 Chloration

Déchets terrestres	
Substance émise	Solides inertes
kg/t de TiO_2 (moyenne)	224

Tableau 3.27 : déchets terrestre de l'unité de chloration

La valeur donnée au tableau 3.27 concerne un site où les déchets de l'étape de chloration sont mis en décharge. Une partie de ces déchets devrait être récupérée à partir de l'an 2000.

3.2.3.6.2 Traitement des déchets solides de chlorures métalliques

Déchets terrestres	
Méthode de traitement	Neutralisation ou grillage
Substance émise	Solides
kg/t de TiO_2 (moyenne)	397
kg/t de TiO_2 (max.)	660
kg/t de TiO_2 (min.)	99

Tableau 3.28 : niveaux d'émission des solides du traitement des chlorures métalliques par neutralisation ou calcination

Le tableau 3.28 présente les niveaux d'émission des solides générés par la neutralisation ou le grillage des chlorures métalliques. En général, de la chaux est utilisée pour rendre insolubles les

métaux lourds afin de pourvoir les mettre en décharge. Certains sites séparent le coke n'ayant pas réagi pour le revendre ou le réutiliser, d'autres extraient le fer sous forme de chlorure ferreux pour le vendre.

3.2.3.6.3 Distillation et élimination de l'oxychlorure de vanadium

Bien que cette étape produise des solides à évacuer, ceux-ci sont transférés en interne et combinés aux déchets solides du traitement des chlorures métalliques (voir la section 3.2.3.6.2).

3.2.3.7 Performances environnementales : Greatham Works 2002

Le but de cet étude de cas est d'aider à combler l'absence de données depuis 1999, année de collecte des dernières données de performances. En août 2002, l'ancienne « boîte noire »a été fermée et une nouvelle installation de production de dioxyde de titane, l'ICON 2 (*Integrated Chlorination and Oxidation*, Chloration et oxydation intégrées) a été mise en service en octobre de la même année. Depuis la fermeture de la « boîte noire », des progrès considérables ont été réalisés en ce qui concerne les stocks de produits chimiques dangereux et les travaux de démolition ont démarré.

La figure 3.3 présente le bilan global de la production de l'usine de Greatham en 2002 et indique les entrées et sorties principales du procédé de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Greatham 2002 production balance kg/t of TiO_2 pigment	**Greatham** **Bilan 2002 de la production** **(kg/t de pigment de TiO_2)**
Upgraded ore 1313	**Minerai enrichi 1 313**
Coke 316	**Coke 316**
Chlorine 247	**Chlore 247**
Nitrogen 539	**Azote 539**
Oxygen 505	**Oxygène 505**
REAGENTS 440	**RÉACTIFS 440**
Pigment	**Pigment**
Chlorination	**Chloration**
Solids separation	**Séparation des solides**
Chlorine	**Chlore**
Oxidation	**Oxydation**
Finishing	**Finissage**
Final pigment 1000	**Pigment final** **1 000**
Neutralisation plant	**Unité de neutralisation**
Metal chlorides	**Chlorures métalliques**
CHALK/LIME 157	**CRAIE/CHAUX** **157**
LANDFILLED	**MISE EN DÉCHARGE** **817 (408 poids à sec)**
Titanium tetrachloride 110	**Tétrachlorure de titane 110**

Figure 3.3 : principales entrées de matières premières et sorties de produits du site de Greatham en 2002
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Une réduction de la plupart des émissions atmosphériques et aqueuses par rapport à 2001 a été observée. Ceci s'explique en partie par une légère diminution de la production due au passage de la « boîte noire » à l'ICON 2.

Le rejet de déchets dangereux a quant à lui augmenté de façon significative. Toutefois, l'essentiel de ces matières est dû au programme de décontamination/démolition consécutif à la fermeture de la « boîte noire » de Greatham.

Améliorations apportées en 2002 :

- unité de neutralisation : tous les effluents acides du site sont maintenant traités avant d'être rejetés pour neutraliser l'acide résiduel ;
- substances appauvrissant la couche d'ozone : l'unité de réfrigération de la « boîte noire » a été déclassée et le réfrigérant éliminé.

Les émissions annuelles entre 1999 et 2002, en kg par tonne de TiO_2, relevées dans l'usine de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore de Greatham, sont données au tableau 3.29.

	kg/tonne 1999	**kg/tonne 2000**	**kg/tonne 2001**	**kg/tonne 2002**
Rejets dans l'eau				
Acide chlorhydrique	16	13	13	12
Titane (Ti)	0,8	0,6	0,5	0,6
Solides en suspension	0,6	0,5	0,4	0,5
Manganèse (Mn)	0,6	0,6	0,4	0,5
Fer (Fe)	0,28	0,55	0,67	0,61
Vanadium (V)	0,03	0,03	0,03	0,02
Chrome (Cr)	0,003	0,004	0,004	0,002
Zinc (Zn)	0,006	0,007	0,009	0,005
Nickel (Ni)	0,019	0,015	0,004	0,001
Plomb (Pb)	0,011	0,009	0,002	0,000
Cuivre (Cu)	0,003	0,003	0,006	0,001
Arsenic (As)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000
Cadmium (Cd)	0,00018	0,00013	0,00012	0,00001
Mercure (Hg)	0,00007	0,00001	0,00000	0,00000
Composés organochlorés	0,00041	0,00027	0,00025	0,00025
Émissions atmosphériques				
Monoxyde de carbone	181	116	65	83
Sulfure de carbonyle	3,2	1,9	1,3	0,4
Oxydes d'azote (sous forme de NO_2)	1,2	1,3	1,2	1,2
Particules	0,4	0,1	0,1	0,1
Dioxyde de soufre	0,3	0,2	0,1	0,1
Chlorure d'hydrogène	0,2	0,0	0,0	0,0
Chlore	0,00041	0,00054	0,00050	0,00012
Sulfure d'hydrogène	0,1	0,1	0,0	0,0
Dioxyde de carbone (du procédé)	437	487	729	576
Dioxyde de carbone (de la combustion)	1 304	1 090	1 110	989
Dioxyde de carbone (de l'achat d'énergie)	609	588	561	540
Déchets terrestres				
Déchets non dangereux	729	785	881	962
Déchets dangereux mis en décharge/incinérés	0,5	1,8	0,9	1,8
Consommation de ressources				
Consommation d'eau m^3	38	32	31	32
Consommation d'énergie GJ	29	26	26	23

Tableau 3.29 : émissions de 1999 à2002 de l'usine de production de TiO_2 selon le procédé au chlore de Greatham Works

[20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.2.4 Techniques à prendre en compte pour la détermination des MTD : procédé au chlore

Cette section présente les techniques généralement considérées comme ayant le potentiel pour atteindre un haut degré de protection de l'environnement dans les industries concernées par le présent document. Les systèmes de gestion, les techniques intégrées aux procédés et les mesures finales sont inclus. Il est cependant à noter que, dans une certaine mesure, ces trois domaines se chevauchent lorsqu'il s'agit d'obtenir des résultats optimaux.

Les procédures de prévention, de contrôle, de minimisation et de recyclage sont également prises en compte, tout comme la réutilisation des matériaux et de l'énergie.

Les techniques peuvent être présentées seules ou combinées entre elles pour atteindre les objectifs fixées par l'IPPC. L'annexe IV de la directive répertorie un certain nombre de considérations d'ordre général dont il faut tenir compte lors de la détermination des MTD ; les techniques de cette section répondent à une ou plusieurs de ces considérations. Dans la mesure du possible, une structure standard a été suivie pour exposer chaque technique, pour permettre la comparaison entre celles-ci et pour les évaluer objectivement par rapport à la définition des MTD précisée dans la directive.

Cette section n'est pas une liste exhaustive des techniques disponibles et d'autres peuvent exister ou être développées et être tout autant conformes à la définition des MTD. Une structure standard est suivie pour exposer chaque technique. Cette structure est détaillée au tableau 3.30 :

Informations considérées	Informations incluses
Description	Description technique du procédé
Avantages pour l'environnement	Principale(s) incidence(s) sur l'environnement de la technique considérée (procédé ou réduction), y compris les valeurs d'émission atteintes et les performances. Avantages pour l'environnement de la technique considérée par rapport aux autres.
Effets inter-milieux	Effets secondaires et inconvénients liés à la mise en œuvre de la technique considérée. Détail des problèmes environnementaux de la technique considérée par rapport aux autres.
Données opérationnelles	Données de performance sur les émissions/déchets et sur la consommation (matières premières, eau et énergie). Toute autre information utile sur l'exploitation, l'entretien et le contrôle de la technique considérée, y compris les aspects relatifs à la sécurité, les contraintes d'exploitabilité de la technique, la qualité en sortie, etc.
Applicabilité	Facteurs à prendre en compte lors de l'application et de l'intégration de la technique considérée (par exemple, espace disponible, spécifique au procédé).
Considérations économiques	Informations relatives aux coûts d'investissement et aux frais d'exploitation, et économies réalisables (par exemple, réduction de la consommation de matières premières, quantité de déchets), également par rapport à la capacité de la technique considérée.
Motivation de la mise en œuvre	Raisons de la mise en œuvre de la technique considérée (par exemple, législation différente, amélioration de la qualité de la production).
Exemples d'installation	Exemple d'installations dans lesquelles la technique est utilisée.
Références	Documents à consulter pour plus d'informations sur la technique considérée.

Tableau 3.30 : structure des informations suivie pour chaque technique décrite dans cette section

Le lecteur est invité à se reporter à la section 8.9 qui fournit des informations clés sur les systèmes de management environnemental (SME). Ces systèmes représentent un outil pour les installations IPPC que les exploitants peuvent utiliser pour traiter les problèmes liés à la conception, la

construction, la maintenance, l'exploitation et le déclassement de façon systématique et démontrable.

Les techniques applicables de manière globale dans l'industrie chimique, décrites dans le BREF sur les systèmes communs de gestion et de traitement des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique, ne sont pas incluses dans cette section (voir le BREF mentionné).

3.2.4.1 Approvisionnement et préparation des matières premières

3.2.4.1.1 Minerai de dioxyde de titane sec

Description
Avant de pouvoir être traité, le degré d'humidité du minerai doit être faible. Pour s'assurer que le minerai utilisé dans l'usine est sec, il est nécessaire de collaborer avec les fournisseurs et les prestataires transportant et manipulant le minerai. Un stockage couvert permet d'éviter que le minerai soit mouillé par la pluie. Le séchage du minerai (généralement du rutile artificiel) n'est en principe pas nécessaire dans les usines européennes de dioxyde de titane selon le procédé au chlore mais, le cas échéant, il est à l'origine d'une augmentation de la quantité d'énergie utilisée par l'usine ainsi que d'une augmentation des émissions de produits de combustion associées. Un degré d'humidité faible du minerai permet de diminuer les pertes de chlore au niveau de la phase de chloration dues à la formation indésirable de HCl et d'augmenter le rendement de la transformation du minerai titanifère en tétrachlorure de titane.

Avantages pour l'environnement
Plus le rendement de la transformation du minerai de TiO_2 en $TiCl_4$ est élevé, plus l'incidence globale de la production de dioxyde de titane sur l'environnement est faible.

Effets inter-milieux
Augmentation possible de la quantité de poussières lorsque le minerai titanifère manipulé est sec. Toutefois, cette augmentation est limitée par le confinement des opérations de manutention et du stockage (voir également la section 3.2.4.1.2).

Données opérationnelles
Aucune information soumise sur les niveaux acceptables pour le degré d'humidité des minerais titanifères utilisés pour la production de TiO_2 selon le procédé au chlore. Bien qu'il n'y ait pas d'équivalence bien définie entre le procédé au chlore et le procédé au sulfate, et que les raisons du séchage du minerai titanifère avant traitement diffèrent, on citera ici le document d'informations sur le procédé au sulfate [42, UBA-Allemagne, 2001] qui précise que le degré d'humidité avant traitement doit être inférieur à 0,1 %.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Augmentation des performances de l'ensemble du procédé grâce à la réduction des pertes de chlore au niveau de la chloration, ce qui permet d'améliorer le rendement du minerai titanifère. Également, réduction voire disparition des émissions dues au séchage du minerai.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003].

3.2.4.1.2 Systèmes de dépoussiérage du minerai titanifère

Description

Le principal problème de la préparation des matières premières sur un site de production de dioxyde de titane est l'émission de poussières lors de la manipulation des matières sèches en vrac. En général, ces émissions sont contrôlées en manipulant le minerai dans des systèmes fermés maintenus à pression réduite et en collectant les poussières au moyen de cyclones afin de les réutiliser. Les cyclones sont des appareils particulièrement robustes. Ils peuvent être suivis de microfiltres à sac à impulsion inverse qui réduisent les émissions de poussières pour autant que la surveillance et le rythme de leur entretien soient convenables. Il est nécessaire que les opérations de maintenance soient de grande qualité afin de réduire les émissions de poussières causées par des poches de filtre usées ou mal positionnées. Les systèmes de mesure en continu des poussières sont à l'évidence efficaces pour aider à réduire les pertes de matières premières.

Avantages pour l'environnement
Minimisation des émissions de poussières de minerai de TiO_2 lors de la phase de préparation des matières premières.

Effets inter-milieux
Aucun effet secondaire ni inconvénient dû à la mise en œuvre de cette technique n'a été signalé.

Données opérationnelles
Voir la section 3.2.3.4.1 et en particulier le tableau 3.18. Les émissions moyennes de poussières dans l'air sont de l'ordre de 0,002 kg/t de TiO_2, la valeur la plus haute rapportée étant de 0,005 kg/t de TiO_2 produit.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Respect des normes relatives aux émissions atmosphériques de poussières.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003].

3.2.4.1.3 Teneur faible en soufre dans le coke granulaire

Description
La fluidisation à l'étape de chloration nécessite l'emploi d'un coke granulaire à faible teneur en soufre. La teneur en soufre du coke influe sur la concentration en COS et donc sur la concentration en SO_2 du gaz résiduaire des oxydateurs thermiques. Toutefois, la disponibilité de coke à faible teneur en soufre est limitée. Il a en effet été signalé que la teneur moyenne de soufre dans le coke est passée de 0,8 – 1,2 % en 1999 à 1,0 – 1,8 % en 2005.

Avantages pour l'environnement
Réduction des émissions de SO_2 de l'usine de production de TiO_2.

Effets inter-milieux
Aucun effet secondaire ni inconvénient dû à la mise en œuvre de cette technique n'a été rencontré dans l'industrie du dioxyde de titane.

Données opérationnelles
Voir les données présentées aux sections 3.2.2.14 et 3.2.3.4.2. Les émissions atmosphériques de SO_2 varient entre 0,01 et 4,00 kg/t de TiO_2.

Applicabilité

Technique applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune information fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Respect des normes relatives aux émissions atmosphériques de COS et de SO_2.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.2.4.1.4 Stock de chlore faible

Description
Le chlore est recyclé dans le procédé et le chlore d'appoint éventuel est importé par citerne sous forme liquide. Ensuite, le chlore est acheminé jusqu'à l'installation de stockage correspondante dans l'usine de production de TiO_2 par des conduites ou par route, selon l'emplacement du site. Pour le stockage et la manipulation du chlore, voir le BREF sur l'industrie du chlore-alcali.

La principale caractéristique du chlore est sa dangerosité. Celle-ci influe directement sur la conception de base du procédé au chlore. En d'autres termes, les étapes primaires initiales du procédé (la « boîte noire ») sont entièrement intégrées et parfaitement hermétiques. En Europe, toutes les usines de production de TiO_2 selon le procédé au chlore sont soumises à la directive Seveso II [23, Conseil de l'UE, 1996] et à la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992], qui, respectivement, exigent que soient réalisées des évaluations détaillées des risques et fixent des limites d'émission de chlore dans l'environnement.

La planification correcte de la production et de la maintenance, ainsi que de bonnes relations avec les fournisseurs de chlore sont nécessaires pour garantir un niveau de stock faible. Un stock de chlore minimal est un objectif évident pour minimiser les risques en cas de rejet important de chlore.

Avantages pour l'environnement
Un stock faible permet de minimiser l'incidence sur l'environnement en cas de rejet accidentel de chlore au niveau de l'installation de stockage.

Effets inter-milieux
Un stock de chlore minimal suppose des opérations de manutention du chlore liquide, un transport du chlore depuis le fournisseur et un chargement du chlore liquide dans l'installation de stockage correspondante plus fréquents, ce qui peut conduire éventuellement à des émissions locales de chlore gazeux non contrôlées (fuites au niveau des vannes, des brides, des joints, etc.).

La coopération entre le fournisseur de chlore liquide et le fabricant de TiO_2 doit être excellente pour que le stock puisse être minimal sur le site.

Données opérationnelles
Aucune information fournie.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre

Atteindre le degré de sécurité maximal tant pour le personnel que pour les habitants des environs de l'usine de production de TiO_2 selon le procédé au chlore.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni).
Usine de production de dioxyde de titane de Stallingborough (Royaume-Uni).
Usine de production de dioxyde de titane de Langebrugge (Belgique).
Usine de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore de Leverkusen (Allemagne).
Usine de production de dioxyde de titane de Rotterdam (Pays-Bas).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [26, BEPRIP, 2003], [70, Agence pour l'environnement, 1999], [12, Agence européenne pour l'environnement, 2004], [75, J. A. Lee, 1985], [21, Conseil de l'UE, 1992], [23, Conseil de l'UE, 1996], [11, Conseil de l'UE, 1996], [42, UBA-Allemagne, 2001], [78, Banque mondiale, 1991].

Voir également les BREF sur :

- l'industrie du chlore-alcali (CAK)
- les principes généraux de surveillance (MON)
- les émissions dues au stockage (ESB)
- les systèmes de refroidissement industriel (CV)
- les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique (CWW)

3.2.4.2 Chloration

Description
La mesure la plus efficace pour minimiser l'incidence sur l'environnement de la chloration consiste à exploiter à régime constant un réacteur à lit fluidisé pour assurer une température correcte et contrôler la composition afin d'éviter les fuites de chlore et de réduire le temps d'indisponibilité des lits frittés. Dans les usines modernes de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore, cette étape se compose d'un chlorateur sous pression alimenté directement par le chlore recyclé à une vitesse de fluidisation optimale. Les installations modernes sont conçues avec le souci de simplifier la maintenance pour minimiser le temps d'indisponibilité non planifié. Ceci, ajouté aux systèmes modernes à faible volume, aide à réduire les pertes. Les chlorateurs doivent être conçus de sorte à faciliter les opérations de maintenance afin de maximiser l'efficacité globale du procédé.

Avantages pour l'environnement
Le fonctionnement à régime constant de la chloration permet :

- de maximiser l'utilisation du chlore dans la boucle de récupération de celui-ci et d'augmenter le rendement de la chloration en tétrachlorure de titane d'un cycle de réaction, augmentant ainsi l'efficacité globale de l'usine et réduisant l'incidence sur l'environnement ;
- d'exploiter un réacteur à lit fluidisé sur une longue période, ce qui minimise le nombre d'arrêts requis pour remplacer le lit du réacteur et réduit l'incidence sur l'environnement.

Effets inter-milieux
Purge intermittente des solides du réacteur (principalement des particules de minerai et de coke non chlorées). Généralement, la réutilisation des particules non chlorées pose quelques problèmes en raison de leur faible granulométrie et de la présence d'impuretés.

Données opérationnelles
Toutes les matières premières, y compris le coke, doivent être sèches et ne contenir aucune substance volatile afin d'éviter les pertes de chlore par formation de HCl. Le taux de conversion du chlore est d'environ 98 à 100 % et celui du TiO_2 contenu dans la matière première d'environ 90 - 100 %. La température approximative de la chloration est de 1 000 ºC et la plupart des chlorures métalliques produits sont gazeux, à l'exception du chlorure de manganèse et du chlorure de

calcium. Les matières premières ne doivent donc pas contenir plus d'une certaine quantité de Mg et de Ca pour éviter qu'ils ne bouchent le lit fluidisé. Le lit des chlorateurs est à remplacer environ une fois par an. Les effluents gazeux du chlorateur contiennent du Cl_2, du CO, du COS et du HCl. Le traitement des effluents gazeux se compose d'un lavage à plusieurs étages, d'une étape de combustion et, parfois, d'une étape de désulfuration [42, UBA-Allemagne, 2001] (voir la section 3.2.4.5).

Tous les sites disposent d'oxydateurs thermiques pour la combustion du CO et du COS, dont la chaleur est parfois récupérée pour produire de la vapeur. La récupération de chaleur sous forme de vapeur présente des avantages évidents pour l'environnement mais le détartrage régulier des tubes des chaudières nécessite l'arrêt de l'unité de réduction pour une durée équivalente à 10 - 15 % du temps d'exploitation de l'usine.

Du gaz naturel est utilisé pour la combustion du COS et du CO, d'où des émissions de CO_2, de SO_2 et de NO_X. Pour plus d'informations sur la chloration, et sur les émissions atmosphériques et la production de déchets solides de cette étape, voir les sections 3.2.2.2, 3.2.3.2.1, 3.2.3.4.2 et 3.2.3.6.1.

Applicabilité
Le fonctionnement à régime constant de la chloration, réalisée au moyen de réacteurs à lit fluidisé modernes, est applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune information fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Augmentation de l'efficacité globale du procédé et donc réduction des coûts de fabrication du TiO_2 et de l'incidence de la production de ce produit sur l'environnement.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni).
Usine de production de dioxyde de titane de Stallingborough (Royaume-Uni).
Usine de production de dioxyde de titane de Langebrugge (Belgique).
Usine de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore de Leverkusen (Allemagne).
Usine de production de dioxyde de titane de Rotterdam (Pays-Bas).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989].

3.2.4.3 Séparation des solides : récupération du coke et du chlorure ferreux

Description
Des particules solides fines de TiO_2, de SiO_2 et de coke résiduels, ainsi que des chlorures métalliques gazeux sont rejetées par le réacteur avec le $TiCl_4$ et les gaz de réaction résiduaires. Ces émissions sont refroidies par addition de $TiCl_4$ froid, ce qui a pour effet de condenser les chlorures métalliques et permet de les séparer avec les solides présents dans le flux de gaz principal du réacteur. La récupération du minerai et du coke n'ayant pas réagi est possible lorsqu'une grande quantité de ces matières est entraînée dans le flux de gaz du système.

Une analyse approfondie de l'incidence sur l'environnement et une évaluation du ratio avantages-coûts sont nécessaires pour déterminer s'il est justifié de récupérer le minerai et le coke n'ayant pas réagi. En général, à cette étape du procédé, le coke et la solution de chlorure ferreux sont séparés puis vendus comme produits dérivés, à condition qu'un marché local puisse être développé (voir également la section 7.4).

Avantages pour l'environnement
Séparation du coke résiduel et du chlorure ferreux qui seraient autrement mis en décharge pour la fraction solide et traités de manière appropriée pour la fraction liquide.

Effets inter-milieux
Consommation supplémentaire d'énergie et consommation d'acide chlorhydrique (voir la section 7.4).

Données opérationnelles
Comme mentionné à la section 7.4, la récupération de 942 kg de solution de $FeCl_2$ à 20 % par tonne de TiO_2 produit a été rapportée. Aucune donnée sur le niveau de récupération du coke n'a été fournie.

Applicabilité
En principe, cette technique est applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune information fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction de la quantité de déchets mis en décharge et d'eaux usées traitées.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Leverkusen (Allemagne).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

3.2.4.4 Neutralisation des déchets solides de chlorure métallique par de la craie ou de la chaux

Description
Après le traitement facultatif des solides et des chlorures métalliques pour récupérer le coke et le $FeCl_2$, les chlorures métalliques solides sont généralement neutralisés au moyen d'une solution de craie ou de chaux qui rend insoluble les résidus métalliques. Les métaux précipitent et se stabilisent, puis le gâteau de filtration est mis en décharge et le filtrat est déversé dans l'environnement aquatique approprié.

Lorsque les chlorures métalliques neutralisés sont mis en décharge, il est nécessaire de contrôler avec rigueur le pH de la neutralisation et du lixiviat de la décharge pour s'assurer que les ions métalliques sont stabilisés et ne contaminent pas les nappes phréatiques.

Le gaz résiduaire du traitement des chlorures métalliques solides est nettoyé dans un laveur avant d'être rejeté dans l'atmosphère (voir la section 3.2.3.4.3). L'eau de lavage acide du laveur est recyclée dans la section principale de traitement des chlorures métalliques solides.

Avantages pour l'environnement
La neutralisation des chlorures métalliques solides au moyen de craie ou de chaux permet de rendre les résidus métalliques insolubles avant leur évacuation sous forme de déchets solides dans des décharges. Il est à noter qu'il est nécessaire d'utiliser de la craie ou de la chaux d'une grande pureté.

Effets inter-milieux
Consommation supplémentaire de chaux comprise entre 91 et 220 kg/t de TiO_2.

Données opérationnelles
Les valeurs d'émission du site allemand de Leverkusen sont données aux sections 3.2.3.5.1 et 3.2.3.6.2, ainsi qu'au tableau 3.29.

Il est à noter que les émissions de solides dépendent aussi du système de réduction des effluents liquides utilisé dans les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore. Les données correspondantes sur les déchets terrestres sont présentées à la section 3.2.4.10.3.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Stabilisation des ions métalliques pour qu'ils ne polluent pas les nappes phréatiques lorsqu'ils sont mis en décharge.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni).
Usine de production de dioxyde de titane de Leverkusen (Allemagne).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003].

3.2.4.5 Condensation du $TiCl_4$ et traitement des effluents gazeux

Description
Dans cette étape, la majeure partie du tétrachlorure de titane est séparée de l'effluent gazeux par plusieurs phases successives de refroidissemment/condensation à des températures inférieures à 0 ºC. Les condenseurs utilisés à cette étape sont soigneusement conçus afin d'assurer une efficacité élevée. Selon les conditions du procédé, de l'ammoniac ou de la saumure est utilisé dans le système de refroidissement (sans CFC).

L'effluent gazeux, qui contient des traces de $TiCl_4$, de CO, de CO_2, de COS, de HCl et de Cl_2, traverse ensuite l'unité de traitement des gaz à plusieurs étages dans laquelle plusieurs opérations successives sont réalisées : élimination du Cl_2 et utilisation des autres composés du chlore (HCl, NaClO), désulfuration du gaz résiduaire (COS) pour extraire le soufre et conversion thermique du CO (et du COS) contenu dans le gaz résiduaire en CO_2 avant de rejeter l'effluent gazeux dans l'atmosphère.

Deux systèmes de réduction sont en principe utilisés. Tous deux utilisent plusieurs laveurs, la différence étant le liquide de lavage utilisé ; l'un utilise de la soude caustique et coproduit de l'hypochlorite de sodium, l'autre utilise de l'eau et produit de l'acide chlorhydrique qui sera vendu ou réutilisé.

Les configurations spécifiques de l'unité de traitement des effluents gazeux à plusieurs étages utilisée dans l'industrie du dioxyde de titane selon le procédé au chlore sont :

- absorption des composés du chlore, avec production de HCl à 28 %, vendu par la suite, suivie de la combustion thermique du CO et du COS du gaz résiduaire, puis lavage final de ce gaz avec une solution de soude caustique ;
- installation d'un convertisseur thermique en aval du laveur acide. L'acide chlorhydrique n'est pas commercialisé. L'hypochlorite de sodium est produit *in situ* ;
- installation d'un laveur alcalin ou d'un convertisseur thermique (selon les sites) en aval du laveur acide. L'acide chlorhydrique est vendu comme coproduit. Le soufre est extrait de l'effluent du convertisseur thermique pour être vendu. Il n'y a pas de production d'hypochlorite de sodium.

Les convertisseurs thermiques ou les oxydateurs sont utilisés pour rendre inoffensifs le monoxyde de carbone et le sulfure de carbonyle (COS) présents dans le gaz résiduaire. Il existe deux systèmes similaires. Dans l'un, les gaz sont convertis en dioxyde de carbone et en dioxyde de soufre (lequel sera lavé avec un alcali). Dans l'autre, les produits finis sont le dioxyde de carbone et le soufre. Les oxydateurs thermiques doivent être conçus et exploités avec précision, car il est extrêmement important d'éviter toute corrosion acide (déclenchée par le refroidissement excessif du gaz résiduaire et donc par la condensation de celui-ci et la formation d'acide chlorhydrique qui s'ensuit).

De nombreux systèmes de lavage peuvent être envisagés. Leur efficacité dépend des conditions locales, de la disponibilité d'un marché pour les coproduits et de l'utilisation en interne des coproduits.

Avantages pour l'environnement
Les principaux composés chimiques actifs contenus dans le gaz résiduaire ($TiCl_4$, Cl_2, CO et COS) sont soit absorbés (pour former du HCl ou du NaOCl, utilisés localement ou neutralisés), soit convertis en d'autres composés, par exemple le soufre (qui peut être commercialisé) et le CO_2 (rejeté dans l'atmosphère avec l'effluent gazeux principal).

Effets inter-milieux
L'exploitation en l'oxydateur pendant toute la durée de la production nécessite la consommation de combustible.

Données opérationnelles
Les émissions dans l'eau d'acide chlorhydrique et de solides en suspension des unités de condensation et de lavage des gaz sont données à la section 3.2.3.5.2. Les données concernant les différents systèmes de réduction des gaz utilisés pour le procédé au chlore sont présentées au tableau 3.31.

Émissions kg/t	**Incinérateur pour le CO Sans laveur alcalin**	**Incinérateur pour le CO Avec laveur alcalin**	**Incinérateur pour le CO Avec récupération du soufre**
HCl	0,2	0,1	0,05
$C1_2$	0,003	0,003	0,003
COS*	0,2	0,2	<<0,003
CO	0,2	0,2	<<1
SO_2	4	0,5	1,8
Coûts (EUR/t)			
Investissement +/-30 %	50	150	140
Traitement	5	20	16
* Basé sur une exploitation en continu de l'installation			
Sites	Rotterdam (NL)	Stalingborough Greatham (UK)	Langebrugge Leverkusen (DE)

Tableau 3.31 : systèmes de réduction des gaz dans la production de TiO_2 selon le procédé au chlore
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

L'oxydateur thermique est utilisé tant que des unités de production sont exploitées. Les techniques utilisées dans les systèmes de lavage dépendent de la conception locale. Les marchés pour les coproduits doivent être aussi solides que possible afin que la fabrication de ceux-ci reste intéressante.

Les émissions du site de production allemand de Leverkusen ont été fournies [42, UBA-Allemagne,
2001].

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Voir le tableau 3.31 ci-dessus.

Motivation de la mise en œuvre
Minimisation des émissions gazeuses de la production de TiO_2 selon le procédé au chlore.

Exemples d'installation

Les trois usines européennes de production de TiO_2 selon le procédé au chlore mentionnées au tableau 3.31 ci-dessus.

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [70, Agence pour l'environnement, 1999], [26, BEPRIP, 2003], [21, Conseil de l'UE, 1992].

3.2.4.6 Purification du $TiCl_4$ brut et élimination de l'oxychlorure de vanadium

Description
Le tétrachlorure de titane brut liquide, séparé par condensation, est amené à une unité de distillation dans laquelle il est mis en contact avec un réducteur (huile) pour convertir les impuretés telles que l'oxychlorure de vanadium, et pour réduire l'état de valence des composés, les éliminer par précipitation, puis les traiter avec les déchets solides de chlorures métalliques.

Il est particulièrement important d'éliminer au maximum le vanadium, car même des traces infimes de ce composé dans le $TiCl_4$ intermédiaire purifié pourraient au final donner une teinte jaune aux pigments de TiO_2.

L'utilisation d'huile pour former des complexes avec l'oxychlorure de vanadium dans la colonne de distillation semble être la seule solution existante [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Il est fondamental de bien choisir l'huile de sorte à éviter tout colmatage et minimiser la formation d'hydrocarbures chlorés.

Il est nécessaire d'utiliser une colonne de distillation à haute efficacité conçue spécialement pour le procédé.

Avantages pour l'environnement
L'application de cette technique a des répercussions positives indirectes sur l'environnement. En effet, cette technique est l'une des opérations élémentaires clés utilisées dans le procédé au chlore et détermine les performances du procédé aussi bien en amont qu'en aval (ainsi que la qualité du TiO_2 produit).

Si cette opération élémentaire ne fonctionne pas à régime constant, il n'est pas possible que l'installation puisse fonctionner de manière efficace.

Effets inter-milieux
L'oxychlorure de vanadium éliminé s'ajoute aux déchets solides de chlorures métalliques.

Données opérationnelles
La consommation d'huile pour former des complexes avec le vanadium est donnée à la section 3.2.3.2.3. Aucune autre donnée n'a été fournie.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Performances du procédé au chlore et qualité du TiO_2 final.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni) ainsi que les quatre autres usines européennes de production de TiO_2 selon le procédé au chlore.

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [48, W. Buchner et al, 1989], [26, BEPRIP, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.2.4.7 Oxydation

Description
L'oxydation est l'un des procédés élémentaires clés utilisés dans la production de TiO_2 selon le procédé au chlore.

Il existe deux systèmes dont les performances pour l'environnement sont équivalentes :

- le four au toluène, avec injection d'oxygène et de tétrachlorure de titane, également préchauffés au toluène ;
- le four à plasma d'arc, où les réactifs sont préchauffés par combustion de gaz.

Ces équipements sont extrêmement pointus et doivent être conçus sur mesure. Cette conception n'a pas toujours eu pour objectif prioritaire l'efficacité pour l'environnement. Toutefois, un critère clé de la conception est l'optimisation de la conversion de TiO_2 avec une alimentation en énergie minimale, ce qui est de toute évidence un avantage pour l'environnement.

D'autres avancées dans la conception de ce type d'équipement ont permis d'améliorer le temps de service et rendu possible le recyclage direct du chlore. Il en a résulté une réduction de l'incidence sur l'environnement de cette opération. Le facteur clé de la conception du réacteur est de développer des unités de sorte à en minimiser le colmatage et permettre ainsi leur remplacement selon un programme de maintenance planifié. Le fonctionnement à régime constant s'avère être la meilleure solution pour minimiser les pertes au cours des arrêts qui s'ensuivent.

Les gaz chauds riches en chlore (qui contiennent les particules de TiO_2 en suspension) qui sortent du réacteur d'oxydation traversent plusieurs étapes de la boucle de recyclage des gaz (refroidissement du gaz, séparation du TiO_2, chloration du minerai, séparation des solides, condensation du $TiCl_4$). Les gaz résiduaires sont au final nettoyés dans la section de traitement des effluents gazeux (voir la section 3.2.4.5) et rejetés dans l'atmosphère seulement après cette dernière étape.

Avantages pour l'environnement
Conversion élevée du $TiCl_4$ en TiO_2, d'où une efficacité énergétique du procédé plus élevée et une réduction de l'incidence de la production de TiO_2 sur l'environnement.

Effets inter-milieux
Le $TiCl_4$ doit être préalablement chauffé. Pour ce faire, du gaz naturel ou de la vapeur sont utilisés. Les données sur les émissions de SO_2 correspondantes d'un site sont présentées à la section 3.2.3.4.7.

Données opérationnelles
Pour la consommation d'oxygène pur destiné à l'oxydation du tétrachlorure de titane, voir la section 3.2.3.2.4. La consommation de toluène est incluse dans le bilan énergétique (voir la section 3.2.3.3.1).

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Installation très moderne et compacte, nécessitant un investissement et des coûts d'entretien moindres. Recherche d'un procédé d'oxydation dont l'efficacité énergétique et le rendement des matières premières sont très élevés (par exemple, technologie d'oxydation à plasma d'arc). Une efficacité élevée du procédé se traduit par la réduction de l'incidence de l'usine sur l'environnement.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni) avec four à plasma d'arc.

Usine de production de dioxyde de titane de Leverkusen (Allemagne) avec four à toluène.
Usine de production de dioxyde de titane de Rotterdam (Pays-Bas) avec four à toluène.

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [48, W. Buchner et al, 1989], [26, BEPRIP, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.2.4.8 Refroidissement et séparation

Description
Les refroidisseurs simples résistants à la corrosion sont conçus de sorte à minimiser l'abrasion interne par griffures causée par les poussières de TiO_2 et par le sel gemme ou le sable utilisé pour le nettoyage des refroidisseurs afin d'empêcher les dépôts de TiO_2. La séparation gaz/solide est réalisée au moyen de filtres à sac à impulsion inverse qui réduisent la quantité de poussières indésirables entraînées dans le réacteur de chloration. L'efficacité des refroidisseurs et des filtres est assurée par une surveillance et un programme de maintenance efficaces. La conception des refroidisseurs s'est améliorée avec le temps et les refroidisseurs modernes offrent aujourd'hui un accès facilité pour une surveillance et une maintenance efficaces.

Avantages pour l'environnement
Les filtres à sac à impulsion inverse utilisés pour la séparation du TiO_2 minimisent la quantité de poussières entraînées et préviennent leur transfert aux chlorateurs, réduisant ainsi le temps d'indisponibilité.

Effets inter-milieux
Utilisation de solides abrasifs pour décaper les refroidisseurs primaires.

Données opérationnelles
Aucune donnée fournie.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
L'exploitabilité de l'installation complète et, par conséquent, les coûts de fabrication du TiO_2 dépendent du facteur de temps d'exploitation, qui doit être élevé, et de l'efficacité du programme de maintenance de cette étape. Une efficacité élevée des filtres à sac à impulsion inverse minimise la quantité de poussières entraînées dans le chlorateur.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni) ainsi que les quatre autres usines européennes de production de TiO_2 selon le procédé au chlore.

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003].

3.2.4.9 Recyclage direct du chlore

Description
Le recyclage direct du chlore est actuellement utilisé comme alternative aux systèmes d'absorption/désorption, car il permet un fonctionnement efficace et donc une consommation de ressources moindre. De plus, il permet d'éviter d'avoir un stock important de tétrachlorure ($TiCl_4$ saturé en chlore gazeux). Le fonctionnement à régime constant de la chloration et de l'oxydation est crucial pour minimiser l'incidence sur l'environnement de l'usine de production de dioxyde de titane. Les systèmes doivent donc être conçus avec précision. L'expérience acquise permet d'identifier les points faibles du système et de les éliminer, et ainsi de réduire le temps d'indisponibilité.

Avantages pour l'environnement
Le remplacement du système d'absorption/désorption du chlore par le recyclage direct du chlore simplifie et améliore l'exploitabilité de l'usine et réduit l'incidence de la production de TiO_2 sur l'environnement (pas de lavage du chlore gazeux résiduaire avec une solution de NaOH).

Effets inter-milieux
Aucune donnée fournie.

Données opérationnelles
Aucune donnée fournie.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Diminution du stock de $TiCl_4$ saturé en chlore.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni) ainsi que les quatre autres usines européennes de production de TiO_2 selon le procédé au chlore.

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [23, Conseil de l'UE, 1996], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003].

3.2.4.10 Systèmes de réduction des gaz, des solides et des liquides

3.2.4.10.1 Systèmes de réduction des gaz

Les systèmes de réduction des gaz utilisés dans la production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore sont décrits aux sections 3.2.4.1.2, 3.2.4.1.3, 3.2.4.4, et 3.2.4.5, et aux sections 3.3.3.3.6 et 3.3.4.9 relatives aux opérations de finissage de la production de dioxyde de titane, celles-ci étant, en principe, les mêmes dans le procédé au chlore et au sulfate. Voir également la section 3.2.3.7 « Performances environnementales : Greatham Works 2002 ».

3.2.4.10.2 Systèmes de réduction des solides

Les systèmes de réduction des solides utilisés dans la production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore sont décrits aux sections 3.2.4.3 et 3.2.4.4. Voir également la section 3.2.4.10.3 ci-dessous et la section 3.2.3.7.

3.2.4.10.3 Systèmes de réduction des liquides

Description
Étant donné qu'une usine de production de dioxyde de titane est exploitée de sorte à maximiser la neutralisation en interne, l'un des principes généraux s'appliquant à la conception d'une nouvelle usine est de prévoir le recyclage et le mélange des flux acides et alcalins afin de minimiser la consommation de matières. La stabilisation des impuretés de métaux lourds pour empêcher qu'elles ne polluent l'environnement aquatique est une exigence globale. Tous les acides résiduels doivent être neutralisés. Le pH est, dans une certaine mesure, fonction des conditions locales.

Avantages pour l'environnement
Réduction de l'incidence sur l'environnement de la production de TiO_2 selon le procédé au chlore.

Effets inter-milieux
Aucune donnée fournie.

Données opérationnelles
Les systèmes de réduction des principales émissions solides et liquides des usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore sont présentés au tableau 3.32.

Sites	Rotterdam (NL)	Stallingborough (UK) Langebrugge (DE) Leverkusen (DE)
pH après traitement	4	8
Émissions liquides		
Chlorure kg/t de TiO_2	30 – 300	3 – 300
Fe kg/t de TiO_2	8	0 – 1
Émissions solides		
Déchets terrestres (sous forme de solides humides) kg/t TiO_2	100	200 – 1 000
Remarques : L'exportation de $FeCl_2$ réduit de manière significative la quantité de déchets. La neutralisation jusqu'à pH 4 a été autorisée et était rendue nécessaire au démarrage de l'usine par la taille réduite de la décharge. Toutefois, cette valeur sera relevée à 8 en 2007. Voir également les données de la section 3.2.3.7 (site de Greatham).		

Tableau 3.32 : systèmes de réduction des émissions solides et liquides des usines de production de TiO_2 selon le procédé au chlore
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction de l'incidence sur l'environnement, entre autre, conformément aux dispositions de la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992].

Exemples d'installation
Les cinq usines européennes de production de TiO_2 selon le procédé au chlore.

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003].

3.2.4.11 Coproduits destinés à la commercialisation ou à la réutilisation

Description
Le chlorure ferreux (voir la section 7.4), le soufre, l'hypochlorite de sodium et éventuellement l'acide chlorhydrique font partie des coproduits possibles. Leur production dépend principalement des marchés locaux. Le principe visant à maximiser la fabrication de coproduits et à minimiser la consommation en ressources est une solution évidente pour réduire l'incidence de l'usine sur l'environnement et il en existe de bons exemples dans l'industrie européenne du TiO_2.

L'optimisation de la conversion des déchets en coproduits pour satisfaire la demande locale, généralement associé à la sélection et au développement d'un nouveau site pour permettre l'utilisation maximale des coproduits, est une stratégie à long terme éprouvée appliquée dans toute l'industrie européenne du TiO_2.

Avantages pour l'environnement
Minimisation des déchets qui seraient autrement rejetés dans l'environnement (voir aussi les données présentées à la section 3.2.3.7).

Effets inter-milieux

Le marché local est souvent limité. Parallèlement, le transport sur de longues distances de coproduits à faible coût est contre-productif.

Données opérationnelles
Aucune autre donnée fournie en dehors de celles incluses dans les sections précédentes. Pour plus d'informations sur le chlorure ferreux, voir la section 7.4.

Applicabilité
En principe, applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction de l'incidence sur l'environnement, entre autre, conformément aux dispositions de la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992].

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

3.2.4.12 Consommation d'énergie

Description
Pour la description de la consommation d'énergie par site dans le procédé au chlore, voir la section 3.2.3.3.1.
L'usine est conçue de sorte à minimiser la consommation d'énergie. Le problème de l'économie d'énergie dans une installation existante est aussi une question de gestion et de contrôle. En règle générale, la conception, l'exploitation et la gestion de l'usine sont prises en compte lors de la détermination des techniques destinées à réduire la consommation d'énergie. Pour les nouvelles installations, il est également tenu compte de l'apport d'électricité par un système de production combinée d'électricité et de chaleur à haute efficacité [86, Conseil de l'UE, 2004].

La consommation d'énergie en 1999 dans les usines de production de TiO_2 selon le procédé au chlore est donnée au tableau 3.33.

Énergie	**Consommation d'énergie GJ/tonne de TiO_2**
Boîte noire	6 – 10 (*)
Finissage	12 – 18
Traitement des effluents	1 – 3
Total	17 – 29 (*)
(*) Inclus un ancien système de recyclage du chlore utilisé en 1999, mais plus ne l'est plus aujourd'hui.	

Tableau 3.33 : consommation d'énergie en 1999 dans les usines de production de TiO_2 selon le procédé au chlore
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Ces données intègrent la consommation liée à l'application d'une technique dans laquelle de l'énergie supplémentaire est utilisée pour l'absorption et la désorption du chlore (au moins 4 GJ/t de pigment). Cette technique n'est actuellement plus utilisée dans l'industrie européenne du dioxyde de titane.

Avantages pour l'environnement

L'efficacité énergétique constitue également une mesure indirecte de l'incidence de la production de TiO_2 sur l'environnement. Plus la quantité d'énergie utilisée pour la production de TiO_2 est faible, plus la quantité d'énergie utilisée dans les fuels primaires est faible et, par conséquent, plus les émissions atmosphériques de CO_2, de SO_X et de NO_X liées à la production de l'énergie utilisée dans le procédé sont faibles.

Effets inter-milieux
Aucun effet secondaire ni inconvénient dû à la mise en œuvre de cette technique n'a été signalé.

Données opérationnelles
Voir les tableaux 3.16 et 3.33. Voir également les informations relatives à la consommation d'énergie de l'usine de production de dioxyde de titane de Leverkusen [42, UBA-Allemagne, 2001].

Bien que les nouvelles données concernant la consommation d'énergie en 2005 n'aient pas été rendues accessibles par l'industrie européenne du TiO_2, compte tenu des progrès réalisés en matière de bilan énergétique, il a été rapporté que la valeur supérieure de la consommation globale d'énergie est actuellement comprise entre 21 et 23 GJ/t, avec une moyenne comprise entre 17 et 22 GJ/t de pigment [85, BEPRIP, 2004-2005] (voir le tableau 3.29 ci-dessous qui montre clairement la diminution de la consommation d'énergie entre 1999 et 2002 dans l'usine de Greatham au Royaume-Uni).

Voir également [42, UBA-Allemagne, 2001], document dans lequel la demande en énergie en 2001 (valeur moyenne) du procédé au chlore, représentative de l'usine allemande de Leverkusen, a été estimée à 18,8 GJ, dont 6,1 GJ/t pour la fabrication du TiO_2 et 12,7 GJ/t de pigment pour les traitements postérieurs.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction de l'incidence de la production de TiO_2 sur l'environnement et des coûts de fabrication de cette production.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Greatham (Royaume-Uni) ainsi que les quatre autres usines européennes de production de TiO_2 selon le procédé au chlore.

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005], [86, Conseil de l'UE, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [24, Tioxide Group Ltd, 1995], [73, G.V. Ellis, 1979].

3.3 Dioxyde de titane : procédé au sulfate

3.3.1 Introduction

Le dioxyde de titane peut être fabriqué selon deux procédés : le procédé au chlore (section 3.2 ci-dessus) et le procédé au sulfate (la présente section). Dans ces deux procédés, de la poudre de dioxyde de titane pure est extraite d'un minerai titanifère, puis est broyée et traitée pour obtenir une gamme de produits destinés à être intégrés de manière efficace à diverses applications.

Bien qu'il ait été démontré, par l'utilisation des techniques d'évaluation du cycle de vie (voir les résultats de l'ECV à la section 3.4.5), que ces deux procédés, dans leurs versions actuelles, présentent les mêmes avantages pour l'environnement, ils sont toutefois fondamentalement différents sur la plupart de leurs aspects. C'est pourquoi, dans le présent document, les procédés et les techniques de réduction des émissions sont traités séparément. Les deux procédés sont comparés à la section 3.4.

3.3.2 Techniques et procédés appliqués : procédé au sulfate

Dans le procédé au sulfate, décrit à la présente section, de l'acide sulfurique concentré est utilisé pour digérer le minerai de dioxyde de titane préparé.

Dans ce procédé, les minerais à faible concentration en TiO_2, tels que l'ilménite, sont utilisés, ainsi que du laitier synthétique dont la concentration en TiO_2 est plus élevée (voir le tableau 3.34). Plus l'ilménite contient de fer, plus la quantité de sulfate de fer produite par le procédé est élevée. Une quantité minimale de fer est nécessaire pour assurer un rendement de conversion élevé. Ainsi, la concentration maximale de TiO_2 pouvant être utilisée sans pertes inacceptables est de 80 %. Seul le procédé au sulfate permet de fabriquer facilement les deux formes cristallines du TiO_2 (anatase et rutile).

Type de matière première	Composant	Proportion (teneur massique en %)
Ilménite	TiO_2	44 – 61
Laitier	TiO_2	75 – 80

Tableau 3.34 : composants des matières premières minérales principales de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Comme illustré à la figure 3.4 ci-dessous, le procédé au sulfate se compose généralement des étapes suivantes.

3.3.2.1 Approvisionnement et préparation des matières premières

Le minerai contenant le dioxyde de titane provient généralement de pays hors Europe. Toutefois, il existe un gisement d'ilménite en Norvège que certaines entreprises utilisent.

L'achat des matières premières dépend de nombreux facteurs (facteurs économiques, exploitabilité de l'installation, qualité des produits, coût des techniques de réduction, évacuation des déchets, etc.) qui peuvent changer au cours du temps. Les matières premières ayant la qualité recherchée sont achetées conformément à un ensemble de spécifications fixées par la stratégie d'achat des matières premières. L'un des facteurs essentiels est la teneur en impuretés, c'est pourquoi la vérification de la pureté du minerai titanifère joue un rôle crucial dans le procédé de production.

Il y a ici deux problèmes majeurs. Certains métaux lourds ne sont pas acceptables, étant donné que des traces de ceux-ci dans le produit fini en modifieraient la blancheur et l'éclat. L'autre problème est la présence de traces de matières radioactives naturelles dans certains minerais. Le cas échéant, le traitement doit respecter la directive Euratom 96/29 [22, Euratom, 1996], ce qui peut impliquer que la manipulation du minerai et l'évacuation de certains déchets soient soumis à une évaluation de l'exposition. Les entreprises sont tenues de prendre les précautions nécessaires pour protéger le personnel et l'environnement, conformément à la directive Euratom.

Le minerai brut est généralement stocké dans des silos couverts. Bien que le stockage couvert ne soit, en principe, pas obligatoire pour le procédé au sulfate, il présente tout de même certains avantages. Si, au cours du transport, le minerai vient à être mouillé, il doit alors être séché avant de pouvoir être utilisé. Il est ensuite broyé au moyen de grands broyeurs à boulets afin d'obtenir une granulométrie optimale (de 40 à 60 µm) pour permettre une dissolution efficace avec l'acide sulfurique concentré. La principale incidence sur l'environnement de cette étape est l'émission de poussières, généralement contrôlée grâce à une légère aspiration lors des opérations de broyage et

de transfert et en rejetant le gaz via des filtres à sac. La teneur du gaz de combustion est contrôlée si le séchage est requis. Les poussières de minerai collectées sont transférées à un silo de stockage destiné au minerai broyé.

New acid	Acide frais
Sulfuric acid	Acide sulfurique
Recycled acid	Acide recyclé
Seed nuclei	Noyau
Ore import (slag or ilmenite)	Approvisionnement en minerai (laitier ou ilménite)
Digestion	Digestion
Reduction	Réduction
Clarification	Clarification
Crystallisation (ilmenite only)	Cristallisation (seulement pour l'ilménite)
Hydrate precipitation (hydrolysis)	Précipitation du TiO_2 hydraté (hydrolyse)
Filter/wash	Filtration/lavage
Calcination	Calcination
Finishing	Finissage
Digester gas scrubbing	Lavage des gaz du digesteur
Hydrogen dispersion	Dispersion de l'hydrogène
Residue filtration and treatment	Filtration et traitement des résidus
Neutralised residue disposal	Évacuation des résidus neutralisés
Copperas filtration	Filtration du sulfate ferreux
Gypsum manufacture (neutralisation)	Fabrication du gypse (neutralisation)
Aqueous acidic waste (to recycle or neutralisation)	Déchets acides aqueux (à recycler ou neutraliser)
Acid regeneration	Régénération de l'acide
Calciner gas scrubbing	Lavage des gaz du calcinateur
Final TiO_2 product	TiO_2 final

Figure 3.4 : diagramme des flux de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.2.2 Digestion

La digestion du minerai se fait soit en continu, soit en discontinu, ce dernier étant le procédé le plus courant et le traitement de prédilection des fabricants européens. Le procédé continu a été pratiqué par le passé mais, avec certains types de matière première, il s'avère moins efficace (voir la section 9.3.2.1). Les fabricants européens ayant une très grande expérience et le savoir faire nécessaire pour exploiter le procédé discontinu de manière optimale, tous les sites européens utilisent ce procédé. L'ilménite ou le laitier (ou un mélange soigneusement contrôlé des deux) est mélangé à de l'acide sulfurique fortement concentré (80 – 95 %). Une telle concentration est nécessaire pour digérer les matières premières contenant le TiO_2. L'ajout d'une quantité mesurée de vapeur, d'eau ou d'acide dilué provoque une réaction fortement exothermique qui se produit à environ 140 ºC.

L'équation de la réaction de digestion est la suivante :

$$FeTiO_3 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow TiOSO_4 + 2\ H_2O + FeSO_4$$

Au cours du procédé discontinu, la réaction exothermique provoque l'augmentation de la température du réacteur de 180 à 210 °C et l'eau s'évapore. L'agitation/le mélange du réacteur se fait par insufflation d'air. Dans le cas où la matière première est l'ilménite, les gaz résiduaires contiennent de petites quantités de poussières, de dioxyde de soufre et de vapeurs acides, éliminés par lavage. Lorsque du laitier est utilisé, les gaz résiduaires contiennent des poussières, du dioxyde et du trioxyde de soufre, ainsi que des traces de sulfure d'hydrogène, généralement éliminés grâces à un système de lavage à plusieurs étages.

Deux sites utilisent un mélange de laitier et d'ilménite et traitent les gaz résiduaires par lavage classique, bien que l'utilisation d'un système de lavage à plusieurs étages reste possible.

Dans la plupart des cas, les systèmes de lavage ont été récemment modernisés pour se conformer à la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992]. Les systèmes sont généralement conçus sur mesure pour être adaptés aux conditions locales. La nature cyclique du procédé discontinu requiert que les laveurs soient capables de gérer de grands volumes de gaz pendant des périodes de réaction courtes (quelques minutes) suivis de volumes faibles pendant la longue période de « cuisson » qui s'ensuit (quelques heures).

Le gâteau solide qui en résulte est dissous dans l'eau et l'acide est recyclé à partir d'une étape de lavage ultérieure. Les matières insolubles éventuelles sont éliminées par floculation et filtration. Ensuite, le sulfate de titanyle ($TiOSO_4$) de la liqueur clarifiée est hydrolysé, ce qui provoque la précipitation du TiO_2 hydraté tandis que les autres sulfates, par exemple le sulfate de fer ($FeSO_4$), restent dans la solution.

Comme la réaction est exothermique, la qualité et la réactivité du minerai doivent être contrôlées avec soin. En général, la quantité de tous les composés, c'est-à-dire le minerai, l'acide concentré et, dans le cas du laitier, l'oléum, est mesurée avec précision avant de les ajouter dans le réacteur, et ce afin d'empêcher toute détente de pression involontaire.

La réaction a pour produit intermédiaire principal le sulfate de titanyle ($TiOSO_4$) et pour produits dérivés le sulfate ferreux et le sulfate ferrique. Tous sont conservés sous forme de solution sursaturée et toutes les précautions doivent être prises pour éviter l'instabilité de la liqueur et ainsi empêcher la précipitation non contrôlée des cristallites de TiO_2.

Les gaz résiduaires sont traités selon différentes méthodes qui dépendent pour l'essentiel des conditions locales (voir la section 3.3.4.10.1).

3.3.2.3 Réduction

Lorsque le minerai principal est l'ilménite (ou un mélange de laitier et d'ilménite), la liqueur du digesteur est mise en contact avec de la mitraille de fer dans le but de convertir les ions ferriques (Fe^{3+}) en ions ferreux (Fe^{2+}). Sinon, le fer resterait avec le TiO_2 tout au long des étapes suivantes du traitement. La qualité de la mitraille de fer doit être contrôlée afin d'éviter la contamination de la solution par des métaux lourds tels que le chrome ou le nickel. Ce procédé génère une petite quantité d'hydrogène généralement rendue inoffensive par dispersion dans l'air.

Le risque d'explosion est extrêmement faible, en particulier lorsque la zone est dépourvue de toute source d'inflammation. Il est à noter que le procédé au sulfate n'est pas soumis à la directive Seveso II [23, Conseil de l'UE, 1996].

Un site procède au mélange de la liqueur provenant de la digestion du laitier avec la liqueur non réduite provenant de la digestion de l'ilménite, et n'utilise donc pas de mitraille de fer.

3.3.2.4 Clarification et cristallisation

Les matières en suspension éventuelles sont éliminées de la solution par floculation et filtration. La récupération du sulfate de titanyle se fait par lavage avec de l'acide résiduaire dilué. Le filtrat acide liquide est recyclé dans le procédé. Les résidus solides sont neutralisés avec de la chaux ou du calcaire avant d'être mis en décharge. Ces matières sont parfois utilisées comme matières de remplissage inertes ou dans d'autres applications après un traitement supplémentaire. Toutefois, cette réutilisation est rarement possible en raison des limitations des marchés et de la présence d'impuretés provenant du minerai.

Sur un site, une petite fraction (<3 %) des résidus est neutralisée avec de la soude caustique, lavée, séchée et ajoutée à l'étape de digestion afin d'améliorer le rendement du TiO_2.

Lorsque la matière première principale est l'ilménite, ou un mélange de laitier et d'ilménite, la solution clarifiée est pompée vers des refroidisseurs/cristalliseurs discontinus dans le but d'extraire

l'essentiel du sulfate de fer sous forme de solide heptahydraté (« sulfate ferreux »). Ce solide et ses produits connexes sont largement utilisés, par exemple pour le traitement de l'eau, ainsi que dans les industries pharmaceutiques et des pigments. Voir la section 7.5 « Sulfate ferreux et produits connexes ». La liqueur pauvre en fer est filtrée pour en éliminer les particules fines, puis concentrée au moyen d'évaporateurs.

3.3.2.5 Hydrolyse (précipitation du TiO_2 hydraté)

Le dioxyde de titane hydraté est produit par l'hydrolyse de la liqueur avec de la vapeur dans des cuves en acier doux recouvertes de briques et de caoutchouc.

La réaction de l'hydrolyse est la suivante :

$$TiOSO_4 + 2\ H_2O \rightarrow TiO(OH)_2 + H_2SO_4$$

La précipitation du TiO_2 hydraté se fait par ébullition de la liqueur pendant quelques heures suivie du refroidissement de celle-ci à 60 °C. L'ajout des noyaux de TiO_2 corrects détermine la granulométrie finale des cristaux de dioxyde de titane (cristaux d'anatase ou de rutile), ainsi que leur forme. Il est à noter qu'il existe de nombreuses variations locales de cette phase du procédé.

Le TiO_2 hydraté est filtré de la suspension et le gâteau de filtration lavé pour éliminer les ions métalliques absorbés. À cette étape du procédé est produit l'acide épuisé avec une concentration de 20 – 25 % de H_2SO_4 et de 10 – 15 % de sels solubles (principalement des sulfates de fer, d'aluminium et de magnésium). Il est ensuite recyclé ou neutralisé avec de la chaux ou du calcaire pour produire du gypse, vendu de préférence dans les marchés locaux sous forme de produit commercial (par ex., gypse blanc) ou, s'il n'est pas possible de le vendre, mis en décharge.

Il est à noter que la liqueur principale du procédé est une solution sursaturée d'ions titane hydratés, qui doit être traitée soigneusement pour empêcher une hydrolyse non contrôlée (« instabilité »). Pour cela, le procédé doit fonctionner à régime constant, que ce soit en ce qui concerne le taux de production ou le contrôle de la température. La liqueur, en particulier lorsque l'ilménite est utilisé comme matière première, est souvent préconcentrée pour faciliter la stabilité et le contrôle de l'hydrolyse.

Travailler avec des rapports « F/T » (fer/titane) faibles est un exemple des compétences qui ont été développées dans l'industrie au fil des ans. Tous les systèmes, à condition qu'ils permettent un contrôle correct pendant la précipitation, semblent se valoir d'un point de vue opérationnel. La seule variable est la taille des floculats de cristallite, laquelle est rigoureusement contrôlée pour que la granulométrie des rejets en aval du calcinateur, dans le procédé, soit la plus homogène possible.

3.3.2.6 Filtration et lavage

Le TiO_2 hydraté précipité est séparé au moyen de filtres à vide de la liqueur mère (c'est-à-dire de l'acide « fort » à environ 20 – 25 % de H_2SO_4). Ce filtrat acide est reconcentré et recyclé dans l'étape de digestion, ou neutralisé par de la chaux ou du calcaire pour produire du gypse vendu pour la fabrication de panneaux muraux, etc. Après la séparation de la liqueur mère, le gâteau de filtration est lavé avec de l'eau ou un acide faible. De l'acide sulfurique dilué et de l'aluminium sont ajoutés au solide résultant, ou bien une solution de titane trivalent est ajoutée à ce solide comme réducteur pour maintenir le fer dans un état ferreux.

Cette solution est lixiviée (opération parfois appelé « blanchiment ») à 50 °C pour éliminer les dernières traces de fer. Les métaux solides résiduels (Fe, Cr, Mn et V) sont donc éliminés de l'hydrate par addition d'un réducteur (par exemple, de l'aluminium ou du titane trivalent) et d'acide (agent de lixiviation). Il n'est pas recommandé d'utiliser du zinc en raison du risque qu'il présente pour la chaîne alimentaire.

La solution subit une dernière étape de lavage et de déshydratation. La pulpe contient toujours de l'acide sulfurique absorbé, impossible à éliminer par lavage. Des agents de conditionnement et des

noyaux de rutile peuvent être ajoutés à la pulpe résultante afin de faciliter la croissance des cristallites et de déterminer la forme finale des cristaux au cours de la calcination.

Un des sites de l'UE-25 utilise de l'acide sulfurique concentré pour le blanchiment, mais aucune information concernant cette technique n'est disponible [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.2.7 Calcination

Les fours rotatifs sont chauffés directement au pétrole ou au gaz. La pulpe se déplace à contre-courant des gaz de combustion sous l'effet de la gravité. L'eau et les oxydes de soufre sont entraînés hors de la pulpe. Le contrôle de la température (en particulier en cas de contact direct avec la flamme) est important pour produire le type de cristal et la granulométrie des pigments corrects.

De même que pour les gaz des digesteurs, le traitement des gaz des calcinateurs a été modernisé par le passé afin de réduire les émissions de SO_2 en dessous de la limite prescrite par la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992]. Les poussières de TiO_2 sont éliminées par lavage, puis recyclées. Le SO_3 est éliminé au moyen de précipitateurs électrostatiques. Le SO_2 présent dans le gaz est lavé ou oxydé par catalyse en SO_3, puis absorbé pour former de l'acide sulfurique, lequel est à son tour recyclé. Un site utilise une partie des gaz résiduaires pour la préconcentration de l'acide résiduaire.

3.3.2.8 Traitement des effluents

Dans l'industrie du titane, il est courant d'employer les termes d'acide « fort » et « faible ». Ces termes sont définis dans la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992]. Pour résumer, l'acide fort est l'acide sulfurique résultant de l'hydrolyse du gâteau de digestion (voir la section 3.3.2.2 ci-dessus). L'acide faible est l'acide sulfurique résultant de la dilution de l'acide fort, plus précisément après le lavage de la pulpe de TiO_2 précipité produite par l'hydrolyse du gâteau de digestion. Il existe deux traitements possibles de l'acide résiduaire fort : la reconcentration suivie du recyclage ou la neutralisation (voir la section 3.3.2.6 et la figure 3.5). L'acide résiduaire faible est directement recyclé (la capacité de recyclage dans le procédé est limitée) ou neutralisé. La reconcentration de l'acide faible n'est ni rentable, ni écologique.

3.3.2.9 Finissage

Les opérations de finissage sont les mêmes pour le procédé au sulfate que pour le procédé au chlore. Le solide résultant est refroidi, broyé, enrobé, lavé, déshydraté, micronisé et conditionné. Avant l'enrobage, deux étapes de broyage sont utilisées :

- le broyage à sec pour casser les particules agglomérées de la calcination (max. 20 mm) jusqu'à 75 – 100 µm ;
- le broyage humide pour obtenir la granulométrie requise pour des propriétés optimales des pigments (0,2 – 0,4 µm).

3.3.2.9.1 Enrobage

L'objectif principal de l'enrobage est d'améliorer la résistance et de réduire le jaunissement qui se produit dans certains types de peinture, ainsi que d'améliorer la dispersibilité des pigments dans leur milieu spécifique.

L'enrobage se définit comme le dépôt d'un faible pourcentage d'autres matériaux sur la surface du pigment. Les hydroxydes de silice, de titane, de zirconium et d'aluminium sont couramment utilisés. Les produits d'enrobage sont généralement ajoutés à la boue broyée, mélangée en continu, sous forme de sulfates ou de chlorures solubles.

En corrigeant le pH de la solution, l'oxyde hydraté précipite sur la surface des pigments. Deux oxydes hydratés ou plus peuvent enrober un pigment, soit séparément par des opérations successives, soit simultanément au cours d'une seule opération.

3.3.2.9.2 Traitement final

Après l'enrobage, les pigments sont lavés et déshydratés avant d'être broyés par entraînement dans de la vapeur à haute vitesse dans un microniseur ou un broyeur à jet fluide pour séparer les particules agglomérées. Cette étape est essentielle pour produire la grande qualité requise pour toutes les applications modernes des pigments.

Les particules produites pendant la micronisation sont éliminées par des filtres à sac avant la condensation de la vapeur du broyeur à jet fluide dans des échangeurs de chaleur classiques ou dans une colonne barométrique. S'il n'y a pas d'étape de condensation de la vapeur, les particules sont éliminées avant le rejet de la vapeur dans l'atmosphère.

Un léger traitement de surface organique est aussi appliqué à de nombreux pigments de TiO_2 pour améliorer leur dispersibilité dans de nombreux milieux. Ce traitement a généralement lieu pendant l'étape de broyage final. De nombreux composés organiques sont utilisés comme additifs. Les types les plus courants sont les polyols, les amines et les dérivés du silicium.

Le produit fini est conditionné dans des sacs en papier (à la main ou automatiquement), dans des réservoirs en « semi-vrac » ou transporté dans des camions-citernes.

3.3.2.10 Systèmes de réduction des émissions aqueuses du procédé au sulfate

Si les effluents n'étaient pas traités, le procédé au sulfate serait à l'origine de grandes quantités d'effluents d'acide aqueux et d'acide sulfurique résiduaire fort contenant également les sulfates métalliques et les eaux de la section de post-traitement.

Les deux principaux systèmes utilisés pour traiter l'acide résiduaire fort sont le recyclage et la neutralisation. Toutefois, il faut bien comprendre que dans les procédés modernes de production de dioxyde de titane, une stratégie globale de fabrication de coproduits, intégrant notamment la fabrication et la commercialisation du sulfate ferreux, est souvent établie, ce qui se répercute sur la combinaison particulière des traitements choisis pour un site donné (voir la section 7.5).

3.3.2.10.1 Recyclage de l'acide

L'acide résiduaire fort est concentré par évaporation dans un procédé complexe à plusieurs étages jusqu'à environ 70 % de H_2SO_4. Pendant cette phase de concentration, les sels solubles précipitent et sont filtrés après le refroidissement de l'acide à 70 %. Celui-ci peut être réutilisé dans la digestion ou être davantage concentré, jusqu'à environ 80 % de H_2SO_4, puis utilisé dans la digestion du minerai contenant le TiO_2.

Un site utilise l'acide résiduaire, après concentration à la valeur appropriée, pour la production d'acide phosphorique, lequel est employé dans la production d'engrais.

Les sels filtrés (principalement du sulfate de fer monohydraté) peuvent être décomposés thermiquement en oxyde de fer et en dioxyde de soufre, lequel est converti en acide sulfurique également utilisé à l'étape de digestion. Il y a donc deux principales boucles de recyclage : l'une pour l'acide qui reste un acide dans le procédé de production de TiO_2, et l'autre pour l'acide qui est transformé en sulfate métallique et qui doit être décomposé pour récupérer le soufre. Autrement, les sels filtrés peuvent être neutralisés pour être utilisés dans l'industrie des engrais ou mis en décharge.

La production d'acide sulfurique à partir du SO_2 de la calcination des sels filtrés est traitée dans le BREF sur les PCIGV-AAE.

Le schéma global est illustré à la figure 3.5 ci-dessous.

$+H_2SO_4$ (virgin)	$+H_2SO_4$ (vierge)
$FeTiO_3$ (ore)	$FeTiO_3$ (minerai)
$+H_2SO_4$ (recycled)	$+H_2SO_4$ (recyclé)
Filtration	Filtration

Evaporation	Évaporation
$FeSO_4$ (solid)	$FeSO_4$ (solide)
Digestion clarification	Digestion clarification
H_2SO_4 +$FeSO_4$ (solid)	H_2SO_4 +$FeSO_4$ (solide)
(Neutralisation and landfill)	(Neutralisation et mise en décharge)
Fertiliser production	Production d'engrais
$MgSO_4$ nH_2O etc	$MgSO_4$ nH_2O etc
Hydrolysis filtration	Hydrolyse filtration
Crystallisation	Cristallisation
Separation by filtration	Séparation par filtration
$TiO(OH)_2$ (solid)	$TiO(OH)_2$ (solide)
Plus spent acid: H_2O + H_2SO_4 + $FeSO_4$	Plus l'acide épuisé : H_2O + H_2SO_4 + $FeSO_4$
H_2SO_4 + $FeSO_4$ (dissolved)	H_2SO_4 + $FeSO_4$ (dissous)
Salt decomposition and SO_2 formation	Décomposition des sels et formation de SO_2
SO_2/SO_3 conversion and absorption	Conversion SO_2/SO_3 et absorption
H_2SO_4 – Draf BREF on LVIC-AAF	H_2SO_4 - BREF sur les PCIGV-AAE

Figure 3.5 : schéma global du recyclage de l'acide sulfurique dans le procédé au sulfate [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.2.10.2 Neutralisation

La neutralisation est utilisée aussi bien pour l'acide fort que pour l'acide faible. Dans le cas de l'acide fort, le processus généralement employé est une neutralisation à deux étapes :

- étape 1 : neutralisation par du calcaire ou de la chaux avec production de gypse ;
- étape 2 : neutralisation jusqu'à pH 8 – 9 avec de la chaux pour produire du « gypse rouge », qui est un mélange d'hydroxydes métalliques stabilisés et de gypse.

Le but de ce processus séquentiel est la production de coproduits commercialisables utilisés dans de nombreuses applications industrielles et agricoles. Pour la production de gypse blanc destiné à la fabrication de placoplâtre, des étapes supplémentaires sont nécessaires afin de s'assurer que les propriétés du gypse sont compatibles avec les exigences relatives à la fabrication du placoplâtre. La stratégie à long terme de l'industrie de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate vise à optimiser l'équilibre entre les produits en entrée et ceux en sortie. Le meilleur exemple de ceci est sans doute le gypse blanc qui, du fait d'une grande qualité, est employé dans la production de placoplâtre, bien que l'approvisionnement en gypse bon marché provenant de la désulfuration des gaz de combustion (DGC) subventionnée soit abondant en Europe.

L'acide faible est aussi neutralisé selon un procédé à deux étapes par du calcaire et de la chaux avec production de gypse « rouge » uniquement.

3.3.2.10.3 Eaux usées du post-traitement

Les eaux usées contiennent principalement des pigments et du sulfate de sodium provenant de l'utilisation d'agents caustiques dans le procédé final d'enrobage. Selon leur qualité, elles peuvent être déversées dans des rivières après élimination des solides en suspension ou traitées puis combinées aux eaux usées acides de l'usine.

3.3.2.10.4 Eaux de refroidissement

Pour les eaux utilisées spécifiquement pour le refroidissement, voir le BREF horizontal sur les systèmes de refroidissement industriel.

3.3.2.10.5 Coproduits

Les principaux coproduits et leurs utilisations sont répertoriés ci-dessous :

- le sulfate ferreux, principalement utilisé dans les stations d'épuration municipales (élimination du phosphore), comme matière première pour la production de pigments d'oxyde de fer et comme additif pour le béton (Cr anti-allergène), le fourrage et les engrais ;
- le sulfate ferreux converti en sulfate ferrique, utilisé pour le traitement des eaux ;
- le gypse blanc (pour la fabrication de panneaux muraux et l'industrie du ciment) et le gypse rouge (pour l'agriculture). Le gypse rouge peut aussi être utilisé comme agent solidifiant pour stabiliser les sols argileux instables (pour la construction d'autoroutes, etc.). Le gypse rouge, mélangé à de l'engrais organique, est aussi utilisé dans les activités de recouvrement et d'aménagement paysager des carrières, des décharges et des sites pollués. Enfin, ce coproduit peut être utilisé dans l'industrie du ciment ;
- les résidus d'ilménite (sable d'ilménite), utilisés comme silicate dans l'industrie du ciment et comme matériau de remplissage pour l'aménagement du territoire ;
- l'oxyde de fer issu de la calcination des sels filtrés, utilisé dans l'industrie du ciment ;
- l'acide concentré, utilisé dans l'industrie des engrais ;
- du CO_2 de grande qualité peut être produit lors de la fabrication du gypse. Il peut être conditionné et vendu pour la fabrication de boissons gazeuses.

3.3.3 Niveaux d'émission et de consommation actuels : procédé au sulfate

Toutes les données proviennent des sites européens répertoriés dans le tableau 3.5 (sauf Police en Pologne et Celje en Slovénie) et concernent l'année 1999 [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Sauf indication contraire, les émissions et la consommation sont exprimées en kg par tonne de pigment de TiO_2. Pour les performances environnementales actuelles de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate, voir la figure 3.4 et l'étude de cas de la section 3.3.3.6.

3.3.3.1 Consommation de matières premières

3.3.3.1.1 Digestion

Consommation de minerai
La teneur en TiO_2 des principales matières premières varie entre 44 et 80 % et la plupart des sites ont leur propre gamme de matières premières convenant aux conditions d'approvisionnement et de traitement qui leur sont spécifiques. En général, sur une période donnée, un site utilise de l'ilménite ou du laitier, mais des mélanges d'ilménite et de laitier sont parfois aussi utilisés et deux sites les utilisent avantageusement.

Il est à noter que l'incidence des différents minerais est un processus complexe. Par exemple, l'utilisation de laitier augmente la consommation d'énergie globale mais réduit les émissions solides. Toutefois, avec une politique de vente active des coproduits, cet effet peut être équilibré. Ce point est couvert en détail dans l'évaluation du cycle de vie à la section 3.4.5.

Principales matières de la section	Ilménite	Laitier	TiO_2 produit
kg/t de TiO_2 (moyenne)	1 662	956	1 131
kg/t TiO_2 (maxima des moyennes)	2 540	1 405	1 222
kg/t TiO_2 (minima des moyennes)	220[(1), (2)]	0	1 057
Remarques : 1. Ce chiffre est nettement inférieur à la consommation théorique, mais il serait faux de supposer que le site qui utilise le moins d'ilménite est également celui qui utilise le moins de laitier. 2. Dans ce cas, un site a mélangé une petite quantité d'ilménite au laitier en 1999.			

Tableau 3.35 : consommation des principales matières premières titanifères du procédé au sulfate

La consommation des principales matières premières titanifères du procédé au sulfate est donnée au tableau 3.35. De même que pour le procédé au chlore, la comparaison directe des consommations n'apporte pas beaucoup d'informations. La comparaison du rendement du TiO_2 est beaucoup plus utile. On constate que la consommation moyenne est de 1 131 kg de TiO_2 dans la matière première par tonne de pigment de TiO_2 produit, à +/- 8 %. On considère qu'une variation dans ces limites n'est pas très significative, particulièrement en raison des variations des mélanges de matières premières.

Consommation d'acide sulfurique
La consommation d'acide sulfurique dépend essentiellement de la teneur en impureté des matières premières. Toutefois, elle est également influencée par le choix du traitement, lequel contrôle la quantité d'acide recyclé pouvant être utilisé. Il s'agit là d'un problème environnemental complexe qui contribue au bilan de l'évaluation du cycle de vie, car les différents effets environnementaux interagissent selon la combinaison d'acide et de minerai utilisée. La consommation d'acide sulfurique dans la production du dioxyde de titane selon le procédé au sulfate est donnée au tableau 3.36.

Principales matières de la section	**Acide sulfurique frais (équivalent 100 %)**	**Acide sulfurique recyclé (équivalent 100 %)**	**Acide sulfurique total (équivalent 100 %)**
kg/t de TiO_2 (moyenne)	2 362	1 067	3 250
kg/t TiO_2 (maxima des moyennes)	3 740	1 634	4 394
kg/t TiO_2 (minima des moyennes)	956	80	2 430

Tableau 3.36 : consommation d'acide sulfurique dans la production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate

3.3.3.1.2 Réduction

Lorsque de l'ilménite, mélangé ou non à du laitier, est utilisé comme matière première, il est nécessaire d'utiliser de la mitraille de fer. La consommation dépend essentiellement de la quantité d'ions ferriques du système. La consommation de mitraille de fer est donnée au tableau 3.37.

Principales matières de la section	**Mitraille de fer**
kg/t de TiO_2 (moyenne)	150
kg/t de TiO_2 (max.)	250
kg/t de TiO_2 (min.)	127

Tableau 3.37 : consommation de mitraille de fer

3.3.3.1.3 Clarification et cristallisation

De petites quantités d'adjuvant de filtration sont utilisées pour faciliter l'extraction des fines impuretés n'ayant pas réagi présentes dans la liqueur. Aucun autre produit n'est consommé à cette étape du procédé. Les résidus sont neutralisés pour stabiliser les impuretés d'ions métalliques et éliminer l'acide éventuellement retenu avant utilisation ou évacuation ultérieure. De la chaux ou du calcaire sont généralement utilisés à cette fin. Ces données sont incluses dans le tableau sur la consommation globale des matières (tableau 3.38) ci-dessous.

3.3.3.1.4 Hydrolyse, filtration et lavage

Aucune matière significative n'est consommée au cours de ces étapes du procédé. Il est à noter que c'est au cours de celles-ci que l'acide résiduaire fort à traiter est produit. Le traitement de celui-ci est réalisé par reconcentration, etc. ou par neutralisation (voir la description à la section 3.3.2.10 et l'illustration de la figure 3.5).

3.3.3.1.5 Calcination

De petites quantités de sels minéraux, tels que le KCl, sont ajoutées pour faciliter la croissance des cristaux.

3.3.3.1.6 Traitement des effluents

Voir les sections 3.3.3.1.8 et 3.3.3.1.9 ci-dessous.

3.3.3.1.7 Finissage

Des sulfates métalliques inorganiques et de la soude caustique sont consommés à cette étape. Leur consommation est donnée au tableau récapitulatif 3.38 ci-dessous.

3.3.3.1.8 Systèmes de réduction des émissions aqueuses du procédé au sulfate

Des quantités importantes de calcaire et de chaux sont utilisées lorsque la neutralisation est la méthode de réduction choisie (voir le tableau 3.38, qui couvre également la consommation de matières lors de l'étape de finissage).

Principales matières de la section	**$Al_2(SO_4)_2$ (100 %)**	**H_2O_2 (50 %)**	**$Ca(OH)_2$ (100 %)**	**$CaCl_2$ (100 %)**	**CaCO3 (100 %)**	**NaOH (100 %)**	**$Al(OH)_3$ (100 %)**
kg/t TiO_2 (moyenne)	21	12	363	15	1 380	90	30
kg/t TiO_2 (moyenne max.)	21	12	800	15	2 954	168	53
kg/t TiO_2 (moyenne min.)	21	12	30	15	36	46	15

Tableau 3.38 : matières consommées par les systèmes de réduction des émissions aqueuses et les opérations de finissage
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.3.1.9 Systèmes de réduction des émissions gazeuses du procédé au sulfate

De petites quantités d'agents caustiques et de peroxyde peuvent être utilisées. Leur consommation est incluse dans le tableau 3.38 ci-dessus.

Le point remarquable à noter lors de la synthèse des principales matières consommées dans l'ensemble du procédé (non incluses dans les paragraphes et tableaux précédents) est le grand nombre d'agents de neutralisation utilisés selon que la neutralisation soit la principale méthode de traitement des effluents ou non. Certaines données ne concernent qu'un ou deux sites. Il est à noter que plus la quantité de matières recyclées en interne est grande, plus la quantité d'agents de neutralisation utilisée est faible.

3.3.3.2 Consommation des utilités : énergie et eau

L'idée d'origine était de donner les consommations d'eau et d'énergie pour chaque étape du procédé, comme dans les sections précédentes. Toutefois, cela s'est avéré excessivement compliqué en raison des limitations des systèmes de mesure mis en place dans les différents sites et, dans le cas de l'eau, des différents systèmes de recyclage qui existent. Il a donc été décidé de présenter un jeu de données simplifié pour l'ensemble des sites.

3.3.3.2.1 Énergie

La consommation globale d'énergie par la production de pigments de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate varie entre 24 et 45 GJ/t, pour une moyenne de 36 GJ/t environ.

L'unité d'énergie est le GJ par tonne de pigment de TiO_2. Les consommations d'électricité, de vapeur, de gaz et de mazout lourd sont données au tableau 3.39 et concernent les trois principales sections du procédé [20, CEFIC-TDMA, 2004] :

1. préparation du minerai jusqu'à la calcination (sections 3.3.2.1 à 3.3.2.7).
2. finissage (section 3.3.2.9).
3. traitement des effluents (section 3.3.2.8).

Section du procédé	Sulfate (moyenne)	Sulfate (maximum)	Sulfate (minimum)
Date	1999	1999	1999
Consommation d'énergie de la préparation du minerai à l'oxydation/oxydation			
Électricité GJ/t	1,9	3,1	1,0
Vapeur GJ/t	5,5	9,0	1,4
Gaz GJ/t	9,7	12,5	7,3
Consommation d'énergie pour les opérations de finissage			
Électricité GJ/t	1,3	3,4	0,6
Vapeur GJ/t	8,5	12,8	1,2
Gaz GJ/t	2,4	4,2	0,0
Consommation d'énergie pour le traitement des effluents			
Électricité GJ/t	1,0	2,5	0,1
Vapeur GJ/t	3,3	11,4	0,0
Gaz GJ/t	0,4	3,0	0,0
Mazout lourd, charbon, coke GJ/t	2,4	8,7	0,0
Consommation d'énergie totale par site	**36,4**	**45,3**	**23,7**

Tableau 3.39 : consommation d'énergie par la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Il est à noter que ces données sont les moyennes, les maxima et les minima de toutes les données pour chaque section de chaque site [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Comme pour le procédé au chlore, l'analyse de la consommation d'énergie a été simplifiée [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Il est également à noter qu'il s'agit des consommations d'énergie des sites et que l'énergie consommée par la production des matières premières (minerai, oxygène, etc.) n'est pas prise en compte. Par contre, elles sont prises en compte dans l'ECV (voir la section 3.4.5). L'ECV fait apparaître une méthode reconnue et vérifiable d'utilisation rationnelle des rendements de conversion énergétique chaleur/électricité [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Commentaires sur les étapes de préparation du minerai jusqu'à la calcination
La consommation d'énergie de plusieurs sites est significativement inférieure dans cette section du procédé à celle des autres pour différentes raisons. La consommation moyenne varie d'environ +/- 30 %. Les raisons les plus courantes sont données ci-dessous :

- la consommation d'électricité dépend fortement du nombre et de la taille des flux ;
- le séchage des matières premières consomme jusqu'à 0,5 GJ/t de pigment de TiO_2 ;
- le laitier nécessite plus d'énergie pour le broyage (environ 0,2 GJ/t) ;
- vapeur : Les usines utilisant du laitier n'ont pas besoin de concentrateurs (économie de 0,5 à 1,3 GJ/t) ;
- l'utilisation d'ammoniac pour le refroidissement à l'étape de cristallisation peut réduire la consommation d'énergie ;
- la consommation de vapeur pour la concentration varie fortement selon que des préchauffeurs pour la liqueur et des concentrateurs à effets multiples soient utilisés ou non ;
- le gaz est principalement utilisé pour la calcination et sa consommation dépend du type de déshydratation (solides d'alimentation), du type d'alimentation et du recyclage ou non des gaz chauds. Des filtres sous pression montés sur l'alimentation des calcinateurs peuvent permettre d'économiser 2 à 3 GJ/t de TiO_2, et le recyclage des gaz chauds pendant la calcination permet d'économiser environ 0,5 GJ/t de TiO_2.

Les valeurs typiques sont les suivantes :

- vis à vide rotative sans recyclage des gaz chauds (38 % de solides) : 12,5 GJ/t ;
- vis à filtre sous pression avec recyclage des gaz chauds (45 % de solides) : 7 à 8 GJ/t ;
- il est fréquent d'avoir une combinaison se situant entre ces deux cas.

Le recyclage de l'acide avec calcination de tous les sels entraîne une augmentation de la consommation d'énergie d'environ 11,5 GJ/tonne de la consommation totale par rapport à la neutralisation (voir le paragraphe « Commentaires sur le traitement des effluents » ci-dessous) :

Commentaires sur les opérations de finissage
Les différences ici sont plus faciles à prendre en compte étant donné que le principal consommateur d'énergie (vapeur) est le broyeur à jet fluide final (« micronisation »). Les pigments de grande qualité nécessitent souvent deux passages dans le broyeur, ce qui consomme deux fois plus d'énergie. Chaque fabricant a sa propre gamme de pigments broyés deux fois, qui dépend de la clientèle. Un site ne procède pas à la micronisation des pigments. Les autres différences sont :

- La consommation d'électricité varie selon la technique de broyage, à sec ou humide (broyeurs Raymond, broyeurs à sable, granules), et la production de pigments non enrobés. Le broyage humide peut augmenter la consommation d'énergie d'environ 1 GJ/t de pigment de TiO_2 produit.
- Le gaz est généralement utilisé uniquement pour le séchage. Les différences peuvent s'expliquer par la technologie employée (un séchoir à pulvérisation ne consomme que du gaz, un séchoir à bandes consomme du gaz et de la vapeur en différentes quantités).
- La vapeur est utilisée pour le broyage et le séchage. La consommation de l'étape de broyage, selon la qualité du pigment recherchée, varie entre 5 et 10 GJ/t, avec une moyenne de 7 GJ/t. La micronisation double augmente cette consommation d'environ 5 GJ/t de pigment de TiO_2.

Commentaires sur le traitement des effluents
La neutralisation consomme beaucoup moins d'énergie primaire que le recyclage de l'acide. Cela tient au fait que pour le recyclage, la reconcentration de l'« acide fort » et la calcination des sels filtrés sont des étapes obligatoires pour obtenir la force recherchée de l'acide. En Europe, diverses combinaisons de techniques sont adoptées, ce qui signifie que l'incidence sur la consommation globale d'énergie varie de manière significative d'une usine à une autre (voir la section 3.3.3.2.1 ci-dessus), comme détaillé ci-dessous :

- un site recycle et neutralise, et une partie des sels est exportée pour calcination ;
- un autre site exporte l'acide fort vers un autre site pour qu'il soit reconcentré, puis importe une quantité équivalente d'acide reconcentré ;
- un autre site recycle et neutralise les sels filtrés ;
- certains sites n'emploient que la neutralisation ;
- un site exporte les sels filtrés vers un autre pour qu'ils soient calcinés et importe une quantité équivalent d'acide ;
- trois sites recyclent l'acide et calcinent les sels. La consommation d'énergie de la calcination des sels est d'environ 5 GJ/t de TiO_2.

Comme le montre le tableau 3.40, la neutralisation consomme à peu près 2 à 3 GJ/t alors que le recyclage de l'acide (avec calcination des sels) consomme environ 14 GJ/t, la différence maximale étant de 12 GJ par tonne de pigment de TiO_2 produit :

Consommation moyenne d'énergie pour la neutralisation GJ/t	**2,3**
Consommation maximale d'énergie pour la neutralisation GJ/t	6,5
Consommation minimale d'énergie pour la neutralisation GJ/t	0,2
Consommation moyenne d'énergie pour le recyclage de l'acide GJ/t	**13,8**
Consommation maximale d'énergie pour le	18,0

recyclage de l'acide GJ/t	
Consommation minimale d'énergie pour le recyclage de l'acide GJ/t	10,2

Tableau 3.40 : consommation d'énergie pour la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate

3.3.3.2.2 Consommation d'eau

En raison des différentes solutions technologiques employées, la consommation d'eau est propre à chaque site. Le problème de l'économie d'eau dans une usine existante est souvent une question de gestion et de contrôle. C'est en particulier le cas des sites les plus anciens où, autrefois, l'eau était abondamment disponible et n'était de ce fait pas considérée comme un bien à préserver. La sensibilisation des principaux utilisateurs est une composante essentielle. Les usines modernes de production de TiO_2 selon le procédé au sulfate sont généralement équipées de systèmes spécialement conçus pour économiser l'eau, et celle-ci peut-être réutilisée de différentes manières dans le procédé au sulfate.

Site/type de procédé	Sulfate (moyenne)	Sulfate (maximum)	Sulfate (minimum)
Date	1999	1999	1999
Eau totale par site m^3/t	189	770	60
Total industriel m^3/t *	77	210	35
Eau fluviale ou maritime m^3/t	246	720	79
* L'expression « Total industriel » se rapporte à l'eau importée dans le site pour la production de TiO_2 et le traitement des effluents, à l'exception de l'eau de refroidissement des systèmes à passage unique ouverts, incluse ici dans les eaux maritimes et fluviales.			

Tableau 3.41 : consommation d'eau pour la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate

3.3.3.3 Émissions atmosphériques

Contrairement au procédé au chlore, les différentes sections de l'installation ne sont pas intégrées, ce qui facilite la détermination de l'origine précise de chaque type d'émission gazeuse.

3.3.3.3.1 Approvisionnement et préparation des matières premières

Ici, les poussières sont le principal problème. Certains sites contrôlent les émissions des séchoirs des matières premières, bien que ces émissions soient généralement considérées comme non significatives. Les émissions de poussières et de NO_X sont données au tableau 3.42.

Substance émise	**Poussières**	**NO_X**
Méthode de traitement typique	Filtres à sac	
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**0,04**	**0,03**
kg/t de TiO_2 (max.)	0,08	0,04
kg/t de TiO_2 (min.)	0,0002	0,002
Période de collecte	1999	1999
Nombre de données (moyenne)	11	3
Valeur volumique typique	**Poussières**	**NO_X**
mg/Nm^3 (moyenne)	**39(*)**	**23**
* Si l'on exclut l'un des sites, la moyenne est de 18 mg/Nm^3.		

Tableau 3.42 : émissions de poussières et de NO_X dans la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005]

3.3.3.3.2 Digestion

Les émissions de SO_2 et de H_2S à traiter de l'étape de digestion sont données au tableau 3.43.

Émissions gazeuses à traiter		
Substance émise	**SO_2**	**H_2S**
Méthode de traitement typique	Lavage	Lavage
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**0,47**	**0,003**
kg/t de TiO_2 (max.)	1,91	0,010
kg/t de TiO_2 (min.)	0,00	0,000
Période de collecte	1999	1999
Nombre de données (moyenne)	3	3
Nombre de données (max.)	10	4
Nombre de données (min.)	1	1
Valeur volumique typique	**SO_2**	**H_2S**
mg/Nm^3 (moyenne)	**87**	**4**

Tableau 3.43 : émissions gazeuses de l'étape de digestion de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Les émissions de dioxyde de soufre sont généralement le problème principal de cette étape. Il est à noter que lorsque la matière première est l'ilménite, il n'y a pratiquement pas d'émission de SO_2. Dans ce cas, un simple lavage aqueux suffit pour éliminer les brumes acides et le SO_2 éventuels. Lorsque la matière première est le laitier, de petites quantités de H_2S sont émises. Un lavage aqueux et alcalin peut être utilisé.

3.3.3.3.3 Réduction

Une petite quantité d'hydrogène est émise au cours de la réduction (voir le tableau 3.44).

Substance émise	**Hydrogène**
Méthode de traitement typique	Aucune
kg/t de TiO_2 (moyenne)	1
kg/t de TiO_2 (max.)	2
kg/t de TiO_2 (min.)	0
Période de collecte	1999
Estimations d'un seul site ; aucune donnée volumique disponible	

Tableau 3.44 : émissions d'hydrogène au cours de la réduction

3.3.3.3.4 Hydrolyse, filtration et lavage

Aucune émission atmosphérique au cours de ces étapes. Le lecteur est invité à se reporter à la section 7.5 « Sulfate ferreux et produits connexes ». Le traitement du sulfate ferreux destiné à le convertir en coproduits commercialisables peut en effet être à l'origine d'émissions atmosphériques.

3.3.3.3.5 Calcination

Comme l'indique le tableau 3.45, l'émission de dioxyde de soufre est le principal problème relatif à cette étape que rencontrent tous les pays de l'Union européenne. L'installation de production d'acide sulfurique de l'usine tchèque n'a été opérationnelle qu'au 4ème trimestre 1999, c'est pourquoi la moyenne relative à cette année est élevée. La plupart des usines possèdent des équipements propriétaires destinés à la conversion catalytique du SO_2 en SO_3 et à l'absorption consécutive pour former de l'acide sulfurique, lequel est recyclé. Les performances de ces unités varient en fonction de nombreux facteurs comme l'âge du catalyseur, le degré de pollution par des poussières, la taille et le nombre d'unités, etc. (voir le BREF sur les PCIGV-AAE).

Le grand nombre de données numériques s'explique par le fait que certains sites disposent de systèmes de mesure en continu. Une usine utilise une configuration unique dans laquelle les gaz du

calcinateur alimentent directement l'installation de production d'acide sulfurique. Une autre utilise un système de lavage aqueux « sans eau », car la totalité des eaux de lavage est recyclée dans le procédé.

Substances émises	**Brumes acides**	**Poussières**	**SO_2**	**NO_2**
Méthode de traitement typique	Précipitateurs électrostatiques		Oxydation catalytique	Aucune
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**0,65**	**0,24**	**3,5**	**0,6**
kg/t de TiO_2 (max.)	1,57	0,65	12,10	1,20
kg/t de TiO_2 (min.)	0,00	0,00	0,01	0,04
Période de collecte	1999	1999(*)	1999	1999
Nombre de données (moyenne)	4	4	70 082	2
Nombre de données (moyenne)	4	10	175 200	4
Nombre de données (min.)	4	1	4	1
Valeur volumique typique	**Brumes acides**	**Poussières**	**SO_2**	**NO_2**
mg/Nm^3 (moyenne)	**33**	**23**	**713**	**98**
(*) Estimations pout quatre sites				

Tableau 3.45 : émissions gazeuses de la phase de calcination de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.3.3.6 Finissage

Les émissions de poussières des opérations de finissage sont données au tableau 3.46.

Substance émise	**Poussières du broyage**	**Poussières de la micronisation**
Méthode de traitement typique	Cyclones/filtres à sac	Filtres à sac
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**0,01**	**0,156**
kg/t de TiO_2 (max.)	0,02	0,370
kg/t de TiO_2 (min.)	0,00	0,002
Période de collecte	1999	1999
Nombre de données (moyenne)	7	18
Nombre de données (max.)	12	40
Nombre de données (min.)	2	2
Valeur volumique typique	**Poussières du broyage**	**Poussières de la micronisation**
mg/Nm3 (moyenne)	**12**	**27$^{(*)}$**
$^{(*)}$ Lorsque les données de 2001 sont prises en compte, la valeur volumique typique pour les poussières de la micronisation passe à 20 mg/Nm^3, principalement en raison des améliorations apportées à l'un des sites.		

Tableau 3.46 : émissions de poussières des opérations de finissage de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005]

Les émissions de poussières du broyage à jet fluide sont rigoureusement contrôlées. Toutes les usines utilisant des équipements similaires, on suppose que la variation entre les données est due à des causes opérationnelles.

3.3.3.3.7 Systèmes de réduction des émissions atmosphériques du procédé au sulfate

On suppose que, comme l'illustre la figure 3.5, le SO_2 provenant de l'installation de calcination des sels de filtration est traité conformément aux informations contenues dans le BREF sur les PCIGV-AAE.

3.3.3.4 Émissions aqueuses

3.3.3.4.1 Hydrolyse, filtration et lavage

Les principales émissions aqueuses sont générées lors de la filtration et plus particulièrement du lavage, puisque le rejet dans un milieu aqueux de l'« acide fort », le produit de la phase de filtration (provenant de l'hydrolyse primaire du sulfate de titanyle), est interdit par la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992].

Il est à noter que la concentration de sulfate et de la plupart des ions métalliques dans l'effluent final de l'usine dépend de la quantité de sulfate ferreux et de ses produits connexes extraite (voir la section 7.5), ainsi que du niveau de traitement des effluents. Il n'y a pas de différence dans le type d'émission, que la neutralisation ou le recyclage de l'acide soit employé. Cependant, il est possible d'atteindre un niveau de pollution plus faible avec la neutralisation. Comme l'indique le tableau 3.47, il n'y a aucune émission aqueuse significative dans le procédé, à l'exception des solides en suspension et des sulfates de sodium des opérations de finissage, dont les valeurs d'émission sont données ci-dessous. Le sulfate de sodium provient des agents caustiques utilisés lors de l'enrobage des pigments. Les ions sulfate et métalliques sont les éléments majeurs à contrôler, et ce contrôle se fait de manière étroite dans tous les pays.

Méthode de traitement	**Recyclage de l'acide ou neutralisation**					
Substance émise	**Sulfate**	**Fer**	**Cd**	**Hg**	**Autres métaux ***	**Solides en suspension**
Période de collecte	1999	1999	1999	1999	1999	1999
kg/t TiO_2 (moyenne)	**274**	**18**	**0,000799**	**0,000310**	**3**	**12**
kg/t de TiO_2 (max.)	730	158	0,003200	0,002200	17	41
kg/t de TiO_2 (min.)	30	0	0,000001	0,000000	0,001	0,09
Nombre de données (moyenne)	296	335	65	65	155	4 579
Nombre de données (moyenne)	1 095	1 095	365	365	730	35 040
Nombre de données (min.)	12	12	4	4	1	12
Valeurs volumiques typiques	**Sulfate**	**Fer**	**Cd**	**Hg**	**Autres métaux**	**Solides en suspension**
mg/litre	**5 151**	**259**	**0,022**	**0,0089**	**58**	**213**

* Les autres métaux sont les suivants : manganèse (Mn), vanadium (V), titane (Ti), zinc (Zn), chrome (Cr), plomb (Pb), nickel (Ni), cuivre (Cu) et arsenic (As).
Remarque : Comme l'indiquent les chiffres fournis par l'UBA-Allemagne, les usines allemandes sont plus performantes car, à l'exception du cadmium (Cd), tous les chiffres relatifs à la concentration des différentes substances (sulfate, fer, mercure et solides en suspension) sont inférieurs : la concentration maximale des « autres métaux » est de 1 kg/t de TiO_2 et la concentration de Cr de 0,05 kg/t de pigment de TiO_2.

Tableau 3.47 : principales émissions aqueuses de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [85, BEPRIP, 2004-2005]

Remarques sur les ions émis :

Sulfate : Il s'agit d'une variable clé dont le contrôle est prescrit par la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992] ; le niveau d'émission maximal autorisé est fixé à 800 kg/t de TiO_2. Plus le niveau est bas, meilleur doit être le traitement des effluents. La concentration de sulfate minimale est d'environ 100 kg/t. Ce seuil minimal est dû au sulfate de sodium du procédé d'enrobage mentionné précédemment.

Les usines dont les émissions de sulfate sont les plus élevées ont fait savoir qu'elles projetaient, dans un avenir proche, de réduire leur niveau d'émission actuel de manière significative. Les usines rejetant leurs émissions dans la Méditerranée, ou dans la Baltique, constituent depuis de nombreuses années des cas particuliers pour lesquels les autorités de réglementation gouvernementales exigent un traitement total. Ceci explique les valeurs minimales constatées. De même, les usines rejetant leurs émissions dans le Rhin sont soumises à des limites particulières mais, dans ce cas, la variable de contrôle est la teneur en chrome (voir le paragraphe « Autres métaux » ci-dessous).

Fer : Ce métal a été séparé des autres, car c'est le métal le plus important, après le titane, présent dans l'ilménite d'origine (la formule de l'ilménite pur est $FeO.TiO_2$).

Mercure et cadmium : Des données sont disponibles sur ces métaux car ils appartiennent à la « liste noire » des métaux en raison de leur extrême écotoxicité. Leurs émissions sont heureusement très faibles et proches du seuil de détection des méthodes d'analyse normales. La source primaire de ces métaux est sans doute l'acide sulfurique plutôt que le minerai titanifère.

Le traitement normal des effluents est considéré comme sans effets sur ces métaux. Pour donner un ordre d'idée, en moyenne, il y a moins d'un gramme de ces substances par tonne de TiO_2 produit.

Autres métaux (Mn, V, Ti, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu et As) : Ces métaux sont inclus ici pour garantir que toutes les émissions potentiellement dangereuses sont prises en compte. En général, la concentration de ces ions (comme pour le fer et le sulfate) dépend de la source du minerai et du degré de traitement des effluents.

3.3.3.4.2 Finissage

Les solides en suspension (TiO_2 insoluble) sont les seules émissions significatives dans l'eau et sont inclus dans la dernière colonne du tableau 3.47 ci-dessus.

3.3.3.5 Déchets solides

3.3.3.5.1 Clarification et cristallisation

La quantité de résidus neutralisés du digesteur est dépend avant tout de la teneur en impuretés insulfatables des matières premières, plus précisément de la teneur en silice. Les données sur les déchets terrestres liés aux résidus neutralisés du digesteur sont présentées au tableau 3.48.

Déchets terrestres	
Méthode de traitement	Neutralisation à la chaux
Substance émise	Résidus neutralisés
kg/t de TiO_2 (moyenne)	**307**
kg/t de TiO_2 (max.)	**420**
kg/t de TiO_2 (min.)	**180**

Tableau 3.48 : résidus du digesteur mis en décharge dans la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.3.5.2 Systèmes de réduction des émissions aqueuses du procédé au sulfate

La quantité de déchets terrestres, qui proviennent pour l'essentiel de la neutralisation des émissions aqueuses du procédé au sulfate, est donnée au tableau 3.49.

Déchets terrestres					
Traitement		Neutralisation calcaire/chaux	Neutralisation calcaire	Calcinateur	Neutralisation calcaire
Émission	Résidus neutralisés	Gypse rouge	Gypse blanc	Sels de filtration calcinés	Sels de filtration neutralisés
kg/t de TiO_2 (moyenne)	117	3 849	0	196	1 327
kg/t de TiO_2 (max.)		6 918	0		
kg/t de TiO_2 (min.)		1 113	0		

Tableau 3.49 : quantité de déchets terrestres provenant de la neutralisation des émissions aqueuses du procédé au sulfate
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

La situation est complexe étant donné que, à court et moyen terme, la quantité de déchets terrestres dépend de nombreux facteurs, notamment :

- le procédé de traitement des effluents ;
- la réussite de la stratégie de commercialisation des coproduits et, dans certains cas,
- le respect des contrats de mise en décharge.

Remarques sur les données relatives à chaque substance :

Gypse rouge : Le tonnage dépend de nombreux facteurs liés au type de matière première et à leur mode de traitement, comme indiqué précédemment dans la section traitant de la consommation d'acide. La quantité dépend également du succès de la commercialisation des coproduits. Dans certains cas, lorsque d'anciennes carrières doivent être comblées avec des matières inertes, la demande en gypse rouge peut être forte ; le tonnage mis en décharge s'en trouve considérablement réduit, voire éliminé.

Gypse blanc : La quantité mise en décharge peut être considérée comme égale à zéro. Cela tient au fait que le gypse blanc est un coproduit entièrement vendu pour la production de placoplâtre.

Sels de filtration calcinés : Données fournies par un seul site.

Sels de filtration neutralisés : Données fournies par un seul site.

3.3.3.6 Performances environnementales : Grimsby Works 2002

Le but de cet étude de cas est d'aider à combler l'absence de données depuis 1999, année de collecte des dernières données de performances.

2002 a été la première année d'exploitation complète de la nouvelle centrale à production combinée [86, Conseil de l'UE, 2004] et de la nouvelle installation d'approvisionnement en acide sulfurique. Cette restructuration majeure de l'alimentation en énergie du site et de la source d'une matière première critique a atteint la totalité de ses objectifs clés, à savoir une réduction massive des émissions du site, la simplification de son exploitation et l'amélioration de ses performances commerciales, entre autres.

La figure 3.6 présente le bilan global de la production de l'usine de Grimsby en 2002 et indique les entrées et sorties principales du procédé de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate.

GRIMSBY 2002 production balance kg/t of TiO_2	**GRIMSBY** **Bilan 2002 de la production** **kg/t de TiO_2**
ILMENITE 2042	**ILMÉNITE** **2 042I**
IMPORT ACID 4000	**APPROVISIONNEMENT EN ACIDE** **4 000**
REAGENTS 680	**RÉACTIFS** **680**
Pigment	**Pigment**
Digestion	**Digestion**
Iron/acid removal	**Élimination fer/acide**
Calcination	**Calcination**
Finishing	**Finissage**
Final pigment product 1000	**Pigment final** **1 000**
Materials	**Matières**
COPPERAS 1725	**SULFATE FERREUX** **1 725**
ACID	**ACIDE**
CHALK/LIME 2700	**CRAIE/CHAUX** **2 700**
Ferric sulphate plant	**Installation de production de sulfate ferrique**
Dried copperras	**Sulfate ferreux déshydraté**
WHITE GYPSUM 2270	**GYPSE BLANC 2 270**
RED GYPSUM 3200	**GYPSE ROUGE 3 200**
Gypsum plant	**Installation de production de gypse**
Water treatment chemicals 1989 220	**Produits chimiques pour le traitement des eaux** **1 989** **220**
LANDFILLED	**MISE EN DÉCHARGE**
Digester residue: 350 Red gypsum: 820	**Résidus du digesteur : 350** **Gypse rouge : 820**

Figure 3.6 : principales entrées de matières premières et sorties de produits du site de Grimsby en 2002
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Inventaire des émissions
Dans le rapport du site daté de 2001, une réduction importante des émissions de SO_X, NO_X et de particules était prévue en raison de projets concernant l'installation d'une centrale à production combinée et l'approvisionnement en acide sulfurique. La chaudière implantée sur le site et les installations de production d'acide, les principales sources de ces émissions, ont ainsi été fermées et déclassées. La première année d'exploitation complète de ces deux projets a permis les réductions prévues, détaillées ci-dessous :

Oxydes de soufre
Le niveau global d'émission de SO_X du site a diminué de 84 % au cours de l'année 2002. Ces améliorations sont les dernières d'une série d'initiatives destinées à réduire les émissions de SO_X qui a débuté au début des années 1990 à Grimsby Works. La calcination des pigments est maintenant à l'origine de plus de 99 % des SO_X rejetés par le site.

Oxydes d'azote
Le niveau global d'émission d'oxydes d'azote (NO_X) du site a diminué de 89 % au cours de l'année 2002. Ceci est dû à la fermeture de la chaudière et au déclassement des turbines à gaz d'origine de l'installation de production de gypse. Ici encore, la calcination des pigments est devenue la source d'émission de NO_X la plus importante (77 % des émissions totales).

Chlorure d'hydrogène (HCl)
Les deux sources d'émission de HCl du site sont la dilution du tétrachlorure de titane et la préparation des noyaux de TiO_2 (par réaction de l'hydroxyde de sodium avec le tétrachlorure de titane dilué). Ces deux étapes disposent maintenant des systèmes de lavage neufs. Le nouveau laveur de la phase de dilution du tétrachlorure de titane a été mis en service en 2002 et les émissions totales de HCl du site sont passées de 2 tonnes en 2001 à 8 kilogrammes en 2002.

Dioxyde de carbone (CO_2)
Les émissions de dioxyde de carbone (CO_2) du site, le principal responsable du réchauffement climatique, ont diminué de 44 % en 2002. Ce CO_2 provient du combustible utilisé et de la neutralisation des effluents acides pour produire du gypse.

Les émissions de dioxyde de carbone associées à la production de TiO_2 à l'usine de Grimsby Works pour la période 1997/2002 sont illustrées à la figure 3.7.

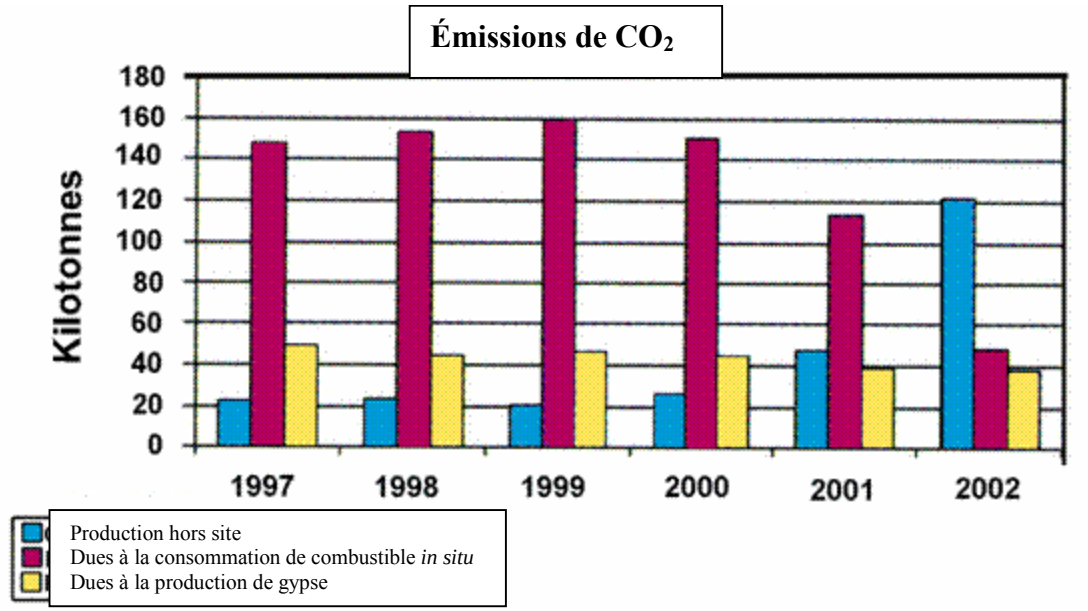


Figure 3.7 : émissions de CO_2 liées à la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate à l'usine Grimsby Works
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Monoxyde de carbone (CO)
Les émissions de monoxyde de carbone (CO) ont chuté de 91 %. La seule source d'émission importante du site est maintenant le déshydrateur de gypse.

Particules (poussières/gouttelettes)
La quantité de particules rejetées a diminué de 67 % depuis 2001. Il existe de nombreuses sources d'émission de particules, notamment le broyage de l'ilménite, et le séchage et le broyage des pigments. La source la plus importante était la combustion du mazout lourd dans la chaudière de l'usine. Avec le déclassement de celle-ci, les émissions de particules ont chuté de manière significative. Au cours de l'année 2002, plusieurs projets de réduction des émissions de gouttelettes ont été menés à terme.

Émissions des effluents liquides
La réduction de ces émissions a été obtenue en traitant davantage, par neutralisation, les effluents de l'usine. Le site a fixé comme objectif pour 2003 de maintenir le rejet de sulfate au niveau atteint et a fixé des limites journalières et hebdomadaires pour la concentration de certaines espèces dans les effluents liquides, principalement pour les solides, les métaux et l'acide.

La concentration en sulfate de l'effluent liquide de Grimsby Works pour la période 1995/2002 est illustrée à la figure 3.8.

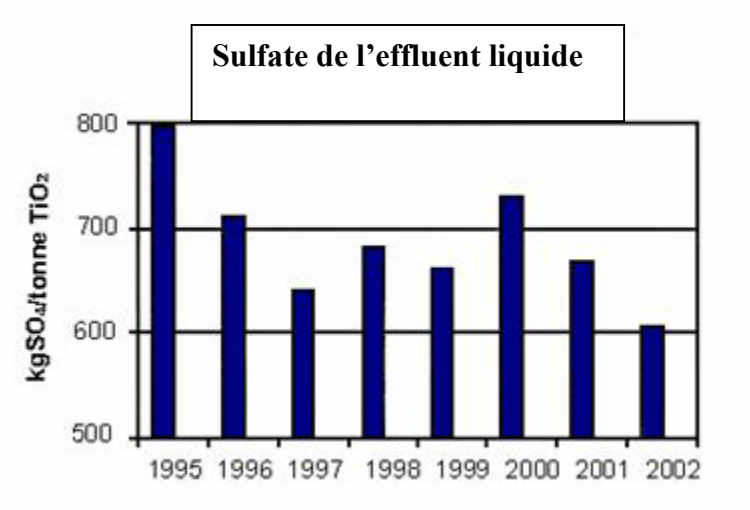


Figure 3.8 : charge en sulfate de l'effluent liquide pour la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate à l'usine de Grimsby Works
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Ressources non renouvelables
Ce domaine continue à faire l'objet de beaucoup d'attention. Durant l'année 2002, des progrès considérables en matière de réduction de la consommation d'énergie unitaire ont pu être réalisés sur le site grâce à la mise en service de la centrale à production combinée. Le site a également fixé des valeurs de référence pour la consommation d'eau de la nouvelle installation.

La consommation d'énergie unitaire du site a diminué de 18,7 % par rapport à 2000. Le site est ainsi en bonne voie pour atteindre son objectif de réduction de la consommation d'énergie unitaire de 25 % d'ici la fin de l'année 2005. La consommation d'énergie unitaire pour la période 2000/2002 de la production de TiO_2 à l'usine de Grimsby Works est illustrée à la figure 3.9.

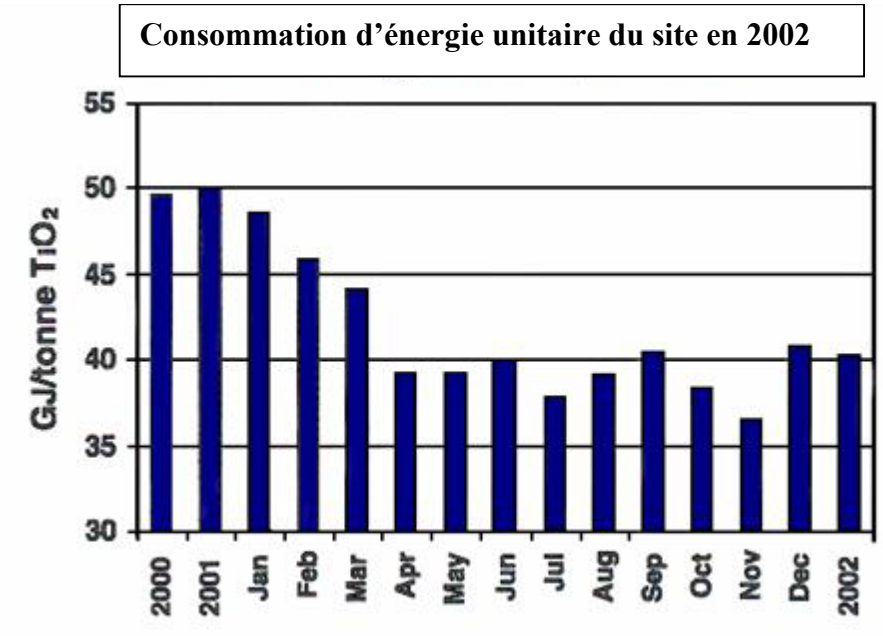


Figure 3.9 : consommation d'énergie unitaire de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate à l'usine Grimsby Works
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Consommation d'eau
La consommation d'eau totale du site était de 6,13 millions de m^3 par an. Il s'agit là d'une très faible augmentation (2 %) par rapport à 2001. Toutefois, la consommation d'eau a diminué de 13 %, passant de 115,9 m^3/tonne de TiO_2 à 100,4 m^3/tonne de TiO^2.

Augmentation du niveau de recyclage de l'acide
Le recyclage de l'acide représentait 8,0 % en 2002, ce qui répondait à l'objectif fixé. L'objectif pour 2003 était basé sur un plafond d'acide/ilménite afin de contrôler la quantité de sulfate entrant sur le site.

Les émissions annuelles pour 2002 à Grimsby Works (en kg/tonne de pigment de TiO_2) sont détaillées au tableau 3.50.

	1999 kg/t TiO_2	**2000 kg/t TiO_2**	**2001 kg/t TiO_2**	**2002 kg/t TiO_2**
Rejets dans l'eau				
SO_4 total	630	689	619	591
H_2SO_4	152	169	149	170
Fe	159	174	143	136
Solides	41	36	30	59
Ti	6	6	5	6
Mn	7	8	7	7
V	0,23	0,30	0,26	0,20
Zn	0,17	0,25	0,17	0,18
Cr	0,08	0,11	0,11	0,08
Pb [(b)]	0,009	0,009	0,010	0,009
Cu	0,020	0,022	0,022	0,020
Ni	0,023	0,028	0,011	0,013
As	0,003	0,001	0,001	0,001
Cd	0,0003	0,0004	0,0002	0,0004
Hg [(c)]	0,00002	0,00001	0,00001	0,00003
Émissions atmosphériques				
SO_X total	37,9	38,	33,4	0,0
SO_X TiO_2	7,7			4,7
Particules	1,9	2,5	2,2	0,7
NO_X	6,0	5,8	5,2	0,5
HCl	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	0,8	0,8	0,6	0,0
CO_2 (production hors site) [(d)]	306	401	872	1 979
CO_2 (dû au combustible) [(d)]	2 328	2 363	2 083	778
CO_2 (dû à la production de gypse)	673	699	713	616
Déchets terrestres				
Gypse	1 329	1 512	1 586	819
Résidus neutralisés du digesteur	303	352	360	348
Déchets industriels divers	52	155	70	55
Déchets toxiques divers [(a)]	4	9	9	7
Déchets recyclés	15	41	21	28
Consommation				

d'énergie				
GJ	41	43	42	40
1 GJ = 1 x 10^9 Joules soit environ 278 kWh. La consommation d'énergie a été calculée en convertissant la consommation d'énergie totale du site donnée en kWh (pour l'électricité et les combustibles) en GJ, au moyen de facteurs de conversion (à une efficacité de conversion de 34 %). Les données de 1992 à 1997 sont disponibles dans le rapport 1998 du site de Grimsby. (a) Déchets spéciaux, notamment le catalyseur de l'installation de production d'acide, les solvants, les huiles et les graisses. (b) La concentration de plomb dans l'effluent a été rapportée comme étant inférieure au niveau de détection de l'instrument de mesure. Depuis 1994, les émissions massiques ont été recalculées à l'aide d'une valeur limite de détection standard pour chaque année. Il n'y a eu aucun changement dans les concentrations décelables de plomb. (c) Émissions de mercure calculées à partir des analyses de l'agence pour l'environnement dont les limites de détection sont plus faibles que celles des méthodes de Huntsman Tioxide. (d) Calculé avec les nouveaux facteurs proposés par l'association des industries chimiques pour le rapport sur la taxe sur le changement climatique.				

Tableau 3.50 : émissions annuelles de 1999 à 2002 à l'usine Grimsby Works (procédé au sulfate)
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.4 Techniques à prendre en compte pour la détermination des MTD : procédé au sulfate

Cette section présente les techniques généralement considérées comme ayant le potentiel pour atteindre un haut degré de protection de l'environnement dans les industries concernées par le présent document. Les systèmes de gestion, les techniques intégrées aux procédés et les mesures finales sont inclus. Il est cependant à noter que, dans une certaine mesure, ces trois domaines se chevauchent lorsqu'il s'agit d'obtenir des résultats optimaux.

Les procédures de prévention, de contrôle, de minimisation et de recyclage sont également prises en compte, tout comme la réutilisation des matériaux et de l'énergie.

Les techniques peuvent être présentées seules ou combinées entre elles pour atteindre les objectifs fixées par l'IPPC. L'annexe IV de la directive répertorie un certain nombre de considérations d'ordre général dont il faut tenir compte lors de la détermination des MTD ; les techniques de cette section répondent à une ou plusieurs de ces considérations. Dans la mesure du possible, une structure standard a été suivie pour exposer chaque technique, pour permettre la comparaison entre celles-ci et pour les évaluer objectivement par rapport à la définition des MTD précisée dans la directive.

Cette section n'est pas une liste exhaustive des techniques disponibles et d'autres peuvent exister ou être développées et être tout autant conformes à la définition des MTD. Une structure standard est suivie pour exposer chaque technique. Cette structure est détaillée au tableau 3.51 :

Informations considérées	Informations incluses
Description	Description technique du procédé
Avantages pour l'environnement	Principale(s) incidence(s) sur l'environnement de la technique considérée (procédé ou réduction), y compris les valeurs d'émission atteintes et les performances. Avantages pour l'environnement de la technique considérée par rapport aux autres.
Effets inter-milieux	Effets secondaires et inconvénients liés à la mise en œuvre de la technique considérée. Détail des problèmes environnementaux de la technique considérée par rapport aux autres.
Données opérationnelles	Données de performance sur les émissions/déchets et sur la consommation (matières premières, eau et énergie). Toute autre information utile sur l'exploitation, l'entretien et le contrôle de la technique considérée, y compris les aspects relatifs à la sécurité, les

	contraintes d'exploitabilité de la technique, la qualité en sortie, etc.
Applicabilité	Facteurs à prendre en compte lors de l'application et de l'intégration de la technique considérée (par exemple, espace disponible, spécifique au procédé).
Considérations économiques	Informations relatives aux coûts d'investissement et aux frais d'exploitation, et économies réalisables (par exemple, réduction de la consommation de matières premières, quantité de déchets), également par rapport à la capacité de la technique considérée.
Motivation de la mise en œuvre	Raisons de la mise en œuvre de la technique considérée (par exemple, législation différente, amélioration de la qualité de la production).
Exemples d'installation	Exemple d'installations dans lesquelles la technique est utilisée.
Références	Documents à consulter pour plus d'informations sur la technique considérée.

Tableau 3.51 : structure des informations suivie pour chaque technique décrite dans cette section

Le lecteur est invité à se reporter à la section 8.9 qui fournit des informations clés sur les systèmes de management environnemental (SME). Ces systèmes représentent un outil pour les installations IPPC que les exploitants peuvent utiliser pour traiter les problèmes liés à la conception, la construction, la maintenance, l'exploitation et le déclassement de façon systématique et démontrable.

Les techniques applicables de manière globale dans l'industrie chimique, décrites dans le BREF sur les systèmes communs de gestion et de traitement des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique, ne sont pas incluses dans cette section (voir le BREF mentionné).

3.3.4.1 Choix de l'approvisionnement en matières premières

Description

Il convient de choisir des minerais dont la teneur en impuretés est la plus faible possible ; il s'agit là d'un principe de base. Le choix du laitier ou de l'ilménite est une question à laquelle l'ECV (voir la section 3.4.5) permet de répondre. Ce choix est fondamental et doit être effectué, pour être optimal, avant d'investir dans une nouvelle usine, car il fixe la stratégie à long terme de commercialisation des coproduits. La possibilité de passer de l'ilménite au laitier ou vice versa est généralement limitée pour des raisons de capacité, de gestion des coproduits ou de disponibilité de différentes concentrations de l'alimentation en acide. Toutefois, il est possible d'utiliser un mélange d'ilménite et de laitier (voir la section 3.3.3.1.1) ou de procéder séparément à la digestion de l'ilménite et du laitier, puis de mélanger la liqueur résultante, dans une certaine limite.

Avantages pour l'environnement

Le choix de minerais titanifères à faible teneur en impuretés permet de minimiser la quantité de déchets rejetés par la production de TiO_2 dans l'environnement. Au niveau du site de production de TiO_2, l'utilisation de laitier pour la production de TiO_2 génère moins de déchets que l'utilisation d'ilménite. Toutefois, certains fabricants de TiO_2 ont pu trouver des utilisations à ces déchets. Afin d'évaluer l'impact sur l'environnement dans son ensemble, il convient de tenir compte des effets inter-milieux.

Effets inter-milieux

Du point de vue de l'incidence sur l'environnement du site de production de TiO_2 uniquement, le choix du laitier de titane peut sembler représenter une meilleure stratégie à long terme que le choix de l'ilménite. Toutefois, plus les matières premières pour la production de TiO_2 sont pures (par exemple le laitier de titane), plus la quantité d'énergie nécessaire à l'enrichissement des matières brutes titanifères est importante et plus la quantité de déchets produits sur le site du fournisseur est importante (voir l'évaluation du cycle de vie à la section 3.4.5).

Données opérationnelles

Aucune donnée fournie, notamment concernant le traitement des mélanges de laitier et d'ilménite. Comme le coût du laitier de titane est plus élevé que celui de l'ilménite, il est nécessaire de

procéder à une analyse précise du bilan énergétique et des matières du procédé, y compris une évaluation globale de l'incidence de la production sur l'environnement, et au calcul détaillé des coûts de fabrication, ce préalablement à toute décision sur la stratégie à long terme, par exemple quant à la rénovation de l'usine ou la construction d'une nouvelle unité de production de TiO_2 sur le site.

Applicabilité
Le choix des matières premières concerne tous les fabricants de pigments de TiO_2 (au total, dans l'UE-25, 9 fabricants, 19 sites et 20 installations ; voir le tableau 3.5). Il convient de souligner que cette technique s'applique, dans une certaine mesure cependant (le rutile naturel étant une ressource rare et les exploitants des usines de production selon le procédé au chlore utilisant essentiellement du rutile artificiel), au procédé au sulfate et au procédé au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée détaillée fournie autre que l'ECV présentée à la section 3.4.5.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction de la consommation d'énergie et de l'incidence sur l'environnement du site de production de TiO_2, compensée par le prix plus élevé des minerais titanifères enrichis. Il s'agit-là d'un problème complexe, et de nombreux facteurs doivent être pris en compte, comme le montre l'ECV.

Exemples d'installation
Les quinze usines européennes de production de TiO_2 selon le procédé au sulfate à partir d'ilménite, de laitier de titane ou d'un mélange des deux (voir le tableau 3.5).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [26, BEPRIP, 2003], [70, Agence pour l'environnement, 1999], [21, Conseil de l'UE, 1992], [24, Tioxide Group Ltd, 1995], [42, UBA-Allemagne, 2001], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.4.2 Préparation des matières premières

Description
Pour pouvoir être traité, le minerai doit avoir un degré d'humidité faible. Pour s'assurer que le minerai utilisé dans l'usine soit sec, il est nécessaire de collaborer avec les fournisseurs et les prestataires transportant et manipulant le minerai. Un stockage couvert permet d'éviter que le minerai soit mouillé par la pluie. Le minerai est broyé avant d'être traité et ne doit donc pas être mouillé, car cela ferait chuter les performances de la phase de broyage et bloquerait le procédé de production de TiO_2. De plus, un degré d'humidité élevé du minerai (ilménite ou laitier de titane) peut provoquer un réchauffement et une réaction précoce au cours du mélange du minerai et de l'acide sulfurique dans la phase de digestion (voir la section 3.3.4.3). C'est pour toutes ces raisons que, si le minerai vient à être mouillé au cours de son transport, il doit être séché avant tout traitement. Ceci implique une consommation d'énergie supplémentaire et le rejet des émissions associées aux produits de combustion. Le broyage de l'ilménite jusqu'à obtention d'une taille optimale maximise l'efficacité de la sulfatation et économise ainsi les ressources. Pendant la préparation du minerai, la meilleure solution pour contrôler les émissions de poussières consiste à utiliser des filtres à sac à haute efficacité équipés d'un tissu filtrant approprié et à effectuer des opérations de maintenance de routine.

Avantages pour l'environnement
Réduction de l'énergie nécessaire au séchage (et au broyage) du minerai titanifère si son degré d'humidité est faible et, par conséquent, réduction des émissions de CO_2, de SO_X et de NO_X associées à la production de l'énergie supplémentaire nécessaire au séchage du minerai humide.

Effets inter-milieux
Augmentation de la quantité de poussières possible lorsque le minerai titanifère manipulé est sec.

Données opérationnelles
Le minerai (ilménite ou laitier de titane) est séché jusqu'à un degré d'humidité inférieur à 0,1 % [42, UBA-Allemagne, 2001]. Les niveaux d'émission de poussières et de NO_X sont donnés à la section 3.3.3.3.1. Les émissions atmosphériques de poussières sont comprises entre 0,0002 et 0,8 kg/t de TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004], le niveau maximal d'émission de poussière rapporté étant de 4 kg/t de TiO_2 [42, UBA-Allemagne, 2001]. Les émissions atmosphériques de NO_X varient entre 0,002 et 0,04 kg/t de TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Applicabilité
Cette technique est applicable à toutes les usines de production de TiO_2 selon le procédé au sulfate.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction des émissions dues au séchage. Amélioration des performances du broyage. Contrôle de la réaction de la phase de digestion.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Grimsby (Royaume-Uni).
Usine de production de dioxyde de titane de Leverkusen (procédé au sulfate), de Nordenham, d'Uerdingen et de Duisburg (toutes situées en Allemagne).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003].

3.3.4.3 Digestion du minerai

Description
Dans le procédé de digestion discontinu, le minerai titanifère broyé réagit avec l'acide sulfurique, généralement concentré à 80 – 95 %. Toutefois, différents flux d'acide sulfurique sont utilisés, avec des concentrations comprises entre 70 % et 96 %. La concentration de l'acide ajouté varie entre 92 et 106 % [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001].

Une fois la température requise atteinte, le gâteau doit mûrir pendant 1 à 12 heures, selon le minerai utilisé, afin d'obtenir le rendement le plus élevé possible. Pendant la digestion du minerai titanifère, des gaz résiduaires sont produits. Ces gaz contiennent du SO_2 et du H_2S. Le système discontinu est connecté à un système de lavage à haute efficacité dans lequel les gaz résiduaires sont traités avant d'être rejetés dans l'atmosphère. Le gâteau obtenu par la digestion du minerai par l'acide sulfurique est ensuite dissous dans de l'eau froide ou de l'acide dilué à une température inférieure à 85 ºC pour éviter une hydrolyse précoce. La concentration en TiO_2 de la solution obtenue varie entre 8 et 12 % pour la digestion de l'ilménite, et entre 13 et 18 % pour la digestion du laitier de titane.

Le savoir-faire de l'industrie en matière d'optimisation du procédé discontinu est très vaste, notamment lorsque plusieurs variables de traitement interdépendantes doivent être définies pour chaque nouvel approvisionnement en minerai (par ex., finesse du minerai, concentration de l'acide et durée de la digestion, liées à l'équilibre entre l'acide sulfurique frais, recyclé et concentré). Un bon principe à suivre consiste à maximiser la fraction d'acide sulfurique recyclé utilisé. Si l'acide recyclé est trop dilué, le rendement chimique de la digestion est perdu. La digestion est un procédé unique et les exploitants doivent s'assurer de la stabilité des conditions pour chaque minerai ou mélange de minerais particulier, afin de garantir un rendement chimique maximal pour la réaction. En outre, la texture du gâteau obtenu doit être telle qu'il puisse être dissous facilement. La digestion à haute efficacité est un procédé presque unique qui implique de chauffer une solution concentrée (pour démarrer une réaction exothermique) pour la solidifier et s'achève par l'étape cruciale de la conversion, à l'état solide, des atomes de titane en une matrice soluble. Au fil des ans s'est développé un savoir-faire concret en matière de digestion du minerai en discontinu. Les lots dont la digestion ne s'est pas effectuée correctement posent de sérieux problèmes pour les systèmes de traitement et d'évacuation des effluents de l'usine.

Avantages pour l'environnement
Le procédé de décomposition en discontinu de l'ilménite (ou du laitier de titane) est d'une importance fondamentale pour que le rendement de la transformation du titane contenu dans le minerai en sulfate de titanyle ($TiOSO_4$), puis en TiO_2 dans la solution, soit élevé. La digestion détermine l'efficacité globale du procédé et participe à la réduction de l'incidence de la production de TiO_2 sur l'environnement. De plus, l'acide sulfurique dilué peut être reconcentré dans le procédé et recyclé dans la phase de digestion, réduisant ainsi la consommation d'acide sulfurique concentré (92 – 96 % de H_2SO_4, utilisé pour la digestion de l'ilménite) ou d'oléum (104 – 106 % de H_2SO_4, utilisé pour la digestion du laitier de titane).

Effets inter-milieux
Aucune information fournie.

Données opérationnelles
Pour plus d'informations sur le traitement des gaz résiduaires de la digestion, voir la section 3.3.4.10.1. Les données relatives aux déchets terrestres liés aux résidus neutralisés du digesteur sont présentées au tableau 3.48 (la quantité de déchets terrestres rapportée varie entre 180 et 420 kg/t de TiO_2, avec une moyenne de 307 kg/t de TiO_2). Les données relatives aux déchets terrestres liés aux résidus neutralisés du digesteur de l'usine Grimsby Works pour la période 1999/2002 sont présentées au tableau 3.50. Les volumes de résidus du digesteur rapportés varient entre 340 et 670 kg/t de TiO_2 produit.

Bien qu'il n'y ait apparemment pas de grandes différences en ce qui concerne l'incidence sur l'environnement entre la digestion en discontinu et la digestion en continu (applicable uniquement lorsque la matière première est l'ilménite), l'utilisation de la digestion en continu indique qu'il est peu probable qu'elle permette d'atteindre le rendement chimique du procédé en discontinu. C'est pour cette raison que la digestion en discontinu est considérée comme une technique fondamentale du procédé au sulfate (voir également la section 9.3.2.1).

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Obtention d'une efficacité globale du procédé au sulfate élevée.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Grimsby (Royaume-Uni).
Usine de production de dioxyde de titane de Leverkusen (procédé au sulfate), de Nordenham, d'Uerdingen et de Duisburg (toutes situées en Allemagne).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.4.4 Réduction

Description
Lorsque le minerai principal est l'ilménite (ou un mélange de laitier et d'ilménite), de la mitraille de fer est ajoutée à la liqueur du digesteur dans le but de convertir les ions ferriques (Fe^{3+}) en ions ferreux (Fe^{2+}). Sinon, le fer resterait fixé au TiO_2 tout au long des étapes suivantes du traitement. La technique, appliquée essentiellement pour empêcher la précipitation des ions Fe^{3+} pendant l'hydrolyse, implique de fixer le niveau de réduction (comme Ti^{3+}) de sorte qu'un léger excès de ce composé soit maintenu pendant les phases de filtration et de lavage. Un système construit sur mesure permettant un contact efficace entre la liqueur et le fer et une extraction aisée des matériaux non ferreux est généralement utilisée dans la phase de réduction. Les produits résiduaires contenant du fer peuvent être utilisés, ce qui se répercute de façon positive sur

l'environnement. Comme mentionné à la section 3.3.2.3, seule de la mitraille de fer adaptée et propre peut être utilisée. La mitraille ne doit pas contenir de polluants.

Avantages pour l'environnement
Consommation de mitraille de fer résiduaire, cristallisée par la suite et récupérée sous forme de sulfate de fer heptahydraté (sulfate ferreux, utilisé pour l'épuration des eaux usées, ou oxyde de fer, utilisé comme pigment - voir la section 7,5).

Effets inter-milieux
Le procédé produit de petites quantités d'hydrogène gazeux à traiter de manière adéquate pour prévenir le risque d'explosion.

Données opérationnelles
Les émissions rapportées d'hydrogène sont comprises entre 0 et 2 kg par tonne de TiO_2 produit. La consommation de mitraille de fer varie entre 127 et 250 kg/t de TiO_2.

Bien que les quantités en jeu limitent le risque à la zone de l'installation (l'hydrogène se disperse instantanément dans l'air, c'est pourquoi le risque d'explosion est très faible), les équipements doivent être conçus pour fonctionner en atmosphère inflammable et le bâtiment doit disposer d'un système de ventilation efficace.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de TiO_2 selon le procédé au sulfate à partir d'ilménite ou d'un mélange d'ilménite et de laitier et utilisant de la mitraille de fer.

Il est à noter qu'une usine mélange la liqueur de la digestion du laitier avec la liqueur non réduite de la digestion de l'ilménite et n'utilise donc pas de mitraille de fer.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Performances du procédé au sulfate lorsque la matière première utilisée est l'ilménite.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Grimsby (Royaume-Uni).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.4.5 Clarification et cristallisation

Description
Après la réduction des ions ferriques (Fe^{3+}) en ions ferreux (Fe^{2+}) dans la solution de sulfate de titanyle, deux opérations doivent être effectuées : l'extraction des matières en suspension de la solution par floculation et filtration (clarification de la solution de sulfate de titanyle), puis cristallisation et extraction du sulfate de fer heptahydraté.

Il est nécessaire d'examiner attentivement le parcours d'évacuation des solides étant donné que les options disponibles sont en général dictées par la teneur en impuretés et le type de celles-ci. Dans la phase de clarification, tous les solides insolubles sont séparés de la solution par floculation et filtration. Le résidu solide est neutralisé avec de la chaux ou du calcaire et, dans la plupart des cas, mis en décharge en raison d'un marché très limité pour ce résidu. La pratique normale consiste à utiliser un système de séparation efficace des solides floculés qui doit être optimisé en fonction du type de minerai employé comme matière première. Il est à noter que la liqueur doit impérativement être stable pour que cette opération soit efficace. L'utilisation de filtres sous pression pour la déshydratation des résidus du digesteur est possible.

Après l'extraction de tous les solides insolubles, la solution contient 5 à 6 % de $FeSO_4$, dans le cas où du laitier de titane est traité, et 15 à 20 % de $FeSO_4$, dans le cas où de l'ilménite ou de l'ilménite enrichi en laitier est utilisé ; dans ce cas, le sulfate de fer heptahydraté ($FeSO_4.7H_2O$), c'est-à-dire le sulfate ferreux, cristallise par refroidissement sous vide au cours de la phase de cristallisation.

La séparation du sulfate ferreux est le moyen d'extraire le fer le plus bénéfique pour l'environnement, notamment parce qu'il existe un marché international pour le sulfate ferreux, par exemple la fabrication de produits chimiques pour le traitement de l'eau (voir la section 7.5). Pour les liqueurs d'ilménite, différents systèmes de cristallisation sont possibles. L'objectif est de maximiser l'élimination du sulfate ferreux. Il n'existe aucune différence significative pour l'environnement entre les centrifugeuses (cristalliseurs) continues ou discontinues cependant, il s'avère souvent difficile de mettre en service et d'optimiser les centrifugeuses continues de sorte à obtenir une séparation d'une haute efficacité.

Avantages pour l'environnement
Le principal avantage pour l'environnement est l'élimination du fer du procédé sous la forme de sulfate ferreux (sulfate de fer heptahydraté), lequel peut, par la suite, être utilisé pour le traitement des eaux usées ou, après calcination des sels, converti en oxyde de fer (Fe_2O_3), utilisé comme pigment. La production de sulfate ferreux est un procédé relativement écologique puisque chaque tonne produite et utilisée réduit la nécessité d'un traitement ultérieur de l'effluent de l'installation de production de TiO_2.

Effets inter-milieux
Le marché pour les solides insolubles provenant de la phase de clarification étant très limité, les solides neutralisés sont généralement mis en décharge. La quantité de déchets terrestres varie entre 180 et 420 kg par tonne de TiO_2 produit. Dans le cas de la calcination du sulfate ferreux en Fe_2O_3 dans une unité en aval, l'émission de SO_2 gazeux est un effet négatif supplémentaire. Toutefois, ce gaz peut être utilisé pour la production d'acide sulfurique sur le site.

Données opérationnelles
Aucune donnée fournie. Voir la section 7.5 « Sulfate ferreux et produits connexes ». Les principaux fabricants de sulfate ferreux heptahydraté de l'UE-15 sont répertoriés au tableau 7.17. La capacité de production combinée de sulfate ferreux heptahydraté de l'UE-15 se monte à plus de 1,1 million de tonnes par an.

Applicabilité
Applicable aux usines de production selon le procédé au sulfate utilisant l'ilménite comme matière première.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
La séparation du sulfate ferreux (par cristallisation) permet d'augmenter la concentration de TiO_2 dans la solution, d'où une plus grande efficacité de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate. Plus l'efficacité du procédé est élevée, plus son incidence sur l'environnement est faible. Par ailleurs, non seulement l'utilisation du sulfate ferreux réduit directement l'incidence sur l'environnement de la production de TiO_2 mais elle permet également de fabriquer des produits dérivés à valeur ajoutée.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Grimsby (Royaume-Uni).
Usine de production de dioxyde de titane de Prerov (République tchèque).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [59, CEFIC-TDMA, 2004], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.4.6 Hydrolyse (précipitation du TiO_2 hydraté)

Description
Après la cristallisation et l'élimination du sulfate de fer heptahydraté, le sulfate de titanyle est hydrolysé en chauffant la solution clarifiée avec de la vapeur à une température de 95 - 110 ºC. Pour atteindre un rendement de TiO_2 de 93 à 96 % et pour obtenir un produit d'hydrolyse ayant une granulométrie optimale à la fin de la combustion ultérieure, des noyaux spéciaux destinés à accélérer la précipitation du titane hydraté sont ajoutés en début d'hydrolyse.

Deux systèmes de nucléation sont employés. Dans le premier, les noyaux sont créés par l'hydrolyse contrôlée du tétrachlorure de titane. Dans le deuxième, les noyaux sont produits en faisant réagir la solution de TiO_2 avec du NaOH et du HCl. Le passage d'un système à l'autre n'est pas sans poser de problèmes, car les caractéristiques de chaque système sont uniques, notamment en matière de contrôle de la répartition de la taille des cristaux. L'hydrolyse contrôlée est l'une des variables clés pour la détermination de la qualité du produit fini, c'est pourquoi l'intégration de modifications destinées à réduire la consommation d'énergie, par exemple, est problématique. L'hydrolyse à faible concentration est l'une des techniques possibles et la concentration utilisée dépend généralement des exigences en matière de qualité du produit fini et de l'homogénéité du minerai de départ.

Avantages pour l'environnement
Hormis la possibilité d'un rendement de TiO_2 élevé de 93 à 96 %, ce qui a une incidence directe sur les performances globales de l'usine, aucune incidence directe sur l'environnement n'a été rapportée.

Effets inter-milieux
Aucune information fournie.

Données opérationnelles
Aucune donnée fournie.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Rendement de TiO_2 élevé et contrôle de la taille et de la forme des cristaux de dioxyde de titane (anatase ou rutile). Seul le procédé au sulfate permet de former facilement les deux formes cristallines du TiO_2 (anatase et rutile).

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Grimsby (Royaume-Uni).
Usine de production de dioxyde de titane de Leverkusen (procédé au sulfate), de Nordenham, d'Uerdingen et de Duisburg (toutes situées en Allemagne).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.4.7 Filtration et lavage

Description
Après l'hydrolyse, la solution contient 20 à 28 % de H_2SO_4 et diverses quantités de sulfates dissous, en fonction de la matière première utilisée. L'oxyde de titane hydraté est séparé de l'acide sulfurique épuisé par filtration. Il existe trois utilisations possibles pour l'acide sulfurique épuisé post-hydrolyse (voir également la section 3.3.4.11) :

- concentration de l'acide épuisé à environ 70 – 80 % de H_2SO_4 et réutilisation de celui-ci pour la digestion du minerai titanifère ;
- neutralisation de l'acide épuisé avec de la chaux pour produire du gypse ;

- utilisation de l'acide épuisé reconcentré pour produire de l'engrais.

Après la séparation de l'acide épuisé, l'oxyde de titane hydraté est lavé avec de l'eau ou un acide faible. Après ce lavage, l'oxyde de titane hydraté contient encore 5 à 10 % de H_2SO_4. Pour obtenir la qualité requise pour les pigments, des composés de métal alcalin et d'autres minéralisateurs sont ajoutés à l'oxyde de titane hydraté avant qu'il soit filtré au moyen d'un filtre à vide et d'un filtre-presse. Ensuite, le gâteau, d'une teneur en TiO_2 de 45 à 50 %, est envoyé au four à sole tournante de la phase de calcination.

L'acide sulfurique dilué filtré est stocké puis recyclé dans le procédé ou déversé avec les eaux usées (voir la section 3.3.4.11). Une quantité maximale d'acide fort non dilué doit être séparée du gâteau de filtration au cours du lavage. Cette phase offre de nombreuses possibilités pour utiliser efficacement différentes qualités d'eau pendant le cycle de lavage. Le système nécessite une séparation très précise de l'acide fort et de l'acide faible. La plupart des filtres à feuille conventionnels permettent un écoulement « quasi continu » de l'acide fort pendant la première étape du lavage, ce qui permet d'atteindre cet objectif. De nombreux autres systèmes de filtration ont été testés et jugés insatisfaisants. Les exigences en matière de taille et de débit dictent généralement le choix du système de filtration.

Avantages pour l'environnement
La conception et l'exploitation correctes de la phase de filtration et de lavage influent directement sur la séparation de l'acide sulfurique fort et faible et, par conséquent, sur le degré de recyclage de l'acide dans le procédé et la quantité d'eaux usées produites par l'usine et déversées dans l'environnement aquatique.

L'incidence sur l'environnement varie selon l'utilisation qui est faite de l'acide sulfurique épuisé post-hydrolyse. Cependant, quelle que soit la technique, le niveau d'utilisation de l'acide épuisé est très important (production de TiO_2, de placoplâtre et d'engrais), ce qui permet de réduire de manière significative la quantité d'acide sulfurique rejeté dans l'environnement.

Effets inter-milieux
Aucune donnée fournie.

Données opérationnelles
Pour plus d'informations sur l'utilisation de l'acide sulfurique épuisé, voir la section 3.3.4.11.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie (voir la section 3.3.4.11).

Motivation de la mise en œuvre
Haut niveau de séparation (puis d'utilisation) de l'acide sulfurique épuisé post-hydrolyse.

Exemples d'installation
Les quinze usines européennes de production de TiO_2 selon le procédé au sulfate à partir d'ilménite, de laitier de titane ou d'un mélange des deux (voir le tableau 3.5).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.4.8 Calcination

Description
Après la filtration et le lavage, l'hydrate est calciné dans un four à sole tournante (calcinateur). Le séchage représente environ les 2/3 du temps de rétention total (7 à 20 heures) de la phase de calcination. À une température d'environ 500 ºC dans le four à sole tournante, le SO_3 gazeux (provenant du H_2SO_4 restant dans le gâteau) est séparé et partiellement décomposé en SO_2 et O_2.

Le produit atteint une température maximale de 800 à 1 100 ºC. En raison de la combustion du pétrole ou du gaz naturel dans le four, les principales émissions gazeuses liées à la combustion dans la phase de calcination sont le SO_2 et le NO_2, ainsi que des poussières. La température du gaz d'extraction doit être maintenue au-dessus de 300 ºC pour éviter la condensation du H_2SO_4 dans le système d'échappement des gaz, avant qu'il soit transféré pour être traité dans un laveur ou un oxydateur catalytique, ou recyclé dans le four à des fins d'économie d'énergie. Lorsque cela est techniquement possible, le maximum de gaz chaud est recyclé sur le site. Il est recommandé d'utiliser des systèmes permettant de minimiser la consommation d'énergie sans nuire à la qualité. Parmi ces systèmes, on compte les filtres sous pression montés sur l'alimentation (pour augmenter la teneur en TiO_2 du gâteau) et le recyclage du gaz chaud dans les fours (pour économiser l'énergie). Pour plus d'informations sur l'unité de traitement des gaz résiduaires, voir la section 3.3.4.10.2.

Il est à noter que la calcination est une opération élémentaire uniquement caractéristique du procédé au sulfate et que la phase de calcination n'existe pas dans le procédé au chlore (la phase d'oxydation a une fonction similaire).

Avantages pour l'environnement
Le recyclage du gaz chaud sur le site pour économiser l'énergie est le seul avantage pour l'environnement de la phase de calcination. Cette phase est entièrement intégrée à l'unité de traitement des gaz résiduaires.

Effets inter-milieux
Aucune donnée fournie.

Données opérationnelles
Voir les sections 3.3.3.3.5 et 3.3.3.6.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate.

Considérations économiques
Aucune donnée économique fournie pour la phase de calcination. Pour les données économiques relatives au traitement des gaz résiduaires, voir la section 3.3.4.10.2.

Motivation de la mise en œuvre
Qualité des pigments de dioxyde de titane (anatase ou rutile).

Exemples d'installation
Les quinze usines européennes de production de TiO_2 selon le procédé au sulfate à partir d'ilménite, de laitier de titane ou d'un mélange des deux (voir le tableau 3.5).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.4.9 Finissage

Description
Les opérations de finissage sont, en principe, les mêmes dans le procédé au chlore et au sulfate. Le mâchefer de TiO_2 obtenu à la phase de calcination est refroidi par air, puis broyé. Le gaz résiduaire contenant de fines particules de TiO_2 est filtré au moyen de filtres en tissu, puis rejeté dans l'atmosphère. S'ensuit un traitement complémentaire (finissage) qui consiste en l'ajout d'adjuvants et d'eau, et rejette des sulfates et des solides en suspension dans l'eau.

Dans la phase de finissage, la technique opérationnelle consiste à entretenir l'installation de sorte à minimiser les fuites de TiO_2 dans l'air et dans l'eau. En raison des propriétés intrinsèques des pigments de TiO_2, cette zone peut facilement se recouvrir d'une matière blanche brillante. L'installation doit impérativement être gérée de sorte à éviter qu'un tel phénomène se produise. Le contrôle des déversements accidentels et la minimisation des émissions de poussières sont

fondamentaux. Ceci est un point clé pour la consommation d'énergie et d'eau, c'est pourquoi les mesures appropriées doivent être prises et les objectifs en matière de consommation fixés de façon adéquate. Le broyage à jet fluide est essentiel pour assurer une efficacité maximale de la consommation de pigments dans les applications en aval. La minimisation des poussières et des émissions de particules de TiO_2 dans l'effluent liquide est un objectif nécessaire mais, étant donné que tous les équipements sont similaires à cet égard, ce sont la gestion et les régimes de maintenance qui sont ici d'une importance capitale.

L'enrobage est nécessaire pour maximiser l'efficacité et la durée de vie des applications des pigments de dioxyde de titane en aval. L'utilisation de filtres sous pression préalablement au séchage peut être envisagée dans certaines conditions, bien que les usines modernes aient généralement opté pour des séchoirs par pulvérisation, ceux-ci permettant d'obtenir une texture optimale pour l'alimentation de la micronisation. Les filtres sous pression peuvent être suivis de séchoirs à lit fluidisé. Il est à noter que le conditionnement en vrac ou en semi-vrac est la meilleure solution pour minimiser l'utilisation de matériaux d'emballage. Il est recommandé de recourir à ce type de conditionnement toutefois, seuls les grandes entreprises disposent des installations pour manipuler de tels conteneurs.

Avantages pour l'environnement
Toutes les opérations de finissage au cours desquelles des matières sèches sont manipulées doivent être équipées de systèmes de dépoussiérage et les poussières de TiO_2 doivent être recyclées dans le procédé.

Effets inter-milieux
Aucune donnée fournie.

Données opérationnelles
Les émissions atmosphériques de poussières varient entre 0,002 et 0,390 kg/t de TiO_2. L'Allemagne rapporte des niveaux d'émission de poussières compris entre 0,002 et 0,12 kg/t de TiO_2, et une quantité de solides en suspension dans les eaux usées comprise entre 0,09 et 41 kg/t de TiO_2. L'Allemagne rapporte des niveaux de sulfate dans les eaux usées de l'ordre de 80 à 110 kg/t de TiO_2.

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate ou au chlore.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Qualité des divers types de pigment de TiO_2 requise par les utilisateurs finals.

Exemples d'installation
Les 20 usines européennes de production de TiO_2, c'es-à-dire les cinq usines de production selon le procédé au chlore et les quinze usines de production selon le procédé au sulfate (voir le tableau 3.5).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989].

3.3.4.10 Systèmes de réduction des émissions gazeuses du procédé au sulfate

La présente section traite des systèmes de réduction des émissions gazeuses produites par les deux principales phases du procédé au sulfate, à savoir la digestion (voir la section 3.3.4.10.1 ci-dessous) et la calcination (voir la section 3.3.4.10.2 ci-dessous). Les poussières émises lors de la préparation des matières premières et des opérations de finissage sont traitées aux sections 3.3.4.2 et 3.3.4.9, respectivement.

3.3.4.10.1 Traitement des gaz résiduaires de la digestion

Description

En raison de la nature particulière de ces systèmes, la gestion doit se concentrer sur la constance de l'optimisation de l'efficacité. Ceci peut se révéler problématique, car le système de lavage doit faire face à des débits très variables. L'industrie utilise des laveurs conçus sur mesure destinés à fonctionner pour une marge de réglage très large. Les systèmes modernes sont conçus de sorte à économiser l'eau et l'énergie. Il n'y a pas de différences significatives entre les systèmes suivants (selon la situation locale), étant donné que dans certains sites, le système de traitement des effluents gazeux de la phase de digestion du minerai est relié à celui de la phase de calcination (voir la section 3.3.4.10.2).

Tout d'abord, les gaz résiduaires sont lavés avec les eaux usées recyclées (ce système ne s'applique que si la matière première est l'ilménite). L'eau de lavage résultante doit être traitée de façon appropriée.

Ensuite, les gaz résiduaires sont refroidis puis lavés avec une solution de soude caustique. La solution résultante contient du Na_2SO_4, du $NaHSO_3$ et du Na_2S, et est décomposée avec de l'acide sulfurique pour produire du SO_2 et du S, acheminés ensuite vers l'installation de production d'acide. La petite quantité résultante de solution de Na_2SO_4 est rejetée. Ce système ne s'applique que lorsqu'il est possible d'utiliser le SO_2 et le S comme matière première pour d'autres procédés du site.

Ensuite, les gaz résiduaires sont refroidis puis lavés avec une solution de soude caustique. La solution de soude caustique lavée, après oxydation du $NaHSO_3$, est déversée dans le système d'assainissement pour rejoindre la station d'épuration du site.

Enfin, les gaz résiduaires sont refroidis avant de traverser un précipitateur électrostatique pour éliminer les aérosols de SO_3, puis le SO_2 est éliminé par oxydation avec du H_2O_2 aqueux pour produire de l'acide sulfurique, lequel est recyclé. Enfin, le H_2S est éliminé par absorption dans une suspension aqueuse de ZnO, utilisée comme matière première pour la production de pigments zingués sur le même site. Ce système, qui ne produit pas de déchets, est breveté et viable uniquement si une usine de produits chimiques à base de zinc est implantée à proximité de l'usine de production de TiO_2.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de SO_2 et de H_2S du procédé au sulfate.

Effets inter-milieux

Aucune donnée fournie. Intégration possible à l'installation de production d'acide sulfurique connexe.

Données opérationnelles

Les émissions atmosphériques de SO_2 varient entre 0,00 (ilménite) et 1,91 kg/t de TiO_2 (laitier de titane) [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Le niveau maximal d'émission de SO_2 rapporté par l'Allemagne est de 0,119 kg/t de TiO_2 [42, UBA-Allemagne, 2001]. Les émissions atmosphériques de H_2S sont comprises entre 0,000 et 0,010 kg/t de TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Les performances et les coûts du traitement des émissions gazeuses de la digestion sont donnés au tableau 3.52 ci-dessous.

Digestion	Laitier	Ilménite	Digestion	Laitier	Ilménite
kg/t			Site	Calais Scarlino Le Havre	Grimsby Huelva Pori Leverkusen Nordenham Fredrikstad Thann Prerov
SO_2	1	0,2			
H_2S	0,01	0			
Coûts : EUR/t					
Coût d'investissement +/- 30 %	85	75			
Traitement	10	5			

Remarque : aucune donnée disponible pour les sites utilisant un mélange de laitier et d'ilménite.			

Tableau 3.52 : performances/coûts du traitement des émissions gazeuses de la phase de digestion du procédé au sulfate
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate.

Considérations économiques
Voir le tableau 3.52 ci-dessus.

Motivation de la mise en œuvre
Minimisation de l'incidence de la production de TiO_2 sur l'environnement.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Grimsby (Royaume-Uni).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.4.10.2 Traitement des effluents gazeux de la calcination

Description
Les techniques suivantes utilisées pour le traitement des effluents gazeux sont maintenant considérées comme standard dans l'industrie :

- élimination des poussières par lavage, puis recyclage de celles-ci ;
- élimination du SO_3 au moyen de précipitateurs électrostatiques ;
- oxydation catalytique du SO_2contenu dans l'effluent gazeux en SO_3, puis absorption pour former de l'acide sulfurique, lequel est recyclé.

Ce point a des répercussions d'ordre économique. L'équipement standard de l'oxydation catalytique du SO_2 est à base de modules dont le nombre dépend de plusieurs facteurs : l'espace disponible, les coûts, les ressources disponibles et l'objectif en matière de concentration de SO_2 fixée par la législation. C'est pourquoi la procédure opérationnelle consiste à réduire autant que possible les risques de contamination du catalyseur en le protégeant de la poussière. Par ailleurs, un programme de maintenance et de surveillance, selon lequel le catalyseur sera remplacé, doit être adopté. Les sites disposant de systèmes alternatifs de traitement des gaz résiduaires sont organisés de sorte à les traiter à chaque instant.

Il existe d'autres solutions mais elles sont spécifiques à certaines conditions locales. Par exemple, l'absorption directe de SO_2 dans une installation de production d'acide sulfurique peut être réalisée mais uniquement à condition que la distance entre l'installation de production d'acide sulfurique et celle de production de TiO_2 soit très courte. Un système d'élimination du SO_2 fonctionnant avec de l'eau est utilisé par une entreprise ; les performances rapportées sont semblables à celles du système catalytique. En Allemagne, un système de traitement des gaz résiduaires des calcinateurs est utilisé. Ce système se compose d'adsorbeurs/réacteurs à lit fixe à charbon actif dont le but est de maintenir des niveaux d'émission en dessous de 0,5 g de SO_2/m^3 [42, UBA-Allemagne, 2001].

Avantages pour l'environnement
Réduction des émissions de brumes acides, de poussières, de SO_2 et de NO_2 du procédé au sulfate.

Effets inter-milieux
Aucune donnée fournie.

Données opérationnelles

Les performances et les coûts du traitement des émissions gazeuses de la calcination sont donnés au tableau 3.53.

Calcination	Catalyseur standard	Catalyseur haute efficacité	Lavage	Calcination	Catalyseur standard	Catalyseur haute efficacité	Lavage
Charge catalytique*							
m^3/t par heure d'alimentation en TiO_2	30 – 50	70 – 90		Site	Calais Scarlino Grimsby Huelva Prerov Pori	Duisburg	Leverkusen Nordenham Fredrikstad
kg/t							
SO_2	8	2	1				
Brumes acides	0,8	0,2	0,2				
Poussières	0,4	0,004	0,001				
Coûts (EUR/t)**							
Coût d'investissement +/- 30 %	70	140	170				
Traitement	5	10	9				
***Définition de la charge catalytique** Volume de catalyseur (V) Alimentation en TiO_2 : t/h (T) m^3/t par heure d'alimentation en TiO_2 (V/T) ****Définition des coûts** Coûts d'investissement pour une nouvelle unité (C) Production annuelle (P) Investissement (C/P)							

Tableau 3.53 : performances/coûts du traitement des émissions gazeuses de la phase de calcination du procédé au sulfate
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Les niveaux d'émission de brumes acides, de poussières, de SO_2 et de NO_2 de la calcination sont donnés à la section 3.3.3.3.5. Les émissions atmosphériques de poussières varient entre 0,00 et 0,65 kg/t de TiO_2.[20, CEFIC-TDMA, 2004]. Les émissions atmosphériques de SO_2 sont comprises entre 0,01 et 12,10 kg/t de TiO_2 (en raison de niveaux d'émission élevés dans une usine en 1999), la moyenne étant de 3,5 kg/t de TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004]. En Allemagne, les émissions de SO_2 rapportées sont de l'ordre de 1 kg/t de TiO_2 [42, UBA-Allemagne, 2001]. Les émissions de SO_2 rapportées par Grimsby Works pour 2002 sont de l'ordre de 4,7 kg/t de TiO_2 (voir le tableau 3.50). Les émissions atmosphériques de NO_2 sont comprises entre 0,04 et 1,20 kg/t de TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate.

Considérations économiques
Voir le tableau 3.53 ci-dessus.

Motivation de la mise en œuvre
Minimisation de l'incidence de la production de TiO_2 sur l'environnement.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Grimsby (Royaume-Uni).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [46, CEFIC-TDMA, 2001], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.4.11 Systèmes de réduction des émissions aqueuses du procédé au sulfate

Le procédé au sulfate nécessite 2,4 à 3,5 tonnes de H_2SO_4 concentré par tonne de TiO_2 produit, en fonction de la matière première utilisée. L'acide sulfurique est rejeté du procédé sous forme de sulfate, plus précisément de sulfate ferreux (voir les sections 3.3.4.5 et 7.5), ou comme acide sulfurique libre sous forme d'acide épuisé post-hydrolyse. Le volume total d'acide épuisé représente environ 6 à 9 tonnes par tonne de TiO_2 produit. C'est pourquoi le traitement de l'acide épuisé est l'un des points les plus importants relatif à l'incidence sur l'environnement de la production de TiO_2 selon le procédé au sulfate [21, Conseil de l'Union européenne, 1992].

Il est à noter que la charge de sulfate (SO_4) de l'eau est une variable clé dont le contrôle est prescrit par la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992]. Cette directive fixe le niveau d'émission maximal autorisé à 800 kg de sulfate total par tonne de TiO_2 produit (correspondant aux ions SO_4 contenus dans l'acide sulfurique libre et dans les sulfates métalliques).

Comme indiqué à la section 3.3.4.7, il y a trois utilisations possibles pour l'acide sulfurique épuisé post-hydrolyse :

- concentration de l'acide épuisé à environ. 70 – 80 % de H_2SO_4 et réutilisation de celui-ci pour la digestion du minerai titanifère ;
- neutralisation de l'acide épuisé avec de la chaux pour produire du gypse ;
- utilisation de l'acide épuisé reconcentré pour produire de l'engrais.

Bien que dans la première et la dernière solution ci-dessus l'utilisation finale de l'acide sulfurique récupéré diffère (production de TiO_2 ou d'engrais), dans ces deux solutions, le système de réduction des émissions se base sur la reconcentration de l'acide sulfurique épuisé post-hydrolyse. C'est pourquoi seules les deux solutions suivantes sont discutées ci-après :

- recyclage de l'acide ;
- neutralisation de l'acide.

Les trois utilisations possibles sont également illustrées aux figures 3.4, 3.5 et 3.6, respectivement.

La séparation des sulfates de l'acide épuisé post-hydrolyse et la décomposition thermique qui s'ensuit des sulfates en Fe_2O_3, puis en SO_2 utilisé pour la production de H_2SO_4, sont décrites aux sections 3.3.4.5 et 7.5.

La technique opérationnelle de recyclage de l'acide implique, en principe, d'exploiter l'installation de telle sorte à traiter la totalité de l'acide fort produit afin de respecter les exigences légales. La qualité et le taux d'acide produit doivent être adaptés pour entretenir la production de l'installation de production de TiO_2. Si les sels de filtration sont calcinés, des contraintes similaires s'appliquent à la vitesse d'alimentation et à la production de SO_2 devant alimenter l'installation de production d'acide sulfurique. De plus, la qualité des cendres produites doit être satisfaisante pour leur utilisation en aval, que ce soit comme coproduit ou pour être évacuées. De la même manière, la neutralisation doit être réglée pour atteindre les mêmes objectifs, le débit de l'usine et la qualité des coproduits étant des variables clés.

Le problème de la qualité des coproduits a une incidence réelle sur l'exploitabilité de l'usine, car l'obtention et la conservation de cette qualité nécessite l'optimisation de la conception et de l'exploitation de l'usine. Dans le cas du gypse, en particulier lorsque ce coproduit est utilisé dans la fabrication de placoplâtre, il est nécessaire de réaliser de grands travaux de développement pour en optimiser les propriétés (gypse principalement sous forme de cristaux) et pour permettre une production de placoplâtre efficace. Ceci se répercute bien souvent sur l'exploitation de l'usine mère de production de dioxyde de titane. Il est essentiel d'éviter de se retrouver dans la situation où ces contraintes sur les deux installations de production rentrent en conflit.

Bien que la mise en décharge soit généralement considérée comme une solution à éviter, le titanogypse est un matériau pratiquement idéal pour la mise en décharge. Parfois, les conditions locales requièrent la régénération de carrières, etc. avec une matière « inerte » comme le titanogypse qui ne présente pas les inconvénients de la plupart des autres types de déchets [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Le recyclage et la neutralisation de l'acide sont les méthodes à envisager pour le traitement des effluents liquides de l'industrie du dioxyde de titane. Le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes dépend des facteurs répertoriés au tableau 3.54 :

Méthode de traitement	Recyclage de l'acide	Neutralisation
Coût d'investissement	Élevé	Faible
Frais d'exploitation	+15 %	+15 %
Consommation d'énergie supplémentaire	+13,8 GJ/tonne de TiO_2	+2,3 GJ/tonne de TiO_2
Possibilité de développer une stratégie locale efficace pour les coproduits	Utile mais non essentielle	Essentielle
Approvisionnement en minerai		Stable et constante pour maintenir la qualité des coproduits
Évacuation des déchets	Installations locales utiles	Installations locales essentielles
Agents de neutralisation		Approvisionnement local nécessaire pour garantir des coûts faibles

Tableau 3.54 : méthodes de traitement des effluents liquides, procédé au sulfate [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Le tableau 3.54 montre que le choix du traitement constitue une stratégie à long terme fortement influencée par les conditions locales (infrastructures commerciales, juridiques et industrielles, accessibilité des matières premières, etc.).

Il faut ajouter que dans les différents pays de l'Union européenne (par exemple le Royaume-Uni et l'Italie), l'utilisation de gypse rouge dans l'agriculture a été autorisée par les autorités. Dans d'autres pays, notamment en Allemagne, l'utilisation du gypse rouge dans l'agriculture est interdite. Des techniques différentes ont donc été développées en fonction des différentes législations nationales en vigueur dans l'UE-25 [85, BEPRIP, 2004-2005]. Voir également la section 3.3.4.11.2 ci-dessous.

Le choix entre le recyclage et la neutralisation de l'acide résiduaire et le choix de la méthode à employer une fois le type de traitement choisi dépend des conditions locales, notamment de la disponibilité des produits secondaires (craie, chaux) et des conditions du marché pour les coproduits.

Les données relatives aux méthodes utilisées pour le traitement de l'acide, illustrant les coûts et les performances du traitement de l'acide fort et faible, sont présentées au tableau 3.55.

	Acide fort + faible			
	Recyclage de l'acide + calcination	**Recyclage de l'acide + neutralisation**	**Neutralisation à pH 7******	**Neutralisation à pH 9**
Émissions aqueuses (kg/tonne)				
Sulfate total sous forme de SO_4	500◊	400	400	300
Fe	8◊	3	3	0,1
Déchets terrestres (kg/tonne)				
Cendres	0 – 500*			
Sels de filtration neutralisés		0 – 1 300		
Gypse rouge		0 – 1 200*	2 000 – 6 000**	3 000 – 7 000**
Coûts : EUR/t				
Remplacement des investissements				
Coût +/- 30 %	1 800	1 200	700	800

Traitement	150	150***	150***	170***
Site	Calais Duisburg Nordenham Leverkusen Uerdingen	Huelva Pori	Grimsby Le Havre	Scarlino Prerov Fredrikstad Thann
* La quantité varie en fonction de la possibilité de les réutiliser comme coproduit. ** La quantité de gypse rouge produit varie en fonction de la production de gypse blanc, vendu comme coproduit, et de la possibilité d'utiliser le gypse rouge pour la régénération du paysage. *** Ces coûts sont étroitement liés à la quantité de gypse rouge à mettre en décharge et aux coûts de transport du site de production à la zone de décharge. **** pH du réacteur final ◊ Pour atteindre des valeurs inférieures à celles présentées ici pour le fer et le sulfate, de grandes quantités d'énergie sont nécessaires afin d'évaporer l'acide faible et une unité de neutralisation peut être requise.				

Tableau 3.55 : coûts et performances du traitement de l'acide résiduaire fort et faible [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Les deux principales techniques employées dans l'industrie européenne du dioxyde de titane, présentées ci-dessous à la section 3.3.4.11.1 (recyclage de l'acide résiduaire) et à la section 3.3.4.11.2 (neutralisation de l'acide résiduaire), s'appliquent aux quinze usines de TiO_2 selon le procédé au sulfate de l'UE-25. Aucune information n'est disponible sur le traitement de l'acide épuisé employé dans l'usine de dioxyde de titane de Celje (Slovénie).

3.3.4.11.1 Recyclage de l'acide résiduaire

Description
Voir la description générale à la section 3.3.4.11 ci-dessus.

Une des méthodes disponibles pour le traitement de l'acide résiduaire fort consiste à optimiser la réutilisation de l'acide résiduaire concentré dans la phase de digestion et/ou à vendre le surplus comme coproduit. Une des méthodes disponibles pour le traitement de l'acide résiduaire faible consiste à optimiser sa réutilisation dans le procédé ou à le neutraliser.

Dans ce domaine, il convient de préciser le point suivant sur les risques liés aux techniques de transfert entre différents sites : la qualité des pigments de TiO_2 est un point fondamental et chaque installation a été construite et développée en vue de satisfaire aux exigences en matière de qualité et de rivaliser avec la qualité des pigments produits dans d'autres sites par différentes technologies. Chaque amélioration de la plupart des aspects environnementaux se répercute sur la qualité des pigments (par exemple, l'utilisation d'acide résiduaire recyclé concentré a pour effet d'augmenter la quantité d'éléments qui pénètrent dans la phase de digestion, ce qui doit être compensé par l'amélioration des étapes de lavage) et nécessite un investissement relativement conséquent.

C'est pourquoi chaque amélioration des performances environnementales doit être réalisée sur mesure pour un seul site en collaboration étroite avec le fournisseur de la nouvelle technique, l'utilisation de cette technique dans un autre site sans autres adaptations ne permettant pas nécessairement d'obtenir les mêmes réussites.

Avantages pour l'environnement
Le volume total d'acide épuisé varie entre 6 et 9 tonnes environ par tonne de TiO_2 produit. C'est pourquoi la régénération, la concentration et le recyclage ont une incidence positive directe sur l'environnement. Lorsque l'acide est recyclé dans la phase de digestion, la consommation d'acide sulfurique frais pour la production de pigments de TiO_2 s'en trouve également réduite. En même temps, la neutralisation de l'acide avec de la chaux est évitée, laquelle, dans certains conditions défavorables, peut générer de grandes quantités de gypse rouge.

Effets inter-milieux
La concentration de l'acide sulfurique épuisé (d'environ 20 % à environ 70 – 80 %) consomme une grande quantité d'énergie (voir le tableau 3.54 ci-dessous). Plus la quantité d'énergie

supplémentaire consommée est importante, plus les émissions de CO_2, de SO_2, de NO_X et de poussières dues à la production de cette énergie sont élevées.

Données opérationnelles
Les données sur les émissions aqueuses du recyclage et de la neutralisation de l'acide sont présentées au tableau 3.47. Voir également les sections 3.3.4.5 et 3.3.4.7, et les tableaux 3.54 et 3.55 ci-dessus.

Les données les plus représentatives de cette technique proviennent des fabricants allemands de TiO_2, étant donné qu'ils recyclent tous l'acide résiduaire. D'après les données allemandes, les moyennes annuelles des charges spécifiques des eaux usées de la filtration et du lavage sont les suivantes :

- SO_4 30 – 300 kg/t moyenne 122 kg/t
- Fe 0,25 – 5 kg/t moyenne 2 kg/t
- Cd 0,001 – 3 g/t moyenne 0,001023 g/t
- Hg 0,00032 – 1 g/t moyenne 0,000339 g/t
- Autres métaux 0 – 1 kg/t moyenne 1 kg/t (valeur maximale)
- Solides en suspension 1 – 5 kg/t moyenne 3 kg/t

D'après les données des usines allemandes, les charges spécifiques de certains métaux lourds de la catégorie « Autres métaux » sont : Cr : <50 g/t ; Pb : <30 g/t ; Cu : <20 g/t ; Ni : <15 g/t de TiO_2 produit.

Le contrôle officiel d'une usine allemande donne les charges spécifiques de métaux lourds suivantes pour 2004 (moyenne annuelle) : Cr 36 g/t, Pb 3 g/t, Cu <8 g/t, Ni <2 g/t, Cd <0,7 g/t, Hg <0,07 g/t de TiO_2 produit.

Par ailleurs, la charge de sulfate des eaux usées des opérations de finissage est de :

- SO_4 80 – 110 kg/t moyenne 95 kg/t

Applicabilité
En principe, applicable à toutes les usines de production de TiO_2 selon le procédé au sulfate (voir les explications données à la section 3.3.4.11).

Le recyclage et la neutralisation de l'acide résiduaire sont, en principe, des solutions qui s'excluent mutuellement (voir section 3.3.4.11.2).

Considérations économiques
Voir les tableaux 3.54 et 3.55 ci-dessus.

Motivation de la mise en œuvre
Protection de l'environnement.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Leverkusen (procédé au sulfate), de Nordenham, d'Uerdingen et de Duisburg (toutes situées en Allemagne).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [21, Conseil de l'UE, 1992], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.4.11.2 Neutralisation de l'acide résiduaire

Description
Voir la description générale à la section 3.3.4.11 ci-dessus.

Une méthode appliquée pour le traitement de l'acide résiduaire fort consiste à utiliser de la chaux et/ou du calcaire comme agent de neutralisation et à vendre les gypses rouge et blanc comme

coproduits ou à mettre en décharge le gypse rouge. Afin de réduire le volume de gypse rouge mis en décharge, des solutions alternatives existent dans l'industrie du ciment et les activités de recouvrement et d'aménagement paysager. Un seul site utilise de l'ammoniac comme agent de neutralisation. Les hydroxydes métalliques précipités sont mis en décharge ou vendus comme coproduit. Le sulfate d'ammonium est vendu comme coproduit. Une méthode appliquée pour le traitement de l'acide faible consiste à optimiser sa réutilisation dans le procédé ou à le neutraliser à l'aide d'agents de neutralisation couramment disponibles.

Avantages pour l'environnement

Le volume total d'acide épuisé varie entre 6 et 9 tonnes environ par tonne de TiO_2 produit. C'est pourquoi la neutralisation de l'acide a une incidence positive directe sur l'environnement.

La neutralisation de l'acide avec de la chaux, qui génère de grandes quantités de gypse solide, peut s'avérer également bénéfique pour l'environnement si cette méthode est adoptée comme stratégie à long terme visant à maximiser l'utilisation du gypse comme produit fini commercialisable, comme le placoplâtre (gypse blanc) et les conditionneurs de sol (gypse rouge). Dans le cas de la neutralisation de l'acide épuisé avec de l'ammoniac, le produit fini commercialisable est l'engrais au sulfate d'ammonium.

Effets inter-milieux

De grandes quantités d'agent de neutralisation (craie, chaux) sont nécessaires pour produire le gypse blanc et le gypse rouge. En particulier, il peut être nécessaire de mettre en décharge de grandes quantités de gypse rouge si leur utilisation comme conditionneur de sol dépasse la demande locale.

De plus, une certaine quantité d'énergie est nécessaire (voir le tableau 3.54) pour la production et la manipulation du gypse rouge et du gypse blanc. Toutefois, cette quantité reste inférieure à celle nécessaire à la concentration et au recyclage de l'acide. Dans le cas de la neutralisation de l'acide épuisé avec de l'ammoniac pour produire du sulfate d'ammonium, il est nécessaire de s'assurer de l'existence d'une demande du marché pour cet engrais sulfato-azoté.

Un autre effet inter-milieux, uniquement dans le cas où de la craie est utilisée pour la neutralisation de l'acide, est le rejet de CO_2 dans l'atmosphère.

Données opérationnelles

Voir les tableaux 3.54 et 3.55. Voir également les sections 3.3.4.5 et 3.3.4.7.

Les données relatives aux émissions aqueuses, pour le recyclage ou la neutralisation de l'acide, sont présentées au tableau 3.47. Les données suivantes sont les charges spécifiques des eaux usées de la filtration et du lavage :

• SO_4	30 – 730 kg/t	moyenne	274 kg/t
• Fe	0 – 158 kg/t	moyenne	18 kg/t
• Cd	0,001 – 3,2 g/t	moyenne	0,799 g/t
• Hg	0 – 2,2 g/t	moyenne	0,31 g/t
• Autres métaux	0,001 – 17 kg/t	moyenne	3 kg/t
• Solides en suspension	0,09 – 41 kg/t	moyenne	12 kg/t

D'autres données représentatives de cette technique, uniquement pour la neutralisation de l'acide, sont données à la section 3.3.3.6 (Performances environnementales : Grimsby Works 2002). Le niveau de sulfate total en 2002 qui y est rapporté est de 591 kg/t de TiO_2 produit.

La neutralisation de l'acide résiduaire produit inévitablement des déchets solides, plus précisément du gypse blanc et du gypse rouge. Toutefois, avec une stratégie à long terme correctement élaborée se concentrant sur l'utilisation du gypse blanc comme coproduit pour la fabrication de placoplâtre, lequel est ensuite utilisé directement, les quantités mises en décharge sont nulles (voir le tableau 3.49).

Comme le montre le tableau 3.49, le tonnage de gypse rouge mis en décharge en 1999 est compris entre 1 113 et 6 918 kg/t de TiO_2 produit. Les données de la section 3.3.3.6 (Performances

environnementales : Grimsby Works 2002) indiquent que de grands progrès sont encore possibles en ce qui concerne l'utilisation du gypse rouge. C'est pourquoi, dans certains endroits où la demande en gypse rouge est forte (conditionneurs de sol mélangés à des engrais organiques, matières inertes utilisées dans les activités de recouvrement et d'aménagement paysager des carrières, des décharges et des sites pollués, et coproduit utilisé dans l'industrie du ciment), le tonnage de gypse rouge mis en décharge peut être considérablement réduit, voire éliminé. Voir également la section 3.3.4.11 ci-dessus.

Applicabilité
En principe, applicable à toutes les usines de production de TiO_2 selon le procédé au sulfate (voir les explications données à la section 3.3.4.11). La neutralisation et le recyclage de l'acide résiduaire sont, en principe, des solutions qui s'excluent mutuellement (voir la section 3.3.4.11.1).

Considérations économiques
Voir les données présentées aux tableaux 3.54 et 3.55.

Motivation de la mise en œuvre
Protection de l'environnement.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Grimsby (Royaume-Uni).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [21, Conseil de l'UE, 1992], [85, BEPRIP, 2004-2005].

3.3.4.12 Coproduits destinés à la commercialisation ou à la réutilisation

Description
Le sulfate ferreux, le sulfate ferrique, l'oxyde de fer et autres produits liés au sulfate ferreux (voir la section 7.5), ainsi que le gypse blanc, le gypse rouge et l'acide sulfurique concentré, sont tous des coproduits potentiels de la fabrication du dioxyde de titane selon le procédé au sulfate. Leur production dépend principalement des marchés locaux.

L'objectif de l'optimisation de la conversion des déchets potentiels en coproduits pour satisfaire à la demande locale, généralement associé à la sélection et au développement d'un nouveau site pour permettre l'utilisation maximale de ces coproduits, est une stratégie à long terme éprouvée appliquée dans toute l'industrie européenne du dioxyde de titane. Quel que soit le système de récupération utilisé, la hiérarchie suivante s'applique :

- évitement de production de déchets avec préservation des ressources ;
- réduction de la production de déchets ;
- réutilisation des déchets (de préférence dans le procédé ou, si cela s'avère impossible, en dehors de celui-ci) ;
- évacuation des déchets.

Avantages pour l'environnement
Minimisation des déchets qui seraient autrement rejetés dans l'environnement (voir les données présentées aux tableaux 3.49 et 3.50).

Effets inter-milieux
Le marché local est souvent limité. Parallèlement, le transport sur de longues distances de coproduits à faible coût est contre-productif.

Données opérationnelles
Aucune autre donnée fournie en dehors de celles incluses dans les sections précédentes. Voir en particulier les données de la section 7.5 « Sulfate ferreux et produits connexes » et les informations relatives au gypse blanc aux sections 3.3.3.5.2, 3.3.3.6 et 3.3.4.11.2 et à la figure 3.6.

Applicabilité

En principe, applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction de l'incidence sur l'environnement, entre autre, conformément aux dispositions de la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992].

Exemples d'installation
La stratégie qui vise à fabriquer des coproduits afin de les vendre ou de les réutiliser est, à des degrés divers, caractéristiques des quinze usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate de l'UE-25 (voir le tableau 3.5).

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [59, CEFIC-TDMA, 2004].

3.3.4.13 Consommation d'énergie

Description
Généralement, la conception, l'exploitation et la gestion de l'installation sont prises en compte lors de la détermination des techniques de minimisation de la consommation d'énergie. En particulier, pour les nouvelles installations, la fourniture d'électricité au moyen d'une centrale à production combinée haute efficacité est incluse [86, Conseil de l'UE, 2004].

Le recyclage de l'acide consomme approximativement 11,5 GJ/tonne de TiO_2 de plus que la neutralisation. Toutefois, il ne s'agit-là que d'un des multiples facteurs dont il faut tenir compte dans le choix du mode de traitement des effluents.

Une technique à envisager pour améliorer l'efficacité énergétique consiste à utiliser des filtres sous pression pour l'alimentation des fours. Le recyclage partiel des gaz résiduaires dans la phase de calcination est employé dans l'industrie du dioxyde de titane pour économiser l'énergie. Pour pouvoir utiliser l'énergie des gaz résiduaires, les poussières doivent être éliminées au moyen de systèmes appropriés, par exemple des précipitateurs électrostatiques à haute température.

L'utilisation de laitier ou d'un mélange de laitier et d'ilménite permet d'éviter d'avoir à concentrer la liqueur en amont de la précipitation. Pour des raisons de qualité des produits, cela n'est souvent pas possible avec de l'ilménite pur, car les conditions de l'hydrolyse sont trop agressives pour maintenir l'homogénéité de la granulométrie des flocs dans le précipité. La chaleur résiduaire provenant de la condensation de la vapeur est utilisée dans le procédé.

Comme mentionné précédemment, le recyclage de l'acide augmente la quantité d'énergie consommée par le site d'environ 30 %.

Avantages pour l'environnement
L'efficacité énergétique constitue également une mesure indirecte de l'incidence de la production de TiO_2 sur l'environnement. Plus la quantité d'énergie utilisée pour la production de TiO_2 est faible, plus celle utilisée dans les fuels primaires est faible et, par conséquent, plus les émissions de CO_2, de SO_X et de NO_X dans l'atmosphère liées à la production de l'énergie utilisée dans le procédé sont faibles.

Effets inter-milieux
Aucune donnée fournie.

Données opérationnelles
La consommation d'énergie des usines de production de TiO_2 selon le procédé au sulfate (comprise comme étant la consommation d'énergie totale par site) varie entre 23,7 et 45,3 GJ/t de TiO_2 produit (voir le tableau 3.39 [20, CEFIC-TDMA, 2004]). Les valeurs minimales et

maximales de tous les sites de production allemands sont comprises entre 32,7 et 40,9 GJ/t de TiO_2 produit [42, UBA-Allemagne, 2001].

Il est également à noter que la consommation d'énergie est comprise entre 10,2 et 18,0 GJ/t de TiO_2, pour le recyclage de l'acide, et entre 0,2 et 6,5 GJ/t de TiO_2 pour la neutralisation de l'acide ; la différence entre les valeurs moyennes est de 13,8 – 2,3 = 11,5 GJ/t de TiO_2 produit (voir la section 3.3.3.2.1).

Applicabilité
Applicable à toutes les usines de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate.

Considérations économiques
Aucune donnée fournie. Voir l'ECV à la section 3.4.5.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction de l'incidence de la production de TiO_2 sur l'environnement et des coûts de fabrication de cette production.

Exemples d'installation
Usine de production de dioxyde de titane de Grimsby (Royaume-Uni) ainsi que les quatorze autres usines européennes de production de TiO_2 selon le procédé au sulfate.

Références
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001], [26, BEPRIP, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005], [86, Conseil de l'UE, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [24, Tioxide Group Ltd, 1995], [73, G.V. Ellis, 1979].

3.4 Comparaison entre le procédé au chlore et le procédé au sulfate

3.4.1 Introduction

Depuis que le procédé au chlore est devenu une méthode de production du dioxyde de titane viable, il a souvent été comparé au procédé au sulfate, notamment d'un point de vue environnemental. Depuis le début, les deux procédés, et surtout le procédé au sulfate, ont subi des transformations et des améliorations radicales. À l'origine de ces modifications se trouvent les dispositions de la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane [21, Conseil de l'UE, 1992]. Plus important encore, le processus de modification n'a cessé de continuer grâce à plusieurs facteurs, dont :

- la disponibilité des matières premières ;
- l'introduction de systèmes de management environnemental certifiés comme les normes ISO 14001 et EMAS qui intègrent l'engagement à améliorer en permanence les performances environnementales.

L'objectif de la présente section est de comparer de manière qualitative les deux procédés tels qu'ils sont développés à ce jour. Des comparaisons supplémentaires sont possibles en consultant les données de performances aux sections 3.2.3 et 3.3.3 ci-dessus, et les diagrammes des flux des procédés des figures 3.2 et 3.4 ci-dessus.

Le but n'est pas ici de procéder à une évaluation complète du cycle de vie des deux procédés, cependant, il est fait référence à de telles études lorsque cela est nécessaire (voir la section 3.4.5 ci-dessous).

3.4.2 Comparaison directe entre le procédé au chlore et le procédé au sulfate

3.4.2.1 Approvisionnement en minerai

Il s'agit d'un domaine clé qui a évolué depuis l'arrivée du procédé au chlore. L'ilménite (43 – 60 % de TiO_2) peut être utilisé comme matière première aussi bien pour le procédé au chlore que pour le procédé au sulfate.

Toutefois, l'utilisation de l'ilménite dans le procédé au chlore nécessite un savoir-faire et des compétences techniques particulières afin d'éviter une formation trop importante de chlorures métalliques dans la phase de séparation des solides et, plus important encore, afin d'éviter la production de grandes quantités de chlorure ferreux, dont l'évacuation pose de nombreux problèmes. Par ailleurs, la consommation de chlore est élevée, ce qui augmente les coûts de fabrication des pigments de TiO_2. Actuellement, seules certaines usines américaines utilisent l'ilménite et se servent de puits profonds pour évacuer les chlorures résiduaires.

En Europe, en raison des problèmes susmentionnés, la matière première utilisée dans le procédé au chlore était à l'origine le rutile naturel (95 – 96 % de TiO_2). Cependant, au cours de la dernière décennie, le rutile est devenu extrêmement rare dans le monde, au point qu'il n'est utilisé qu'exceptionnellement aujourd'hui (par un site en Europe). Il est remplacé par :

- le rutile artificiel, fabriqué par la lixiviation de l'ilménite par du HCl dilué. Cette lixiviation est réalisé sur le site d'extraction ;
- le laitier de titane (85 – 90 % de TiO_2), fabriqué par extraction du fer contenu dans l'ilménite dans un haut fourneau, suivie, si nécessaire, d'une lixiviation acide des impuretés comme la magnésie.

Une comparaison grossière entre les sites de production selon le procédé au chlore utilisant du laitier et les sites de production selon le procédé au sulfate utilisant de l'ilménite pourrait amener à conclure que le procédé au chlore produit potentiellement moins de déchets. Toutefois, à cause des raisons décrites ci-dessus, il n'y a aucune différence entre les quantités potentielles de déchets produites par chaque procédé utilisant le même minerai. La différence réside dans le fait que, dans le procédé au chlore, tous les déchets ne sont pas produits sur les sites de fabrication du TiO_2 (voir la section 3.4.5 ci-dessous).

En ce qui concerne le procédé au sulfate, le point principal est le choix du minerai : ilménite ou minerais enrichis. Ici, le problème du cycle de vie est que ni le fer extrait ni le coproduit du sulfate de fer (sulfate ferreux) ne sont des déchets. Les usines les plus modernes qui utilisent l'ilménite comme matière première produisent et commercialisent le sulfate ferreux pour le traitement de l'eau, etc. De plus, il est à noter que la fabrication du laitier consomme une grande quantité d'énergie, contrairement à celle du sulfate ferreux.

Ce que l'on peut dire ici, c'est qu'il est impossible de tirer des conclusions simples dans ce domaine.

D'autres aspects de la préparation des matières premières sont similaires pour les deux procédés. Dans un cas, le broyage et le séchage ont lieu sur le site d'extraction, et dans l'autre, ils sont réalisés avant que les matières premières soient utilisées.

3.4.2.2 Traitement des matières premières : digestion et chloration

L'objectif de base de cette partie du traitement est le même. Il s'agit de libérer le titane des liaisons chimiques fortes qui le retiennent dans la matière première. Le procédé au sulfate utilise de l'acide sulfurique concentré à une température comprise entre 100 et 200 ºC réagissant généralement pendant plusieurs heures dans un procédé discontinu afin de maximiser le rendement. Le procédé au chlore utilise du chlore qui traverse un lit fluidisé de coke et de matière première à environ 1 000 ºC.

Les principales émissions gazeuses sont le CO, le COS et le CO_2 et parfois le Cl_2 pour le procédé au chlore, et les SO_X et des traces de H_2S (lorsque la matière première est le laitier) pour le procédé au sulfate.

Dans les procédés modernes, le CO et le COS sont rendus inoffensifs au moyen d'oxydateurs thermiques par conversion en CO_2 et SO_2. Le Cl_2 est éliminé par lavage. De même, les SO_X et le H_2S sont fortement réduits au moyen d'un système de lavage à plusieurs étages.

Le rendement chimique des deux procédés, globalement exothermiques, est très élevé. Aucun déchet solide n'est produit au cours de ces étapes des procédés.

Le chlore et l'acide sulfurique concentré sont des matières dangereuses. Le chlore nécessite des précautions particulières lors de son transport, de son stockage et de son utilisation. Ceci est reconnu internationalement et le procédé au chlore est soumis à la directive Seveso II [23, Conseil de l'UE, 1996] sur les substances dangereuses (chlore et tétrachlorure de titane) qui nécessitent l'élaboration d'un « rapport de sécurité » détaillé pour chaque site comme prérequis à la licence d'exploitation.

3.4.2.3 Traitement des matières premières : élimination des impuretés

La présente section concerne:

- la séparation des solides, la condensation, le lavage des gaz et la purification du $TiCl_4$ pour le procédé au chlore ;
- la réduction, la clarification et la cristallisation, ainsi que la filtration de l'hydrolyse et le lavage pour le procédé au sulfate.

Il est à noter qu'en raison de la nature radicalement différente des deux procédés, la comparaison simple de l'élimination des impuretés dans le procédé au chlore et dans le procédé au sulfate est absolument impossible. Cependant, étant donné que l'objectif principal des étapes analysées est l'élimination des impuretés, elles sont traitées dans la présente section.

Le tableau 3.56 donne un exemple de comparaison des étapes d'élimination des impuretés des deux procédés.

SULFATE	**CHLORE**
RÉDUCTION Cette phase est spécifique au procédé au sulfate utilisant l'ilménite comme matière première. Elle vise à convertir la totalité du fer sous forme ferreuse soluble. Une petite quantité d'hydrogène est produite. De la mitraille de fer traitée est généralement utilisée et, si elle contient des matières insolubles, elle doit être neutralisée et évacuée sous forme de déchet.	Pas d'étape équivalente dans le procédé au chlore.
CLARIFICATION ET SÉPARATION DES SOLIDES La plupart des impuretés insolubles sont éliminées et traitées à cette étape en même temps que les matières premières n'ayant pas réagi. Le produit est neutralisé avec de la chaux afin d'éliminer l'acide sulfurique résiduaire et est soit mis en décharge sous forme de matière inerte, soit, lorsque cela est possible, utilisé après traitement pour la régénération des sols dans les projets de génie civil. Aucune émission atmosphérique significative ne résulte de cette phase. Des déchets solides sont produits par les impuretés contenues dans les matières premières.	SÉPARATION DES SOLIDES Comme pour le procédé au sulfate, la plupart des impuretés, fer compris, sont éliminées au cours de cette phase en même temps que les matières premières n'ayant pas réagi. La principale différence, par rapport au procédé au sulfate, est qu'il s'agit d'une désublimation de la phase vapeur plutôt que d'un procédé aqueux. Les solides sont repulpés dans l'eau, neutralisés avec de la chaux, puis mis en décharge ou, dans certains cas, convertis en produits commercialisables. Aucune émission atmosphérique significative ne résulte de cette phase.
CRISTALLISATION (ILMÉNITE UNIQUEMENT) La majeure partie du fer est extraite ici pour être utilisée comme coproduit, comme décrit précédemment. Ceci nécessite une certaine quantité d'énergie mais il n'y a pas d'émissions atmosphériques significatives.	CONDENSATION/LAVAGE DES GAZ La vapeur de tétrachlorure est condensée, puis purifiée. Le flux de gaz traverse un oxydateur thermique, puis est traité de différentes manières afin de produire divers coproduits. La chaleur de l'oxydateur thermique peut être récupérée ou utilisée pour maintenir la flottabilité de l'effluent gazeux de sortie afin d'améliorer la

	dispersion dans l'atmosphère.
HYDROLYSE La solution de sulfate de titanyle purifiée est hydrolysée dans des conditions contrôlées, par ensemencement et ébullition pour produire de l'oxyde de titane hydraté (« pulpe »). Une certaine quantité d'énergie est utilisée sous forme de vapeur.	Pas de phase équivalente dans le procédé au chlore.
FILTRATION ET LAVAGE La pulpe est tout d'abord filtrée, puis lavée et enfin lixiviée afin d'éliminer les impuretés résiduelles. La solution d'acide résiduaire est ensuite envoyée dans l'installation de traitement des effluents.	PURIFICATION DU $TiCl_4$ La purification finale du tétrachlorure est réalisée en utilisant de l'huile pour former des complexes avec le vanadium dans la colonne de distillation. Les déchets solides sont renvoyés dans le flux principal de déchets solides et le produit pur est stocké. De l'énergie sous forme de vapeur est utilisée pour la distillation.

Tableau 3.56 : comparaison des phases d'élimination des impuretés des deux procédés

3.4.2.4 Production de pigments bruts : calcination et oxydation

La calcination produit des cristaux agglomérés de taille pigmentaire à partir de la pulpe hydrolysée et peut également changer le faciès cristallin de l'anatase en rutile. L'oxydation se définit comme étant la combustion du tétrachlorure pur avec de l'oxygène pour produire des particules de taille pigmentaire similaires. Cependant, seul le rutile peut être produit.

Les deux procédés consomment énormément d'énergie et produisent un effluent gazeux dont la composition est indiquée ci-après :

- dans le procédé au sulfate, la calcination produit des SO_X, des poussières et de la vapeur d'eau. Dans la quasi totalité des sites européens, les SO_X sont oxydés par catalyse, puis convertis en acide sulfurique qui, comme les poussières, est recyclé dans le procédé ;
- dans le procédé au chlore, l'oxydation produit du chlore qui est ensuite recyclé directement ou indirectement à l'étape de chloration.

La calcination est un système ouvert fonctionnant à pression atmosphérique tandis que l'oxydation doit se produire dans un système entièrement fermé dont la pression est supérieure à la pression atmosphérique, dans le cas des systèmes à recyclage direct. Il est nécessaire d'utiliser des systèmes sûrs et de suivre des procédures fiables, entièrement opérationnels et à haute efficacité afin d'empêcher toute émission de chlore significative.

3.4.2.5 Préparation des pigments bruts pour le finissage

À partir de cette étape, les techniques employées dans le procédé au chlore et celui au sulfate sont proches, voire identiques.

Dans le procédé au sulfate, l'effluent du calcinateur est refroidi dans un refroidisseur rotatif ouvert classique, ce qui permet de réutiliser la chaleur, tandis que dans le procédé au chlore, l'effluent du réacteur d'oxydation nécessite l'utilisation d'un refroidisseur fermé conçu sur mesure pour empêcher toute perte de chlore. Dans le procédé au chlore, l'effluent du réacteur est séparé du chlore au moyen de filtres à sac à haute efficacité.

Dans le procédé au sulfate, l'effluent du calcinateur requiert généralement un broyage sec et humide afin de casser les agrégats les plus gros. Cette étape n'est généralement pas utile pour l'effluent du réacteur dans le cas du procédé au chlore. Par contre, le dégazage et l'élimination du chlore résiduel sont nécessaires. Les deux produits passent généralement par une phase de broyage humide.

3.4.2.6 Finissage

Les opérations de finissage sont identiques pour les deux procédés (voir la description à la section 3.3.2.9 ci-dessus).

3.4.2.7 Traitement des effluents

Comme décrit précédemment, l'effluent liquide du procédé au sulfate est traité par différentes méthodes afin d'en réduire l'incidence sur l'environnement.

Pour le procédé au sulfate, les sels de fer sont extraits pour être utilisés commercialement (Voir la section 7.5 « Sulfate ferreux et produits connexes »), l'acide sulfurique est reconcentré pour être réutilisé, les sels de filtration sont calcinés afin de récupérer le soufre et, lorsque cela est possible, les cendres sont utilisées à des fins commerciales. L'autre solution consiste à neutraliser l'effluent dans un procédé à étapes produisant tout d'abord du « gypse blanc » utilisé dans la fabrication du placoplâtre, dans l'industrie du ciment, etc., puis du gypse rouge (un mélange de sulfate de calcium et d'hydroxyde de fer), utilisé pour le traitement des sols argileux et la restauration du paysage.

L'effluent liquide du procédé au chlore requiert un traitement similaire (à une échelle plus petite que le procédé au sulfate, cependant). Par ailleurs, l'effluent liquide résultant de la production en amont du rutile artificiel à partir de l'ilménite est traité de façon semblable à l'effluent du procédé au sulfate. Le gypse rouge constitue l'un des produits dérivés.

Dans le procédé au chlore, la principale opération de recyclage est celle utilisée pour le recyclage du chlore gazeux. Des systèmes sophistiqués à haute efficacité sont nécessaires pour un confinement sûr du chlore, du $TiCl_4$, du CO et du COS. Ces systèmes intègrent généralement la possibilité de liquéfier, stocker et évaporer le chlore et le tétrachlorure. De tels systèmes consomment une certaine quantité d'énergie et utilisent un refroidissement à des températures inférieures à zéro. Le monoxyde de carbone et le sulfure de carbonyle sont des gaz toxiques invisibles et nécessitent de ce fait des précautions particulières pour des raisons de sécurité évidentes.

3.4.2.8 Énergie

L'ECV (section 3.4.5) permet de tenir compte des effets environnementaux du procédé d'enrichissement utilisé pour la production de matière première pour le procédé au chlore.

Le problème clé lié à la consommation d'énergie dans la production de TiO_2 est l'émission de gaz à effet de serre, en particulier le dioxyde de carbone. Si l'on inclut la consommation de coke utilisé comme réducteur dans la chloration, la contribution aux émissions de gaz à effet de serre des deux procédés est similaire.

3.4.2.9 Eau

Le procédé au sulfate consomme une quantité d'eau beaucoup plus importante que le procédé au chlore, essentiellement à cause de la phase de lavage qui est le seul moyen d'éliminer les impuretés résiduelles de la pulpe de TiO_2 hydrolysée.

3.4.3 Comparaison directe : réduction de la pollution dans une usine de production de dioxyde de titane

3.4.3.1 Procédé au sulfate

Le procédé au sulfate génère de grandes quantités de déchets, notamment de sulfates métalliques. La conversion de ces déchets en produits dérivés commercialisables permet de réduire leur rejet dans l'environnement. Les techniques disponibles pour le procédé au sulfate sont notamment :

- la conversion du sulfate ferreux (sulfate ferreux brut) en produits de la famille du fer utilisés dans de nombreuses applications, notamment pour le traitement de l'eau (voir la section 7.5) ;

- la conversion de l'acide sulfurique épuisé en gypse blanc (pour la fabrication de panneaux muraux) ou en gypse rouge (pour l'amélioration des terrains agricoles) ;
- le recyclage de l'acide dilué produit par l'élimination du SO_2 du gaz résiduaire du calcinateur.

Le procédé au sulfate génère également de l'acide faible, des SO_X, des NO_X et des particules. En ce qui concerne ces émissions, les techniques disponibles pour le procédé au sulfate sont notamment :

- la réduction des SO_X, des NO_X et des particules émises par le brûlage du combustible et la calcination, ainsi que l'élimination des particules des gaz résiduaires ;
- la récupération du SO_2 produit par la calcination des sulfates métalliques pour fabriquer l'acide sulfurique par le procédé de contact ;
- le recyclage des oxydes métalliques produits par la calcination dans l'industrie sidérurgique ;
- la concentration ou la régénération de l'acide sulfurique épuisé à des fins de recyclage ou de commercialisation.

3.4.3.2 Procédé au chlore

Les gaz résiduaires de la phase de chloration du procédé au chlore contiennent du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, une petite quantité de chlorure d'hydrogène et du chlore qui s'est échappé de la réaction. Les techniques de lavage classiques à deux étapes, la première avec de l'eau déminéralisée pour éliminer le chlorure d'hydrogène et la deuxième avec une solution caustique pour éliminer le chlore, font partie des techniques disponibles pour le procédé au chlore. Tous les autres gaz des circuits d'aération sont en général lavés avec une solution de soude caustique afin d'éliminer le chlore et de fabriquer de l'hypochlorite de sodium.

Le monoxyde de carbone produit par l'oxydation du lit de coke du chlorateur nécessite la conversion thermique du CO contenu dans le gaz résiduaire en CO_2.

Il est aussi possible de convertir les chlorures métalliques contenus dans les matières résiduaires en leurs oxydes correspondants, plus inertes, dont l'incidence sur l'environnement sera plus faible et pouvant avoir une certaine valeur comme coproduits.

3.4.4 Conclusions

Cette comparaison montre que les performances environnementales sont relativement similaires entre les procédés au chlore et au sulfate utilisés actuellement en Europe. Il existe à l'évidence des différences sur certains points, mais leur comparaison directe est difficile. Le lecteur est invité à se reporter à la section 3.5 sur les MTD ci-dessous.

Les présentes conclusions s'appuient sur l'évaluation du cycle de vie (ECV) réalisée par Tioxide au milieu des années 1990 [24, Tioxide Group Ltd, 1995]. Dans l'ECV [25, D.G. Heath, 1996], treize procédés de production de dioxyde de titane et différentes matières premières ont été examinés en détail et quatre de ces procédés, deux procédés au chlore et deux procédé aux sulfate, présentent des incidences globales sur l'environnement similaires (voir la section 3.4.5 ci-après).

3.4.5 Évaluation du cycle de vie dans l'industrie du dioxyde de titane

Depuis de nombreuses années maintenant, le problème de la comparabilité environnementale réelle entre les procédés au sulfate et au chlore est un sujet important qui préoccupe l'industrie du TiO_2, en particulier concernant les matières premières, la consommation globale d'énergie et les émissions associées. C'est pourquoi il convient d'inclure dans le présent document les sections correspondantes de l'ECV réalisée en 1995 [20, CEFIC-TDMA, 2004].

L'objectif de l'évaluation du cycle de vie (ECV) était de comparer six procédés réalistes de production de dioxyde de titane. Ceux-ci sont répertoriés dans le tableau 3.60.

Tioxide Group Ltd (maintenant Huntsman Tioxide) a développé cette ECV depuis 1990. L'étude modélise l'ensemble de la chaîne de production : minerai, produit, déchets. Pour le pigment de TiO_2, l'étude s'arrête aux portes de l'usine. L'ECV vise à comparer les procédés typiques possibles ainsi que les émissions. Cependant, les incidences réelles sur l'environnement ne sont pas abordées dans l'ECV. L'étude se base sur des limites des systèmes et des unités fonctionnelles parfaitement définies, ainsi que sur des données disponibles et fiables, avec une collecte des données et un inventaire en lien avec la réalité. Un programme commercial, soumis à un examen collégial, a été utilisé dans l'ECV.

Une approche intégrée, adoptée dans l'ECV de la fabrication du TiO_2, est illustrée à la figure 3.10.

Life cycle assessment looks at all aspects of an activity	**L'évaluation du cycle de vie examine tous les aspects d'une activité**
PRODUCTS	**PRODUITS**
ENERGY	**ÉNERGIE**
RAW MATERIALS	**MATIÈRES PREMIÈRES**
WASTES	**DÉCHETS**
ACTIVITY	**ACTIVITÉ**

Figure 3.10 : approche intégrée de l'ECV de la fabrication du TiO_2
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

L'ECV examine toutes les entrées et sorties clés de la fabrication du TiO_2, y compris les matières premières, les produits, les utilités et les déchets, couvrant ainsi la totalité de la chaîne du bilan énergétique/massique.

Les principales hypothèses de l'inventaire de l'ECV sont illustrées à la figure 3.11. Bien que les opérations d'extraction et d'enrichissement des minerais titanifères soient hors du champ de contrôle de Tioxide Group Ltd, les émissions liées à ces opérations et au transport des minerais jusqu'aux sites de production des pigments de TiO_2 sont incluses dans cette étude. L'étape de calcination des pigments de TiO_2 est exclue des scénarios examinés liés au procédé au chlore étant donné qu'elle n'est pas nécessaire dans ce procédé. Il a été considéré que les opérations de finissage étaient les mêmes pour tous les scénarios examinés en raison des similitudes entre les deux procédés.

LIFE CYCLE INVENTORY STUDY Titanium dioxide pigment manufacture	**ÉTUDE DE L'INVENTAIRE DU CYCLE DE VIE** **Production de pigments de dioxyde de titane**
Sulfate route	**Procédé au sulfate**
Chloride route	**Procédé au chlore**
ORE MINING	**EXTRACTION DU MINERAI**
ORE PROCESSING	**TRAITEMENT DU MINERAI**
BLACK END	**BOITE NOIRE**
CALCINATION	**CALCINATION**
FINISHING	**FINISSAGE**

Figure 3.11 : hypothèses de l'inventaire de l'ECV de la fabrication du TiO_2
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Les possibilités relatives aux matières premières analysées dans l'ECV sont présentées au tableau 3.57.

MATIÈRES PREMIÈRES MINÉRALES POSSIBLES	

Ilménite et rutile
 	
• dépôts du rivage, extraits en Australie, en Inde, etc.
• séparation physique pour concentrer les matières minérales requises.
	Laitier et rutile artificiel
	
	• laitier
	  o ilménite canadien ;
	  o fondu pour éliminer le Fe, vendu par la suite.

	• rutile artificiel o ilménite australien ; o calciné et lixivié pour éliminer le Fe, neutralisé, puis mis en décharge.

Tableau 3.57 : matières premières minérales analysées dans l'ECV [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Les scénarios analysés pour le procédé au sulfate, présentés au tableau 3.58, sont tirés de situations réelles du groupe Huntsman Tioxide Group.

	Calais	Huelva	Grimsby	Scarlino	Umbogintwini	Teluk Kalung
Ilménite		X	X			X
Laitier	X			X	X	
Fabrication d'acide sur le site	X		X			
Achat d'acide		X		X	X	X
Reconcentration de l'acide résiduaire	X	X				
Neutralisation de l'acide résiduaire			X	X	X	X

Tableau 3.58 : scénarios du procédé au sulfate envisagés dans l'ECV [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Les autres hypothèses de l'ECV sont données au tableau 3.59.

AUTRES HYPOTHÈSES	
Emplacement géographique • éventuellement, usine au nord est du Royaume-Uni ; • élimine la variable « transport » par rapport aux autres possibilités.	Production d'électricité • basée sur la production britannique mixte charbon/pétrole/gaz/nucléaire ; • implications sur les émissions de SO_X. Installation de finissage • modèle commun à tous les scénarios.

Tableau 3.59 : autres hypothèses de l'ECV de la fabrication du TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Treize scénarios de production de dioxyde de titane et différentes matières premières sont examinés dans l'ECV ; les six scénarios les plus typiques abordés ici sont répertoriés au tableau 3.60. Les scénarios A, B, C et D se rapportent au procédé au sulfate, et les scénarios E et F, au procédé au chlore. Dans le cas des du procédé au sulfate, il a été supposé que l'acide sulfurique était fabriqué localement, ce qui représente un certain avantage en ce qui concerne la production de vapeur (ce n'est plus le cas maintenant). Le scénario A représente l'état des usines de production selon le procédé au sulfate tel qu'il était au milieu des années 1980 et sert de référence. Les scénarios B, D, E et F répondent tous aux normes minimales en matière de performances environnementales stipulées par la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane 92/112/CEE [21, Conseil de l'UE, 1992]. Le scénario C représente l'état des usines de production selon le procédé au sulfate dans le cas de réglementations locales plus strictes, comme en Italie, en Espagne et en Malaisie.

Scénario	Matière première	Procédé	Traitement des eaux usées
A	Ilménite	Sulfate	Aucun
B	Ilménite	Sulfate	Neutralisation conformément aux normes de l'UE (800 kg de SO_4/t de TiO_2)
C	Ilménite	Sulfate	Neutralisation complète

			(300 kg de SO_4/t de TiO_2)
D	Laitier	Sulfate	Reconcentration de l'acide conformément aux normes de l'UE (800 kg de SO_4/t de TiO_2)
E	Laitier	Chlore	Neutralisation conformément aux normes de l'UE (450 kg de Cl/t de TiO_2)
F	Rutile artificiel	Chlore	Neutralisation conformément aux normes de l'UE (228 kg de Cl/t de TiO_2)

Tableau 3.60 : scénarios examinés dans l'ECV (matières premières, procédé, traitement) [20, CEFIC-TDMA, 2004]

La demande brute en énergie primaire de chaque étape de la fabrication du TiO_2 pour les six scénarios est illustrée à la figure 3.12.

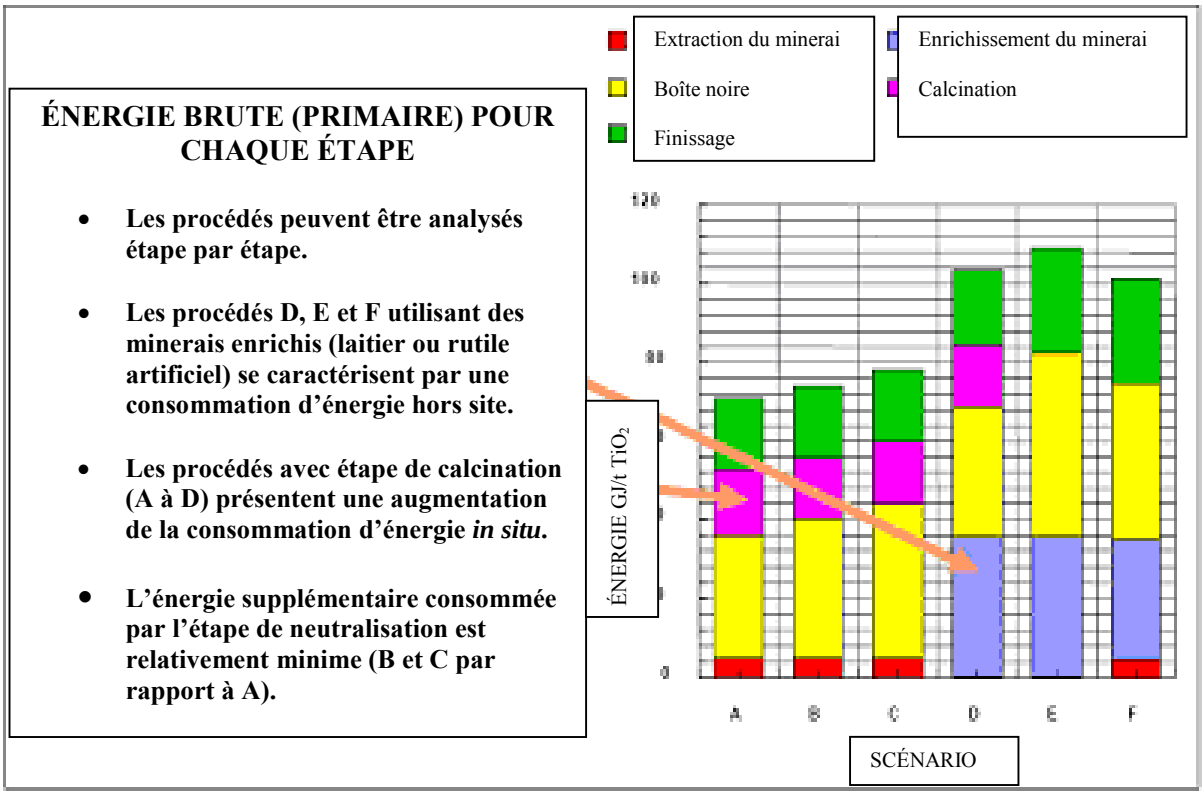


Figure 3.12 : demande brute en énergie primaire de chaque étape de la fabrication du TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004]

La figure 3.12 montre que les consommations globales d'énergie du procédé au chlore (scénarios E et F) sont les plus élevées, et bien que la phase de calcination du procédé au sulfate nécessite une certaine quantité d'énergie spécifique, l'énergie nécessaire à l'enrichissement du minerai est bien plus élevée.

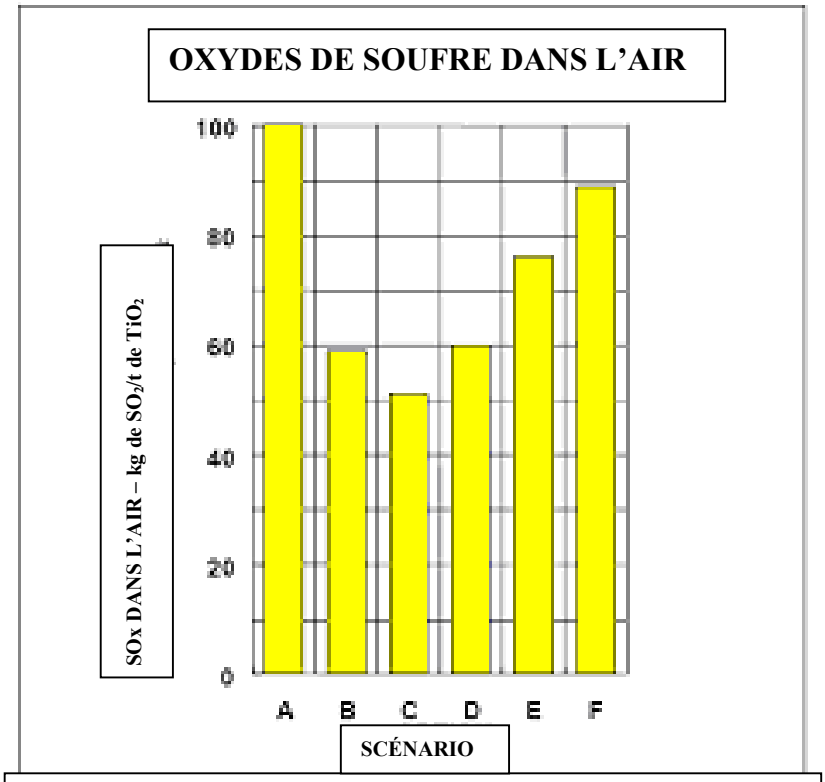
Auparavant, l'énergie requise par les opérations de finissage du procédé au chlore (scénarios E et F) était supérieure, car il n'y avait pas d'installation de production d'acide sulfurique et donc de l'énergie supplémentaire était nécessaire pour produire de la vapeur (ce n'est plus le cas maintenant).

Les consommations d'énergie liées à la préparation des matières premières sont incluses dans les totaux. Lorsque la préparation implique la production de plus d'une matière utile, comme dans le cas du laitier, le poids sur l'environnement est réparti entre les matières proportionnellement à leur valeur commerciale supposée et aux quantités unitaires produites. En ce qui concerne les émissions de CO_2, elles suivent la consommation d'énergie primaire totale (avec une légère augmentation pour les installations au sulfate où la production d'acide sulfurique a cessé).

Il est cependant à noter que les modes de consommation d'énergie ont changé au Royaume-Uni depuis 1995 :

- GPL et mazout ont été remplacés par le gaz naturel ;
- des centrales à production combinée alimentées au gaz ont été intégrées.

Comme l'illustre la figure 3.13, qui présente les émissions d'oxydes de soufre (SO_X) étudiées pour cinq scénarios (B à F) par rapport au scénario de référence A (pas de traitement des SO_X), les émissions de SO_X du procédé au sulfate sont inférieures à celles du procédé au chlore, ce en raison de la forte incidence de la demande énergétique globale sur ce type d'émission. De plus, comme supposé dans l'ECV, le scénario de production d'énergie typique au Royaume-Uni, à savoir l'utilisation de charbon et de pétrole, implique des émissions de SO_X plus élevées dans le procédé au chlore. En fait, lorsque la production d'énergie est exclue, les émissions de SO_X sont très faibles, quel que soit le procédé.



- **Le procédé au sulfate avec traitement (B, C et D) génère moins de SO_X que le procédé au chlore (E et F).**
- **Les émissions de SO_X sont fortement dépendantes des SO_X émis lors de la production d'électricité.**
- **La quantité de SO_X émis *in situ* par la production de TiO_2 est actuellement inférieure à 10 kg/t pour le procédé au sulfate et inférieure à 0,1 kg/t pour le procédé au chlore.**

Figure 3.13 : émissions atmosphériques d'oxydes de soufre analysées dans l'ECV [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Par ailleurs, les émissions d'oxydes de soufre du procédé au sulfate ont chuté depuis 1995 en raison de l'amélioration des performances du lavage des gaz de la calcination et de la digestion, de la fermeture des installations de production d'acide sulfurique (remplacées par l'achat d'acide de fonderie de haute qualité), et, de façon générale, en raison du changement de source d'énergie (mazout remplacé par le gaz naturel).

Comme illustré à la figure 3.14, l'acidité des effluents liquides a également chuté. Il est à noter que dans le scénario C, où une neutralisation complète est réalisée, le rejet d'acide dans l'eau est particulièrement faible et comparable à celui des scénarios E et F (du procédé au chlore). Le

niveau d'acidité du scénario D (reconcentration de l'acide sulfurique faible post-hydrolyse) est supérieur à celui du scénario B du fait du mélange d'acide et de métaux dans le flux résiduaire.

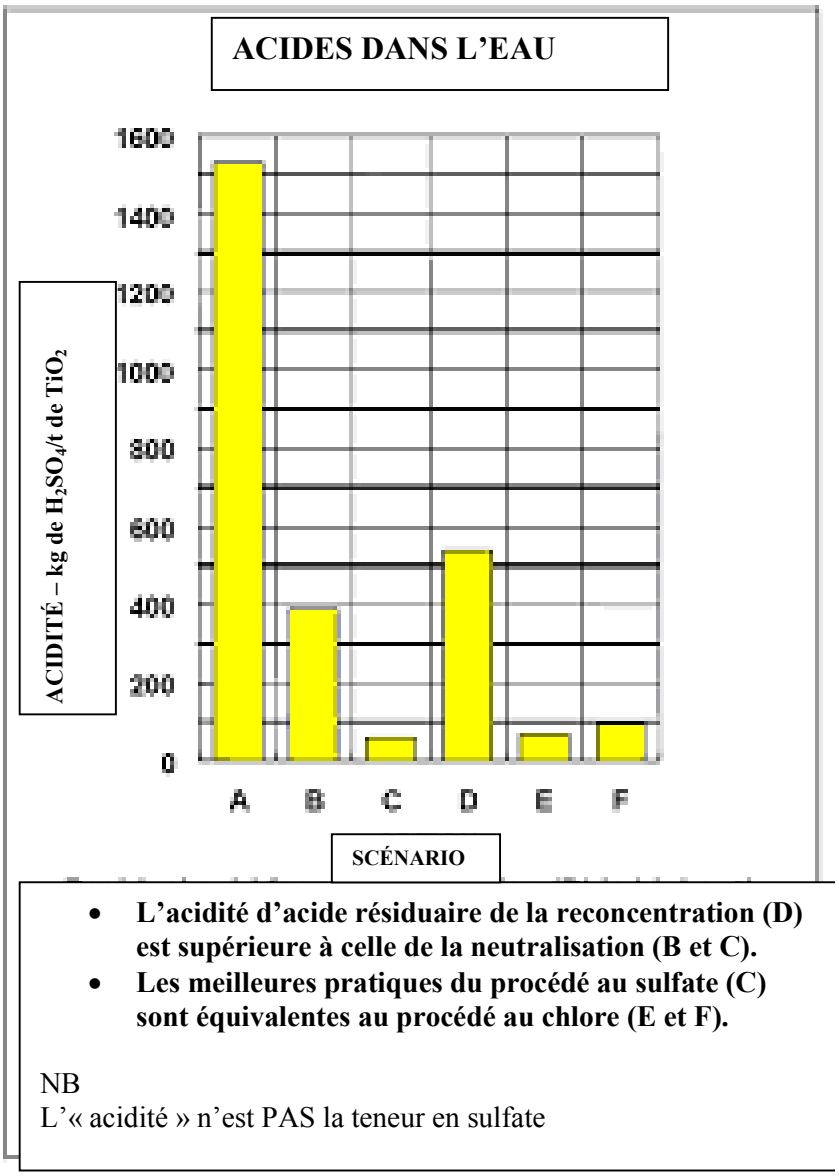


Figure 3.14 : rejets d'acides dans l'eau analysés dans l'ECV [20, CEFIC-TDMA, 2004]

En ce qui concerne l'acide rejeté dans l'eau par les usines de production de dioxyde de titane, les principales modifications apportées depuis 1995 sont les suivantes :

- neutralisation complète de l'acide pour le procédé au chlore ;
- amélioration de la neutralisation des déchets du procédé au sulfate.

La quantité de déchets industriels solides générés par toute la chaîne d'opérations applicable à la fabrication de pigments de dioxyde de titane analysées dans l'ECV est illustrée à la figure 3.15.

Par rapport au scénario de référence A (usine non équipée d'une installation dédiée à la neutralisation), le scénario D (procédé au sulfate avec traitement du laitier et reconcentration de l'acide sulfurique) est le plus performant, suivi du scénario E (procédé au chlore avec traitement du laitier). Ceci est tout à fait logique puisque le traitement de l'acide génère des résidus solides supplémentaires (en particulier du gypse inerte). Le scénario C (procédé au sulfate, ilménite, neutralisation complète) se caractérise, par conséquent, par la plus grande quantité de déchets solides par tonne de pigments de TiO_2 produits.

La stratégie à long terme de l'utilisation des coproduits (gypse et produits connexes au sulfate ferreux, voir la section 7.5) est donc essentielle à la réduction de la quantité de déchets industriels solides produits par la fabrication de pigments de dioxyde de titane. Dans le scénario F, les solides sont produits, en principe, lors de l'enrichissement.

Les changements constatés dans la production de déchets solides depuis 1995 sont en particulier liés aux éléments suivants :

- augmentation des ventes de gypse blanc (industrie du plâtre) ;
- utilisation de gypse rouge comme matière première secondaire (amélioration des conditions du sol) ;
- niveau d'utilisation du sulfate ferreux plus élevé et augmentation des ventes de produits chimiques à base de fer, d'où une diminution de la présence de fer dans les déchets solides.

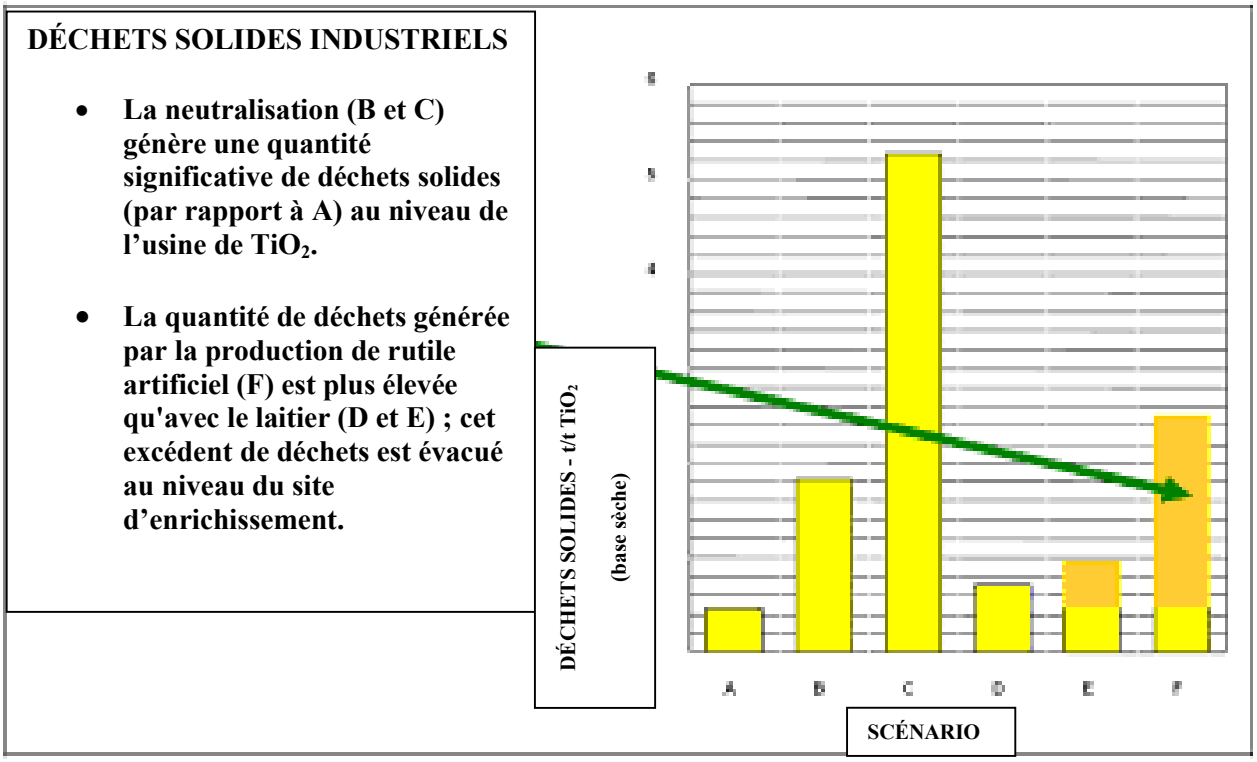


Figure 3.15 : déchets solides générés tout au long de la chaîne des opérations de l'industrie du TiO_2
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

L'ECV a permis à Huntsman Tioxide de clarifier les problèmes environnementaux dans l'industrie du dioxyde de titane, et plus précisément :

- d'indiquer les incidences potentiels des différents procédés ;
- de suggérer qu'il n'y a pas de scénario meilleur que les autres. La disponibilité à long terme d'un marché local pour les coproduits à faible valeur est un facteur particulièrement important ;
- de mettre en évidence les améliorations permanentes des performances atteintes dans le cadre d'un système de management global.

L'ECV a permis d'évaluer de façon continue les problèmes environnementaux dans l'industrie du dioxyde de titane, y compris les nouveaux procédés, les matières premières et les produits, ainsi que les investissements dans le développement à long terme des coproduits.

L'ECV a montré une incidence potentielle de la fabrication du TiO_2 sur l'environnement et l'EIE a permis de quantifier l'incidence réelle de l'industrie du dioxyde de titane sur l'environnement.

3.5 Meilleures Techniques Disponibles pour la production du dioxyde de titane

Pour bien comprendre cette section et son contenu, le lecteur est invité à se reporter à la préface de ce document et notamment à son cinquième paragraphe intitulé « Compréhension et utilisation du présent document ». Les techniques et les niveaux (ou séries de niveaux) d'émission ou de consommation y afférents exposés dans la présente section ont été évalués au moyen d'un processus itératif comportant les étapes suivantes :

- recensement des principaux problèmes environnementaux secteur, notamment :
    - exigences environnementales et performances environnementales minimales dans l'UE dues à la mise en œuvre de la directive d'harmonisation relative au dioxyde de titane à laquelle l'industrie du dioxyde de titane est tenue de se conformer ;
    - incidence sur l'environnement en dehors de l'UE en raison de l'enrichissement des minerais titanifères avant la production de dioxyde de titane ;
    - précautions concernant les stocks de chlore pour le procédé au chlore et les mesures adoptées concernant l'utilisation de l'acide sulfurique épuisé post-hydrolyse dans le procédé au sulfate ;
    - consommation énergétique importante pour les deux procédés, surtout pour le procédé au sulfate.
- étude des techniques les plus adaptées à la résolution de ces fondamentaux ;
- détermination des meilleurs niveaux de performance dans le domaine de l'environnement, sur la base des données disponibles dans l'Union européenne et dans le monde ;
- étude des conditions dans lesquelles ces niveaux de performance ont été atteints, telles que les coûts, les effets inter-milieux et les éléments moteurs de la mise en œuvre de ces techniques ;
- sélection des meilleures techniques disponibles (MTD) et des niveaux (ou séries de niveaux) de consommation ou d'émission qui leur sont associés pour ce secteur, au sens général, conformément à l'article 2, paragraphe 11, et à l'annexe IV de la directive.

L'avis des experts du BEPRIP et des groupes de travail techniques concernés a joué un rôle capital, à chacune de ces étapes comme en ce qui concerne la présentation des informations présentées dans ce document.

Sur la base de cette évaluation, la présente section expose les techniques et, dans la mesure du possible, les niveaux de consommation et d'émission associés à l'utilisation des MTD considérées comme adaptées au secteur dans son ensemble. Dans bien des cas, il reflète les performances actuelles de certaines installations dans ce secteur. Lorsque des niveaux de consommation ou d'émission « associés à l'utilisation des MTD », cela signifie que ces niveaux correspondent aux performances environnementales prévisibles an cas d'application dans le secteur considéré des techniques décrites, compte tenu des coûts et des avantages inhérents à la définition des MTD. Toutefois, ce ne sont pas des valeurs limites de consommation ou d'émission et elles ne doivent en aucun cas considérées comme telles. Certaines techniques peuvent, dans des cas bien particuliers permettre d'atteindre de meilleurs résultats en matière de niveaux de consommation ou d'émission mais, en raison des coûts entraînés et des considérations inter-milieux qu'elles impliquent, elles ne peuvent pas être considérées comme des MTD pour le secteur dans son ensemble. Cependant, on peut considérer, dans certains cas spécifiques où il existe des motivations particulières, qu'il est justifié d'atteindre ces niveaux.

Les niveaux de consommation et d'émission associés à l'utilisation des MTD doivent toujours être envisagés en association avec des conditions de référence bien précises (périodes de calcul des moyennes, par exemple).

Il faut distinguer la notion de « niveaux associés à l'utilisation des MTD » expliquée ci-dessus de la notion de « niveau pouvant être atteint » qui apparaît ailleurs dans le présent document. Lorsqu'il est question d'un niveau « pouvant être atteint » au moyen d'une technique ou d'une combinaison de techniques données, cela signifie que l'on peut prévoir, en utilisant ce type de

techniques, d'atteindre ce niveau dans un délai substantiel sur un processus ou une installation bénéficiant de bonnes conditions d'entretien et d'exploitation.

Lorsqu'elles étaient disponibles, les données relatives aux coûts ont été indiquées à la section précédente, en même temps que la description des techniques. Elles permettent d'avoir une idée approximative de l'importance des coûts entraînés. Cependant, le coût réel de l'utilisation d'une technique dépendra très étroitement de la situation en matière de taxes et de redevances, par exemple, et des caractéristiques techniques de l'installation concernée. Ces facteurs spécifiques à chaque site ne peuvent pas être évalués de manière exhaustive document. En l'absence de données relatives aux coûts, les conclusions sur la viabilité économique des techniques sont établies à partir des observations faites sur les installations existantes.

Les MTD citées dans la présente section sont destinées à servir de référence pour l'évaluation des performances actuelles d'une installation existante ou d'un projet de nouvelle installation. Elles aideront ainsi à définir des conditions d'autorisation appropriées à chaque installation ou à établir des prescriptions contraignantes générales conformément à l'article 9, paragraphe 8. Il est prévu que les nouvelles installations peuvent être conçues de manière à obtenir des performances d'un niveau supérieur ou égal aux niveaux associés aux MTD présentées dans ce document. Il est également admis que les installations existantes pourraient parvenir aux niveaux généraux liés à l'utilisation des MTD, voire les dépasser, selon les possibilités techniques et économiques d'application dans chacun des cas considérés.

Bien que les documents de référence sur les MTD ne fixent pas de normes juridiquement contraignantes, ils sont destinés à fournir des orientations à l'usage de l'industrie, des États membres et du public en ce qui concerne les niveaux de consommation et d'émission pouvant être atteints au moyen de techniques particulières. Les valeurs limite appropriées aux éventuels cas particuliers devront être déterminées compte tenu des objectifs de la directive IPPC et des considérations locales.

Comme précisé précédemment dans le présent document, le dioxyde de titane est actuellement produit selon deux procédés différents : le procédé au chlore et le procédé au sulfate. Les nouvelles usines de l'UE adopteront probablement le procédé au chlore, étant donné que le rendement des matières premières et l'efficacité énergétique sont supérieurs, et que l'agencement de l'usine est plus compact, ce qui facilite l'organisation des opérations de maintenance des installations.

À condition de limiter les stocks de chlore et de prendre des mesures pour réduire les risques pour l'environnement liés à la manipulation du chlore et du tétrachlorure de titane, conformément à la directive SEVESO II, le procédé au chlore est préférable si l'on considère les incidences globales sur l'environnement dans l'UE.

Toutefois, au vu des résultats de l'évaluation du cycle de vie, aucun des deux procédés n'est retenu comme MTD. Les conclusions relatives à chaque procédé sont présentées en parallèle ci-après.

Pour les usines de production de dioxyde de titane de l'UE-25, les techniques suivantes sont considérées comme MTD :

3.5.1 Procédé au chlore

1. Une fois le choix de la matière première effectué en fonction, par exemple, des conclusions de l'évaluation du cycle de vie, sélectionner et utiliser des minerais titanifères naturels ou artificiels avec une teneur en TiO_2 et en impuretés (notamment en magnésium, calcium, silice et métaux lourds) économique, une incidence limitée sur l'environnement et permettant une utilisation efficace de l'énergie et des autres ressources non renouvelables sur le site de production du TiO_2 (voir les sections 3.2.2.1, 3.2.3.2 et 3.2.3.4.1).

L'application de cette MTD est liée aux incidences sur l'environnement en amont du site de production de TiO_2 (extraction et enrichissement du minerai), c'est pourquoi il convient de suivre une approche intégrée et d'appliquer les meilleures pratiques industrielles dans chaque cas pour la sélection des matières premières, dans le but d'atteindre un haut niveau de protection de l'environnement dans son ensemble (voir la section 3.4.5).

2. Gérer l'approvisionnement, le transport, la réception et le stockage du minerai de TiO_2 de sorte à maintenir un degré d'humidité inférieur à 0,3 %, ce afin de réduire la nécessité d'un séchage du minerai avant traitement (voir la section 3.2.4.1.1).

3. Choisir et utiliser du coke à faible teneur en soufre, comme mesure primaire, pour garantir un niveau d'émission de SO_2 pendant le fonctionnement normal d'une installation équipée d'un système de lavage des gaz résiduaires efficace inférieur à 1,7 kg/t de pigments de TiO_2 (voir les sections 3.2.3.4.2, 3.2.3.4.7, 3.2.4.1.3 et 3.2.4.5).

4. Limiter les stocks de chlore conformément à la directive SEVESO II (voir la section 3.2.4.1.4).

5. Assurer un fonctionnement à régime constant du ou des chlorateurs avec une vitesse de fluidisation optimale pour atteindre un taux de conversion de la teneur en TiO_2 du minerai élevé, et pour éviter les pertes de chlore, l'entraînement du minerai n'ayant pas réagi et du coke, et la formation de matières solides dans le(s) réacteur(s) (voir la section 3.2.4.2).

6. Concevoir et exploiter l'unité de chloration de sorte à faciliter les opérations de maintenance, dans le but de minimiser le temps d'indisponibilité non planifié et d'éviter des émissions non contrôlées (voir la section 3.2.4.2).

Les mesures possible sont notamment : système avec film d'eau pour refroidir la surface extérieure de la cuve du chlorateur associé à un système de contrôle de la température du ou des chlorateurs, chlorateur de secours et système de maintenance permettant d'interchanger rapidement le chlorateur opérationnel arrêté et le chlorateur de secours.

7. S'assurer du traitement approprié des chlorures métalliques dus aux impuretés contenues dans le minerai pour récupérer la solution de chlorure ferreux ($FeCl_2$) du procédé, en fonction de la disponibilité du marché local, et de la qualité et la quantité de chlorure ferreux attendue disponible (voir les sections 3.2.4.3 et 7.4).

8. Récupérer à des fins de réutilisation l'acide chlorhydrique, l'hypochlorite de sodium et le soufre des gaz résiduaires du procédé, selon la disponibilité du marché local, la qualité attendue du produit et les considérations économiques de l'usine (voie les sections 3.2.4.5 et 3.2.4.11).

9. Pour que l'oxydation du $TiCl_4$ en TiO_2 soit efficace, utiliser un four au toluène ou à plasma d'arc, en tenant compte de l'alimentation en énergie et de la fiabilité du fonctionnement de l'usine, ainsi que des coûts et des avantages de chaque technique d'oxydation (voir la section 3.2.4.7).

10. Concevoir et exploiter les unités d'oxydation et de chloration conjointement au recyclage direct du chlore dans la boucle du procédé pour minimiser les stocks de $TiCl_4$, la consommation de chlore et la consommation d'énergie (voir la section 3.2.4.9).

11. Minimiser l'entraînement des poussières de TiO_2 du système d'oxydation dans la boucle de recyclage du chlore à l'aide de filtres à sac (ou système équivalent) pour réduire au minimum le risque de dysfonctionnement du chlorateur dû à la formation de solides (voir la section 3.2.4.8).

12. Minimiser l'émission de poussières de TiO_2 et le rejet de particules de TiO_2 dans les effluents liquides des opérations de finissage (voir les sections 3.2.3.4.8 et 3.2.3.7).
Voir également les MTD 14 (1) et 15 (2) ci-après.

13. Améliorer l'efficacité énergétique globale du procédé au chlore de manière à obtenir des valeurs comprises entre 17 et 25 GJ/tonne de pigment TiO_2 (pour les installations exploitées à pleine capacité), étant entendu que les opérations de finissage consomment la plus grande partie de l'énergie totale (de l'ordre de 10 à 15 GJ/t pigment TiO_2), et que les caractéristiques du produit fini influent considérablement sur la consommation d'énergie. Ainsi, une augmentation de l'énergie nécessaire pour le traitement par voie humide et les opérations de finissage est à prévoir lorsque les spécifications du produit requièrent une granulométrie plus fine pour le pigment final (voir les sections 3.2.3.3.1, 3.2.3.7, 3.2.4.12, 3.3.2.9 et 3.3.3.2.1).

14. Les niveaux d'émission atmosphérique totale liés à l'application des MTD sont les suivants :

1) Poussières/particules	0,1 à 0,2 kg/t de pigments de TiO_2
2) SO_2	1,3 à 1,7 kg/t de pigments de TiO_2
3) HCl	0,03 à 0,1 kg/t de pigments de TiO_2

15. Les niveaux d'émission totale dans l'eau liés à l'application des MTD sont les suivants :

1) Acide chlorhydrique	10 à 14 kg/t de pigments de TiO_2
2) Chlorures	38 à 330 kg/t de pigments de TiO_2*
3) Solides en suspension	0,5 à 2,5 kg/t de pigments de TiO_2
4) Composés du fer	0,01 à 0,6 kg/t de pigments de TiO_2

(*) Pour les chlorures, la capacité d'absorption des eaux réceptrices et les matières premières utilisées doivent être prises en compte au niveau local.

En raison du manque de données soumises, aucune technique associée à la réduction des émissions de Hg, Cd, V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As, Ti et Mn n'a été retenue.

3.5.2 Procédé au sulfate

1. Une fois le choix de la matière première effectué en fonction, par exemple, des conclusions de l'ECV et des capacités de l'usine, sélectionner et utiliser des matières premières titanifères avec une teneur en impuretés nocives minimale pour réduire la consommation de matières premières et d'énergie, et la production de déchets. Le laitier de titane et l'ilménite peuvent être utilisés seuls ou mélangés, à condition d'être rentables, que leur incidence sur l'environnement soit faible et que la consommation d'énergie et des autres ressources non renouvelables au niveau de l'usine de production de TiO_2 soit minimale (voir les sections 3.3.2.1, 3.3.3.1.1 et 3.3.4.1).

L'application de cette MTD est liée aux incidences sur l'environnement en amont du site de production de TiO_2 (extraction et enrichissement du minerai), c'est pourquoi il convient de suivre une approche intégrée et d'appliquer les meilleures pratiques industrielles dans chaque cas pour la sélection des matières premières, dans le but d'atteindre un haut niveau de protection de l'environnement dans son ensemble (voir la section 3.4.5).

2. Gérer l'approvisionnement, le transport, la réception et le stockage du minerai de TiO_2 de sorte à maintenir un degré d'humidité faible, ce afin de réduire la nécessité d'un séchage du minerai avant broyage et traitement (voir la section 3.3.4.2).

3. Minimiser les émissions de poussières des opérations de manutention, de séchage et de broyage du minerai au moyen de filtres à sac à haute efficacité équipés d'un tissu filtrant adéquat et grâce à un programme de maintenance destiné à contrôler les fuites de poussières. Voir les sections 3.3.3.3.1 et 3.3.4.2. Voir également la MTD 18 (1) ci-après.

4. Broyer le minerai jusqu'à obtention d'une granulométrie optimale pour maximiser l'efficacité de la digestion (voir la section 3.3.4.2).

5. Les techniques continues ou discontinues de digestion du minerai peuvent être indifféremment employées, tout en sachant que la digestion continue est plus adaptée lorsque la matière première est l'ilménite et que les connaissances sont très développées dans l'industrie en ce qui concerne l'optimisation de l'efficacité du procédé discontinu (voir la section 3.3.4.3).

6. Traiter les effluents gazeux du digesteur afin de réduire les émissions de soufre et de produire des composés de soufre utilisables comme coproduits en aval du site de production. Voir les sections 3.3.3.3.2 et 3.3.4.10.1. Voir également la MTD 18 (2) ci-après.

7. Pour la réduction des ions ferriques en ions ferreux dans la liqueur du digesteur, utiliser de la mitraille de fer de qualité adéquate pour empêcher la contamination de la solution par des métaux lourds tels que le chrome ou le nickel. La surface de la mitraille doit être dépourvue de toute saleté, huile, graisse et autre polluant (voir les sections 3.3.2.3 et 3.3.4.4).

8. Pour le traitement des matières premières à base d'ilménite, utiliser un système continu ou discontinu pour la cristallisation et la séparation du sulfate ferreux (sulfate de fer heptahydraté) dans le but d'optimiser son extraction du procédé pour l'utiliser en aval (voir la section 3.3.4.5).

9. Pour l'hydrolyse du sulfate de titanyle et la précipitation du dioxyde de titane hydraté, utiliser un système de production de noyaux assurant une granulométrie homogène du rejet du calcinateur (voir la section 3.3.4.6).

10. Pour la filtration du dioxyde de titane hydraté de la liqueur mère (« acide fort »), utiliser un système qui permet une séparation efficace de l'acide fort et de l'acide faible, afin de séparer un maximum d'acide fort non dilué du gâteau de filtration avant le lavage de celui-ci (voir la section 3.3.4.7).

11. Pour la neutralisation de l'acide sulfurique (« fort ») épuisé post-hydrolyse, minimiser la quantité de matières évacuées en optimisant la production de produits utilisables à base de gypse (voir les sections 3.3.3.2.1, 3.3.4.11, 3.3.4.11.2 et 3.3.4.12).

12. Pour la reconcentration et la réutilisation de l'acide épuisé, sur le site de production de TiO_2 ou non, que ce soit pour la digestion du minerai titanifère ou la fabrication d'autres coproduits (par exemple, acide phosphorique humide, engrais, adjuvants du ciment), minimiser la consommation d'énergie pour la concentration d'acide sulfurique et la calcination des sels, et réduire la teneur en sulfates métalliques de l'acide concentré au maximum, pour empêcher leur agrégation dans la boucle de recyclage de l'acide (voir les sections 3.3.3.2.1, 3.3.4.11,3.3.4.11.1, 3.3.4.12 et 3.3.4.13).

13. Utiliser des systèmes de calcination permettant de minimiser la consommation d'énergie sans nuire à la qualité des pigments de TiO_2, par exemple utilisation de filtres sous pression en amont de la calcination et recyclage des gaz résiduaires chauds des fours pour économiser l'énergie (voir les sections 3.3.4.7 et 3.3.4.8).

14. Pour le traitement des effluents gazeux du calcinateur, utiliser un système dans lequel les poussières et les aérosols de SO_3 sont éliminés au moyen de précipitateurs électrostatiques et le SO_2 contenu dans le gaz est oxydé par catalyse en SO_3, puis absorbé pour former de l'acide sulfurique, lequel est ensuite recyclé. Voir les sections 3.3.3.3.5, 3.3.4.8 et 3.3.4.10.2. Voir également la MTD 18 (2) ci-après.

15. Favoriser la récupération et la production de sulfate ferreux, de sulfate ferrique, d'oxyde de fer et des autres produits connexes au sulfate ferreux, ainsi que d'acide sulfurique reconcentré et de gypse, qui sont tous des coproduits potentiels de la fabrication de TiO_2 selon le procédé au sulfate (voir la section 3.3.4.12).

16. Minimiser l'émission de poussières de TiO_2 et le rejet de particules de TiO_2 dans les effluents liquides des opérations de finissage. Voir les sections 3.3.3.3.6, 3.3.3.4 et 3.3.4.9. Voir également les MTD 18 (1) et 19 (2) ci-après.

17. Améliorer l'efficacité énergétique globale du procédé au sulfate (pour les installations exploitées à pleine capacité) de manière à obtenir des valeurs comprises entre 23 et 41 GJ/tonne de pigment de TiO_2 (voir les sections 3.3.3.2.1, 3.3.4.11 et 3.3.4.13), et de là :

1) 23 à 29 GJ/t de pigment de TiO_2 dans le procédé avec neutralisation de l'acide sulfurique ;
2) 33 à 41 GJ/t de pigment de TiO_2 dans le procédé avec reconcentration de l'acide sulfurique.

Étant donné la diversité des systèmes utilisés dans l'industrie européenne du TiO_2 pour la neutralisation et/ou la reconcentration de l'acide, les valeurs extrêmes indiquées en 1) et 2) ci-dessus ne sont données qu'à titre indicatif pour fournir une estimation de l'efficacité énergétique globale de l'installation de production de TiO_2 considérée.

Il est aussi à noter que les opérations de finissage consomment une grande partie de l'énergie totale (de l'ordre de 10 à 15 GJ/t pigment TiO_2), la consommation d'énergie dépendant fortement des caractéristiques du produit fini. Ainsi, une augmentation de l'énergie nécessaire aux opérations de

finissage est à prévoir lorsque les spécifications du produit requièrent une granulométrie plus fine pour le pigment final.

Une désulfatation plus poussée des effluents liquides nécessite une consommation accrue d'énergie.

18. Les niveaux d'émission atmosphérique totale liés à l'application des MTD (pour toutes les configurations possibles d'installation de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate), sont les suivants :

1) Poussières/particules	0,004 à 0,45 kg/t de pigments de TiO_2 <5 à 20 mg/Nm^3
2) SO_2	1,0 à 6,0 kg/t de pigments de TiO_2
3) NO_2	Contrôle des émissions de NO_X du calcinateur*
4) H_2S	0,003 à 0,05 kg/t de pigments de TiO_2

(*) Il n'existe aucune indication que des mesures primaires sont employées dans cette industrie. Le contrôle des NO_X peut servir de base aux mesures ultérieures.

19. Les niveaux d'émission totale dans l'eau liés à l'application des MTD (pour toutes les configurations possibles d'installation de production de dioxyde de titane selon le procédé au sulfate), sont les suivants :

1) SO_4	100 à 550 kg/t de pigments de TiO_2
2) Solides en suspension	1,0 à 40 kg/t de pigments de TiO_2
3) Composés du fer (Fe)	0,3 à 125 kg/t de pigments de TiO_2
4) Mercure (Hg)	0,32 mg à 1,5 g/t de pigments de TiO_2
5) Cadmium (Cd)	1,0 mg à 2,0 g/t de pigments de TiO_2

En raison du manque de données soumises, aucune MTD n'a été retenue pour les niveaux d'émission atteints pour les composés suivants : V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As, Ti et Mn.

4 NOIR DE CARBONE

4.1 Informations générales

4.1.1 L'industrie du noir de carbone

Environ 65 % de la consommation mondiale de noir de carbone est utilisée pour la fabrication de pneus et de produits de pneus pour automobiles et autres véhicules. Approximativement 30 % est utilisée dans d'autres produits du caoutchouc tels que les tuyaux, les matériaux flexibles pour courroies, les articles mécaniques et moulés, les chaussures et autres, le reste étant utilisé dans des produits plastiques, des encres d'impression, des peintures, du papier et des applications diverses [13, EIPPCB, 2000].

Il est prévu que la croissance à long terme de la consommation de noir de carbone soit étroitement parallèle à celle de l'industrie du caoutchouc à environ 1 à 2 % par an [13, EIPPCB, 2000], [47, InfoMil, 2002].

Ce pourcentage relativement faible (en comparaison de la production dans l'industrie automobile) est dû au fait que la durée de vie des pneus s'est constamment améliorée. Par conséquent, le taux de croissance d'autres produits utilisant du noir de carbone est plus prononcé [47, InfoMil, 2002]. Les variations autour de cette ligne de croissance dépendront du prix de l'énergie et des problèmes environnementaux, y compris le remplacement partiel du noir de carbone par de la silice pour fabriquer le pneu « vert » [13, EIPPCB, 2000].

La capacité globale installée est aujourd'hui d'environ huit millions de tonnes par an, avec une demande mondiale en noirs de carbone à l'heure actuelle de l'ordre de six millions de tonnes par an. Cette quantité est produite par plus de 150 installations de noir de carbone situées dans 35 pays [47, InfoMil, 2002]. Les régions les plus importantes sont l'Amérique du Nord, l'Europe de l'Ouest et de l'Est et l'Asie, l'Amérique du Sud, l'Afrique et l'Australie étant en bas de l'échelle.

Membre de la famille du carbone, le noir de carbone diffère des autres matériaux à base de carbone par de nombreux aspects, une différence importante étant sa densité apparente. Cette propriété a incité les installations de production de noir de carbone à être implantées aussi près que possible des consommateurs car, en comparaison des matières premières du noir de carbone, les frais de transport du noir de carbone sont considérablement plus élevés. Par conséquent, les usines produisant du noir de carbone sont concentrées dans les parties du monde dans lesquelles la majorité des industries nécessitant ce matériau sont situées.

La capacité de production de noir de carbone (1996) par zones géographiques est donnée au tableau 4.1.

Pays ou région	Capacité, kt par an
Amérique du Nord	1 815
Europe de l'Ouest	1 310
Europe de l'Est	1 545
Asie	2 630
Amérique du Sud	480
Afrique, Australie	185
Total	7 965

Tableau 4.1 : Capacité de production de noir de carbone (1996) [47, InfoMil, 2002]

Le noir de carbone étant essentiellement utilisé dans les produits du caoutchouc, principalement dans les pneus, la plupart des installations de production de noir de carbone sont implantées dans des pays possédant d'importantes industries automobiles et du pneu.

Le tableau 4.2 présente la capacité en noir de carbone et le nombre d'usines en Europe de l'Ouest.

Pays	Capacité, kt par an	Nombre d'usines	Implantation
Allemagne	365	3	Dortmund, Hannover, Hürth-Kalscheuren
France	305	3	Berre L'étang, Lillebonne, Ambes
Italie	245	3	Ravenna, Ravenna, S. Martino di Trecate
Royaume-Uni	210	2	Stanlow/Ellesmere Avonmouth
Pays-Bas	155	2	Rozenburg Botlek - Rotterdam
Espagne	120	2	Puerto de Zierbenna Santander
Suède	40	1	Malmö
Belgique	10	1	Willebroek
Portugal	35	1	Sines
République Tchèque	75	1	Valasske-Mezirici
Hongrie	70	1	Tiszaujvaros
Pologne	45	2	Jaslo, Gliwice
Total UE-25	**1 675**	**22**	
Roumanie	30	1	Pitesti
Croatie	40	1	Kutina
Total Europe	**1 745**	**24**	

Tableau 4.2 : Production de noir de carbone : capacité, nombre d'usines et implantations en Europe [47, InfoMil, 2002]

À la suite de la rationalisation et de la concentration des industries automobiles et du pneu, une consolidation de l'industrie du noir de carbone a eu lieu. Par conséquent, parmi les cinq producteurs principaux situés aux États-Unis ayant des activités mondiales en 1980, seules deux entreprises (entreprise 1 et 3 dans la liste donnée au tableau 4.3) ont survécu, l'entreprise 2 située en Allemagne présentée au tableau 4.3 devenant un troisième producteur majeur. Ces trois entreprises mondiales, ainsi que les producteurs locaux dont les capacités dépassent 200 kt par an, sont répertoriés au tableau 4.3.

Nom de l'entreprise/Pays*	Nombre d'usines	Capacité estimée, kt par an	Part de capacité, %
1. Entreprise 1/États-Unis	26	1 725	22
2. Entreprise 2/Allemagne	15	1 163	15
3. Entreprise 3/États-Unis	12	1 100	14
4. Entreprise 4/États-Unis	3	270	4
5. Entreprise 5/États-Unis	3	245	3
6. Entreprise 6/Japon	3	230	3
7. Entreprise 7/États-Unis	3	200	3
Total « Sept Grands »	**65**	**4 933**	**64**
Total « Autres »	**88**	**3 060**	**36**
Total mondial	**153**	**~8 000**	**100**
* Les usines et leurs capacités sont incluses si au moins 50 % des parts sont contrôlées par l'entreprise			

Tableau 4.3 : Producteurs mondiaux majeurs de noir de carbone [47, InfoMil, 2002]

Le tableau 4.3 montre que les sept producteurs majeurs répertoriés représentent 64 % de la capacité mondiale totale, les trois premiers producteurs mondiaux se partageant 51 %. Les trois entreprises leaders ne sont pas seulement les premiers fabricants de caoutchouc, mais également de pigments et de noirs de spécialité, à l'échelle mondiale.

4.1.2 Applications du noir de carbone

Jusqu'au début de ce siècle, le noir de carbone était exclusivement utilisé en tant que pigment. C'est cependant son utilisation en tant que matière de remplissage active dans le caoutchouc qui a été le point de départ pour une nouvelle application dont l'expansion fut rapide. Dans la production

de pneus automobiles, il a été observé que les bandes de roulement remplies de noir de carbone présentaient une résistance à l'abrasion considérablement plus élevée que celles remplies d'oxyde de zinc. Cette découverte, associée à un usage accru des véhicules automobiles, est à l'origine de l'importance actuelle du noir de carbone en tant que matière de remplissage dans le caoutchouc. Aujourd'hui, au moins 35 classes différentes de noir de carbone sont utilisées en tant que matières de remplissage dans le caoutchouc, et environ 80 classes sont utilisées dans les pigments ou pour des applications spéciales [47, InfoMil, 2002]. Le tableau 4.4 présente les domaines d'application du noir de carbone.

Industrie du caoutchouc	**%**	**Industrie autre que le caoutchouc**	**%**
Caoutchouc total	**90**	**Total autre que caoutchouc**	**10**
Pneus	72	Encre d'impression	30
Articles mécaniques en caoutchouc	28	Plastiques	36
		Revêtements/Peintures	9
Total	**100**	Papier	4
		Autres	21
		Total	**100**

Tableau 4.4 : Analyse des ventes totales de noir de carbone selon les domaines d'application [47, InfoMil, 2002]

Environ 90 % de toutes les ventes de noir de carbone sont réalisées dans l'industrie du caoutchouc [47, InfoMil, 2002]. Cependant, bien que la majorité du noir de carbone soit vendu à l'industrie du pneu, du noir de carbone est également utilisé par les industries automobiles et du caoutchouc en général, en tant que composant majeur dans la production d'articles mécaniques en caoutchouc. La production de noir de carbone dépend donc largement des développements de l'industrie automobile.

Les 10 % restants des ventes de noir de carbone sont réalisées dans l'industrie autre que le caoutchouc. Le noir de carbone est utilisé par l'industrie de l'impression (pour les pigments noirs dans les encres d'impression) et par l'industrie du plastique. Ces secteurs consomment approximativement un tiers chacun des ventes totales de noir pour pigment. Une autre application importante, notamment pour les noirs de carbone de fines tailles de particules, de prix plus élevé, se trouve dans la production de revêtements/peintures de couleur noire, qui représente environ 9 % de la production. Elle est suivie par l'industrie du papier, représentant approximativement 4 %. Des domaines autres que le caoutchouc sont, par exemple, la fabrication d'électrodes et la réduction d'oxydes métalliques. Ces applications représentent ensemble une part d'environ 21 % des ventes totales de noir de carbone autres que le caoutchouc.

Environ 90 % du noir de carbone produit est utilisé par l'industrie du caoutchouc en tant que matière de remplissage renforçante dans des pneus, tubes, courroies transporteuses, câbles, profilés en caoutchouc et autres articles en caoutchouc. Les noirs de fourneau sont principalement utilisés pour le traitement du caoutchouc. Les noirs de carbones de fines tailles de particules (noirs renforçants) sont utilisés pour la production de mélanges caoutchoutiques présentant une résistance élevée à l'abrasion (p. ex. bandes de roulement de pneus). Les noirs de carbone plus grossiers (noirs semi-renforçants) sont utilisés dans des mélanges caoutchoutiques nécessitant une faible accumulation thermique et une résistance à la déformation permanente sous une contrainte dynamique (p. ex. composés de carcasse, fixations d'équipements et scellements) Les noirs de carbone extrêmement grossiers (noirs non renforçants) sont incorporés dans des mélanges présentant une élasticité élevée et de bonnes propriétés d'extrusion.

Quantitativement, les noirs pour pigments sont sensiblement moins importants que les noirs pour caoutchouc. Ils sont utilisés pour la fabrication d'encres d'impression, de plastiques colorés, de fibres, de laques, de revêtements et de papier. Les noirs de carbone oxydés sont fréquemment utilisés dans l'industrie des revêtements et des encres d'impression. Alors que les noirs de gaz de couleur intense sont encore majoritairement utilisés dans les laques et les revêtements, les noirs de

fourneau sont de plus en plus utilisés dans les plastiques, les revêtements et les encres d'impression. Outre leurs deux utilisations principales en tant que matières de remplissage renforçantes et pigments, de faibles quantités de noirs de carbone sont utilisées par l'industrie électrique pour la fabrication de piles sèches, d'électrodes et de balais. Des noirs spéciaux sont utilisés pour conférer à des matériaux plastiques des propriétés antistatiques ou de conduction électrique. Une autre application est la stabilisation UV des polyoléfines.

4.2 Techniques et procédés appliqués

4.2.1 Introduction

Le terme « noir de carbone » est utilisé pour un groupe de produits bien définis, fabriqués industriellement dans des conditions soigneusement contrôlées. Les propriétés physico-chimiques de chaque classe de noir de carbone répondent à des spécifications précises. Le noir de carbone est une forme de carbone élémentaire hautement dispersé avec des particules d'une taille extrêmement petite. Selon les matières premières et les procédés de production, le noir de carbone peut également contenir de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du soufre, liés chimiquement.

Grâce à ses excellentes propriétés de pigmentation, notamment sa stabilité à la lumière et son insolubilité universelle, le noir de carbone a depuis longtemps été utilisé en tant que pigment noir. Il était produit dans ce but en brûlant des huiles, des graisses ou des matériaux résineux (voir paragraphe 4.2.2). La flamme était soit trempée sur une surface froide « noir au tunnel », soit refroidie dans des cheminées spéciales « noir de fumée » où le noir de carbone se déposait. Les deux méthodes sont toujours utilisées aujourd'hui dans les divers procédés de fabrication de noir de carbone (voir paragraphe 4.2.3).

Le « procédé de noir au tunnel », un procédé de fabrication de noirs au tunnel utilisant du gaz naturel en tant que matière première, a été utilisé aux États-Unis depuis la fin du 19e siècle. Ce procédé a maintenant été abandonné en raison de considérations économiques et environnementales. Un procédé semblable de production de noirs au tunnel, le « procédé au noir de gaz » est toujours utilisé aujourd'hui (voir paragraphe 4.2.3.2).

La demande accrue en noir de carbone a conduit au développement de nouveaux procédés de production. Le procédé le plus important aujourd'hui est le « procédé au noir de fourneau » (voir paragraphe 4.2.3.1). Développé aux États-Unis dans les années 1930 et sensiblement amélioré dans les années 1950, il s'agit d'un procédé continu permettant la production d'une variété de classes de noir de carbone dans des conditions soigneusement contrôlées. Presque toutes les classes de noirs de carbone pour caoutchouc et une proportion significative des classes de noirs de carbone pour pigments sont maintenant fabriquées par le procédé au noir de fourneau. Néanmoins, d'autres procédés, tels que les procédés au « noir de gaz », « noir de fumée », « noir thermique » et « noir d'acétylène », sont encore utilisés pour la production de spécialités. Ces procédés sont décrits plus en détails dans les paragraphes 4.2.3.2 à 4.2.3.5.

Les paragraphes suivants décrivent la production du noir de carbone, en commençant avec les matières premières utilisées couramment (paragraphe 4.2.2) ; les divers procédés de production (paragraphe 4.2.3) ; et le procédé de post-traitement oxydatif (paragraphe 4.2.4), qui est commun à tous les procédés de production.

4.2.2 Matières premières

Les mélanges d'hydrocarbures liquides ou gazeux, pouvant être vaporisés, constituent les matières premières préférées pour la production industrielle de noir de carbone. Les hydrocarbures aliphatiques donnant des rendements plus faibles que les hydrocarbures aromatiques, ces derniers sont majoritairement utilisés. Les composés polynucléaires non substitués à 3 ou 4 cycles donnent le meilleur rendement [47, InfoMil, 2002].

Les matériaux riches en ces composés sont certaines fractions d'huile de goudron de houille et d'huiles pétrochimiques issues du raffinage du pétrole ou de la production d'éthylène à partir de naphta (concentrés aromatiques et huiles de pyrolyse). Ces huiles aromatiques, qui sont des

mélanges d'une variété de substances, constituent la matière première la plus utilisée aujourd'hui. L'huile d'origine pétrochimique est prédominante. La partie aromatique d'une huile pétrochimique classique consiste en 10 à 15 % d'aromatiques monocycliques, 50 à 60 % d'aromatiques bicycliques, 25 à 35 % d'aromatiques tricycliques et 5 à 10 % d'aromatiques tétracycliques [47, InfoMil, 2002].

Le rapport C/H, déterminé par analyse élémentaire, et l'IC (indice de corrélation), calculé à partir de la densité et du point d'ébullition 50 %, constituent des caractéristiques importantes déterminant la qualité d'une matière première.
Les valeurs du rapport C/H et de l'IC fournissent toutes les deux des informations sur l'aromaticité et donc sur le rendement attendu. D'autres caractéristiques sont la viscosité, le point de figeage, la température de solidification, la teneur en métaux alcalins (du fait de leur influence sur la structure du noir de carbone) et la teneur en soufre.

Le gaz naturel, qui était auparavant la matière première prédominante pour la production de noirs au tunnel, a perdu de son importance pour des raisons économiques. Le gaz naturel reste cependant encore la matière première secondaire la plus importante pour le procédé au noir de fourneau, bien que d'autres gaz et huiles soient utilisés dans certains cas. Le terme « matière première secondaire » est utilisé pour faciliter la distinction entre la matière première primaire en tant que principale source de carbone pour le noir de carbone. Dans le reste de ce chapitre, une distinction pratique sera faite entre matière première primaire et matière première secondaire. Le terme « combustible » sera réservé pour les procédés de combustion non associés à des réacteurs. Certains brevets ont également proposé les gaz résiduaires recyclés, en mélange avec de l'oxygène ou de l'air enrichi en oxygène, en tant que matière première secondaire, mais ceux-ci n'ont pas gagné d'importance commerciale. Par ailleurs, l'acétylène, en raison de son prix élevé, n'est utilisé en tant que matière première que pour la production de noirs conducteurs hautement spécialisés (p. ex. pour une utilisation dans des batteries de piles sèches).

La teneur en soufre dans la matière première utilisée pour la fabrication de noir de carbone a une importance clé pour la détermination de l'impact environnemental des usines européennes de noir de carbone [47, InfoMil, 2002]. Les niveaux annuels moyens en S autorisés dans la matière première utilisée dans les usines de production de noir de carbone en Europe et aux États-Unis sont présentés au tableau 4.5.

Région	Usine(s)	Teneur en S	Produit	Spécialité
Amérique du Nord	1	jusqu'à 4,5 %	x	
Amérique du Nord	2	jusqu'à 4,5 %	x	
Amérique du Nord	3, 5, 7	4,00 %	x	
Amérique du Nord	4, 6, 9	4,00 %	x	x
Amérique du Nord	8	4,00 %	x	
Amérique du Nord	10	3,70 %	x	
Amérique du Nord	11	3,60 %	x	
Amérique du Nord	12	3,50 %	x	
Amérique du Nord	13, 14, 15, 16, 17	3,00 %	x	
Amérique du Nord	18	3,00 %	x	x
Amérique du Nord	19	2,50 %	x	x
Amérique du Nord	20	2,50 %	x	
Amérique du Nord	21	1,80 %	x	x
Europe	a, b	3,00 %	x	
Europe	c	2,80 %	x	
Europe	d	2,50 %	x	x
Europe	e	2,50 %	x	
Europe	f	2,20 %	x	x
Europe	g, j	2,00 %	x	
Europe	h, i	2,00 %	x	x
Europe	k	1,80 %	x	
Europe	1, m	1,70 %	x	
Europe	n	1,50 %	x	
Europe	o	1,50 %	x	x
Europe	p	1,00 %	x	
Europe	q	1,00 %	x	x
Europe	r	0,80 %	x	x
Europe	s	0,70 %	x	
Europe	t	0,60 %	x	
(*) 6 % à 75 % d'utilisation				

Tableau 4.5 : Niveaux de S autorisés des usines de production de noir de carbone en Europe et en Amérique du Nord [47, InfoMil, 2002]

4.2.3 Procédés de production

Un récapitulatif des procédés de production les plus importants est disponible au tableau 4.6. Les procédés sont généralement divisés en deux groupes : ceux utilisant une combustion incomplète ou partielle et ceux à base de craquage thermique (pyrolyse) [47, InfoMil, 2002]. Cette nomenclature est quelque peu trompeuse dans la mesure où le noir de carbone résultant du procédé de combustion partielle est également formé par pyrolyse. Les deux types de procédés diffèrent en ce que, dans les procédés de combustion partielle, de l'air est utilisé pour brûler une partie de la matière première, produisant ainsi l'énergie requise pour réaliser la pyrolyse, alors que dans le procédé de craquage thermique, la chaleur est générée de manière externe et est introduite dans le procédé.

Procédé chimique	Procédé de fabrication	Pourcentage de la production mondiale	Matière première
Combustion partielle	Procédé au noir de fourneau	>95 %	Huiles pétrochimiques, huiles de goudron de houille et gaz naturel
	Procédé au noir de gaz	**<5%**	Huiles de goudron de houille
	Procédé au noir au tunnel		Gaz naturel
	Procédé au noir de fumée		Huiles pétrochimiques/de goudron de houille
Craquage thermique	Procédé au noir thermique		Gaz naturel, huile
	Procédé au noir d'acétylène		Acétylène

Tableau 4.6 : Procédés de fabrication et matières premières utilisés pour la production de noir de carbone [47, InfoMil, 2002]

Le procédé au noir de fourneau est actuellement le procédé de production le plus utilisé. Il représente plus de 95 % de la production mondiale totale [47, InfoMil, 2002]. Les avantages du procédé au noir de fourneau sont sa grande flexibilité, qui permet la fabrication de diverses classes de noir de carbone, et son coût plus avantageux par rapport à d'autres procédés. La comparaison suivante rend ceci apparent : pour des classes semblables de noir de carbone, la vitesse de production pour une flamme est d'environ 0,002 kg/h pour le noir au tunnel, environ 0,2 kg/h pour le noir de gaz et environ 2 000 kg/h pour un réacteur moderne de noir de fourneau. Certains réacteurs de noir de fourneau ont des vitesses de production atteignant 5 000 kg/h.

Cependant, malgré les avantages du procédé au noir de fourneau, les procédés de production répertoriés au tableau 4.6 (à l'exception du procédé au noir au tunnel qui n'est plus utilisé) sont encore utilisés pour la production de noirs de carbone spéciaux ne pouvant pas être obtenus par le procédé au noir de fourneau.

4.2.3.1 Procédé au noir de fourneau

Dans les dernières décennies, l'industrie automobile en rapide expansion a nécessité un nombre accru de pneus avec diverses caractéristiques. Ceci a conduit non seulement au développement de nouvelles classes de caoutchouc, mais également au développement de nouveaux noirs de carbone nécessaires pour des procédés d'applications toujours plus affinés, ainsi qu'au développement d'un nouveau procédé de fabrication amélioré, le procédé au noir de fourneau. Contrairement à l'ancien procédé au noir au tunnel, ce procédé permet la fabrication de pratiquement toutes les classes de noir de carbone requises par l'industrie du caoutchouc.

Le procédé de noir de fourneau a été développé aux États-Unis dans les années 1920 et a été grandement affiné depuis. Il a été développé à la fin des années 1930 sous forme d'un procédé véritablement continu, réalisé dans des réacteurs fermés, de manière à pouvoir soigneusement contrôler toutes les entrées.

Le coeur d'une usine de noir de fourneau est le fourneau dans lequel le noir de carbone se forme. La matière première primaire est injectée, généralement sous forme d'une pulvérisation atomisée, dans une zone à haute température de densité d'énergie élevée, ce qui est obtenu en brûlant une matière première secondaire (gaz naturel ou huile) avec de l'air.

L'oxygène, qui est en excès par rapport à la matière première secondaire, ne suffit pas pour la combustion totale de la matière première primaire, dont la majorité est par conséquent pyrolysée pour former du noir de carbone entre 1 200 et 1 900 °C.

Le mélange réactionnel est ensuite trempé avec de l'eau, puis dans des échangeurs thermiques, et le noir de carbone est recueilli à partir des gaz résiduaires par un système de filtration.

La figure 4.1 constitue une représentation schématique d'une usine de production de noir de fourneau.

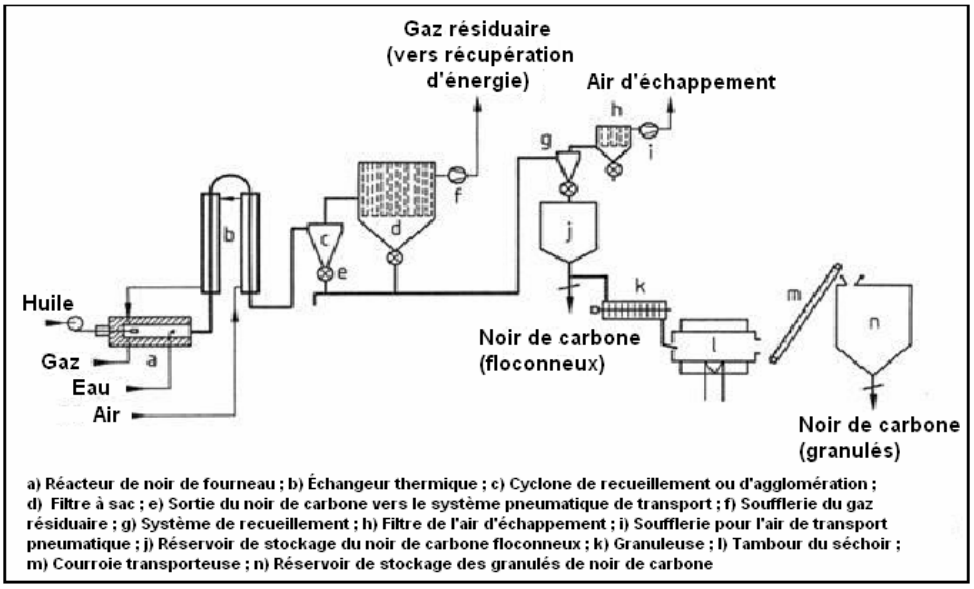


Figure 4.1 : Procédé au noir de fourneau [47, InfoMil, 2002]

La matière première primaire, de préférence des huiles aromatiques lourdes carbochimiques ou pétrochimiques, dont une partie commence à cristalliser près de la température ambiante, est stockée dans des réservoirs chauffés, ventilés et ouverts à l'air, équipés de pompes de circulation pour maintenir un mélange homogène. La matière première primaire est pompée vers le réacteur via des tuyaux chauffés et/ou isolés vers un échangeur thermique, dans lequel elle est portée entre 150 et 250 °C pour obtenir une viscosité appropriée pour l'atomisation. Divers types de dispositifs de pulvérisation sont utilisés pour introduire la matière première primaire dans la zone de réaction.

La structure du noir de carbone pouvant être influencée par la présence d'ions de métaux alcalins dans la zone de réaction, des sels de métaux alcalins, de préférence des solutions aqueuses de sels de potassium (p. ex. du chlorure, de l'hydroxyde ou du carbonate de potassium), sont souvent ajoutés à l'huile dans l'injecteur d'huile. Selon une alternative, les additifs peuvent être pulvérisés séparément dans la chambre de combustion. Dans des cas particuliers, d'autres additifs, p. ex. des composés de métaux alcalino-terreux, qui accroissent la surface spécifique, sont introduits de manière semblable.

L'énergie de rupture des liaisons C-H est fournie par la matière première, qui permet d'obtenir la température de réaction nécessaire pour les classes spécifiques. Du gaz naturel, des huiles pétrochimiques et d'autres gaz, p. ex. du gaz de cokeries ou du gaz de pétrole liquide vaporisé, peuvent être utilisés en tant que matière première secondaire. Selon le type de matière première secondaire, des brûleurs spéciaux sont également utilisés pour obtenir une combustion rapide et totale. L'air requis est préchauffé dans des échangeurs thermiques par les gaz chauds contenant le noir de carbone quittant le réacteur. Ceci permet d'économiser de l'énergie et améliore donc le rendement en noir de carbone. Des températures d'air préchauffé comprises entre 500 et 700 °C sont classiques.

Les usines de noir de carbone de pointe installent plusieurs lignes de production (ou unités) entre le réacteur haute performance unique et le silo pour obtenir le produit final, avec des rendements pouvant atteindre 20 000 tonnes par an par ligne ou plus. Les conceptions actuelles optimisent la qualité, le rendement et le fonctionnement de chaque usine.

Les réacteurs des usines modernes de noir de fourneau varient considérablement en termes de géométrie interne, de caractéristiques d'écoulement et de manière selon laquelle le combustible et la matière première sont introduits. Ils ont néanmoins en commun les mêmes étapes de base :

production de gaz de combustion chauds dans une chambre de combustion, injection de la matière première et mélange rapide de celle-ci avec les gaz de combustion, vaporisation de l'huile, pyrolyse de l'huile dans la zone de réaction et refroidissement rapide du mélange réactionnel dans la zone de trempe à des températures comprises entre 500 et 800 °C.

Tous les réacteurs sont munis d'une chemise métallique étanche aux gaz. La zone de réaction est enduite d'une doublure interne en céramique, généralement à base d'alumine, qui est stable à des températures d'environ 1 800 °C. Plusieurs positions de trempe permettent d'ajuster le volume effectif de réaction du réacteur. Ceci permet de varier le temps de séjour moyen du noir de carbone à la température de réaction élevée. Les temps de séjour types pour des noirs renforçants sont compris entre 10 et 100 ms.

La plupart des réacteurs de noir de fourneau sont disposés horizontalement. Certains réacteurs verticaux sont utilisés, notamment pour la fabrication de certains noirs semi-renforçants.

Les propriétés des noirs de carbone dépendent des rapports entre la matière première primaire, la matière première secondaire et l'air, qui doivent donc être soigneusement contrôlés. La taille de particule du noir de carbone décroît généralement avec l'augmentation des quantités d'excès d'air par rapport à la quantité nécessaire pour la combustion totale de la matière première secondaire. L'excès d'air réagissant avec la matière première primaire, une plus grande quantité d'air entraîne des taux de combustion de l'huile plus importants, et donc des températures plus élevées dans la zone de réaction. Par conséquent, la vitesse de nucléation et le nombre de particules formées augmentent, mais la masse de chaque particule et le rendement total diminuent.

Les rendements, qui dépendent du type de noir de carbone et du type de matière première primaire, sont compris entre 40 et 65 % pour certains types de noir de carbone [47, InfoMil, 2002]. Les noirs de carbone pour pigments à surface importante ayant des tailles de particule considérablement plus petites que les noirs pour caoutchouc donnent des rendements plus faibles (10 à 30 %). D'autres paramètres influençant la qualité du noir de carbone sont la manière selon laquelle l'huile est injectée, atomisée et mélangée avec les gaz de combustion, le type et la quantité des additifs, la température de préchauffage de l'air et la position de trempe.

Tant que le noir de carbone est en contact avec les gaz environnants à la température de réaction élevée, plusieurs réactions ont lieu à la surface du carbone (p. ex. réaction de Boudouard, réaction du gaz à l'air), et la nature chimique de la surface du noir de carbone est donc modifiée avec l'augmentation du temps de séjour. Après une trempe à des températures inférieures à 900 °C, ces réactions sont arrêtées et un certain état d'activité de surface est gelé. La variation des conditions de granulation et de séchage (voir ci-dessous) peut également modifier les propriétés de surface du noir de carbone.

La masse totale passant dans un réacteur peut varier entre 2 et 25 t/h. Bien que le procédé soit réalisé à des vitesses d'écoulement élevées (jusqu'à 800 m/s) et des températures élevées (jusqu'à 1 800 °C), les revêtements intérieurs réfractaires hautes performances modernes peuvent avoir des durées de vie de deux ans et plus. Les chemises métalliques du réacteur durent beaucoup plus longtemps. En raison de l'atmosphère réductrice et des températures élevées dans le réacteur, les gaz résiduaires, qui consistent en 30 à 50 % vol. de vapeur d'eau, 30 à 50 % vol. d'azote et 1 à 5 % vol. de dioxyde de carbone, contiennent également une certaine quantité de gaz combustibles, tels que le monoxyde de carbone et l'hydrogène.

Des traces de composés de soufre (H_2S, CS_2 et COS) et de composés d'azote (HCN, NO_x, NH_3) sont également présentes dans ces gaz. La quantité de ces composés dépend de la composition de la matière première et des conditions du procédé. Les gaz combustibles comprennent généralement 6 à 12 % vol. de monoxyde de carbone, 6,5 à 14 % vol. d'hydrogène, de faibles quantités de méthane et d'autres hydrocarbures. Le pouvoir calorifique inférieur est compris entre 1,7 et 3,8 MJ/m^3. Le gaz est généralement brûlé pour des raisons environnementales et une partie de son énergie est utilisée, p. ex. pour chauffer les tambours des séchoirs et pour la production de vapeur et/ou d'électricité. Dans de nombreuses usines, la partie restante des gaz résiduaires est brûlée en utilisant une torche.
Le tableau 4.17 et le tableau 4.18 donnent un aperçu de l'utilisation principale des gaz résiduaires dans les différentes usines de production de noir de carbone en Europe et en Amérique du Nord.

Le mélange de gaz et de noir de carbone quittant le réacteur est refroidi entre 250 et 350 °C dans des échangeurs thermiques en circulant à contre courant avec l'air de combustion, puis est acheminé dans le système de recueillement. Auparavant, une combinaison d'électro-floculateurs et de cyclones ou de cyclones et de filtres était utilisée. Des unités plus simples sont actuellement préférées. Le système de recueillement consiste généralement en un seul sac de filtration haute performance comprenant plusieurs chambres, qui sont purgées périodiquement par contre-courant de gaz filtré ou par injection d'air comprimé. Un cyclone d'agglomération est occasionnellement installé entre l'échangeur thermique et le filtre.

Selon la capacité de l'unité de production, le filtre peut contenir plusieurs centaines de sacs avec une surface de filtration totale de plusieurs milliers de mètres carrés. Les charges usuelles des filtres sont de l'ordre de 0,2 à 0,4 $m^3 \cdot m^{-2} \cdot min^{-1}$.

Les gaz filtrés contenant environ 30 à 50 % de vapeur d'eau, la plupart des filtres fonctionnent à des températures supérieures à 200 °C pour éviter la condensation. La teneur résiduelle en noir de carbone dans les gaz résiduaires filtrés est inférieure à 100 mg/m^3 dans les pays occidentaux. Le noir de carbone floconneux sortant du filtre est acheminé pneumatiquement vers un premier réservoir de stockage. De faibles quantités d'impuretés solides (« grains », p. ex. particules de coke, fer ou rouille) sont soit éliminées par des aimants et des tamis, soit broyées pour obtenir une consistance appropriée.

Le noir de carbone floconneux a une densité apparente extrêmement basse comprise entre 20 et 60 g/l. Afin de faciliter sa manipulation et son traitement ultérieur par le consommateur, il doit être compacté. La densification par « dégazage », un procédé selon lequel le noir de carbone est passé sur des tambours poreux sous vide, est la forme la plus faible de compactage et permet au noir de carbone de conserver son état poudreux. Cette forme de compactage est utilisée pour certains noirs de carbone, qui doivent conserver une dispersibilité facile. D'autres noirs pour pigments et noirs pour caoutchouc sont compactés par granulation. Deux procédés sont utilisés : granulation à sec et humide.

La granulation à sec est un procédé simple et économique, mais qui ne fonctionne pas avec tous les types de noirs de carbone. Elle est principalement utilisée pour le noir pour pigment. La granulation à sec est réalisée dans des tambours rotatifs, dans lesquels le noir de carbone poudreux roule et forme de petites sphères.

Le procédé de granulation humide est utilisé pour la plupart des noirs pour caoutchouc. Le noir de carbone, de l'eau et de faibles quantités d'additifs (p. ex. molasses, ligninosulfonates) sont mélangés dans des granuleuses spéciales. Elles consistent généralement en un cylindre horizontal d'environ 3 m de long et de 0,7 à 1 m de diamètre, dans l'axe duquel une tige de broche est en rotation entre 300 et 750 tr/min. La granuleuse utilisée dans le procédé de granulation humide est représentée à la figure 4.2.

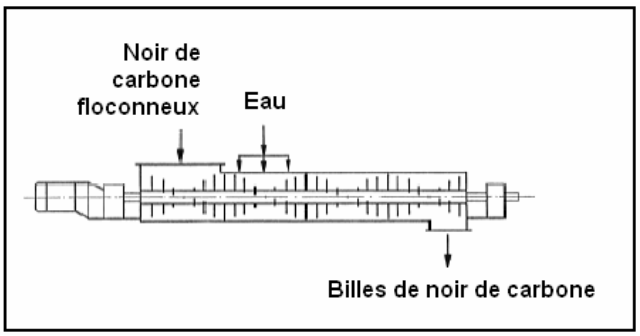


Figure 4.2 : Granuleuse utilisée dans le procédé de granulation humide [47, InfoMil, 2002]

Durant le procédé de granulation humide, l'eau dans laquelle sont dissous les agents de granulation est injectée par des buses à pulvérisation. La densité du matériau granulé est d'environ 10 fois celle du noir de carbone originel. La cohésion des granules et certaines propriétés d'application dans le caoutchouc peuvent être influencées par le type et la quantité de l'agent de granulation. La taille

des granules est d'environ 1 à 2 mm. Le noir de carbone sortant de la machine de granulation contient environ 50 % en poids d'eau. Il est séché dans des tambours de séchoir par une variété de moyens.

La méthode la plus courante est un chauffage indirect par combustion des gaz résiduaires. Les températures de séchage, généralement comprises entre 150 et 250 °C, permettent une modification supplémentaire des propriétés du noir de carbone. Le noir de carbone séché est transporté par des courroies transporteuses et des ascenseurs vers le réservoir de stockage ou la station d'emballage. Les densités apparentes des noirs de carbones granulés par voie humide sont comprises entre 250 et 550 g/l.

Un diagramme illustrant le procédé complet de noir de fourneau est présenté à la figure 4.3.

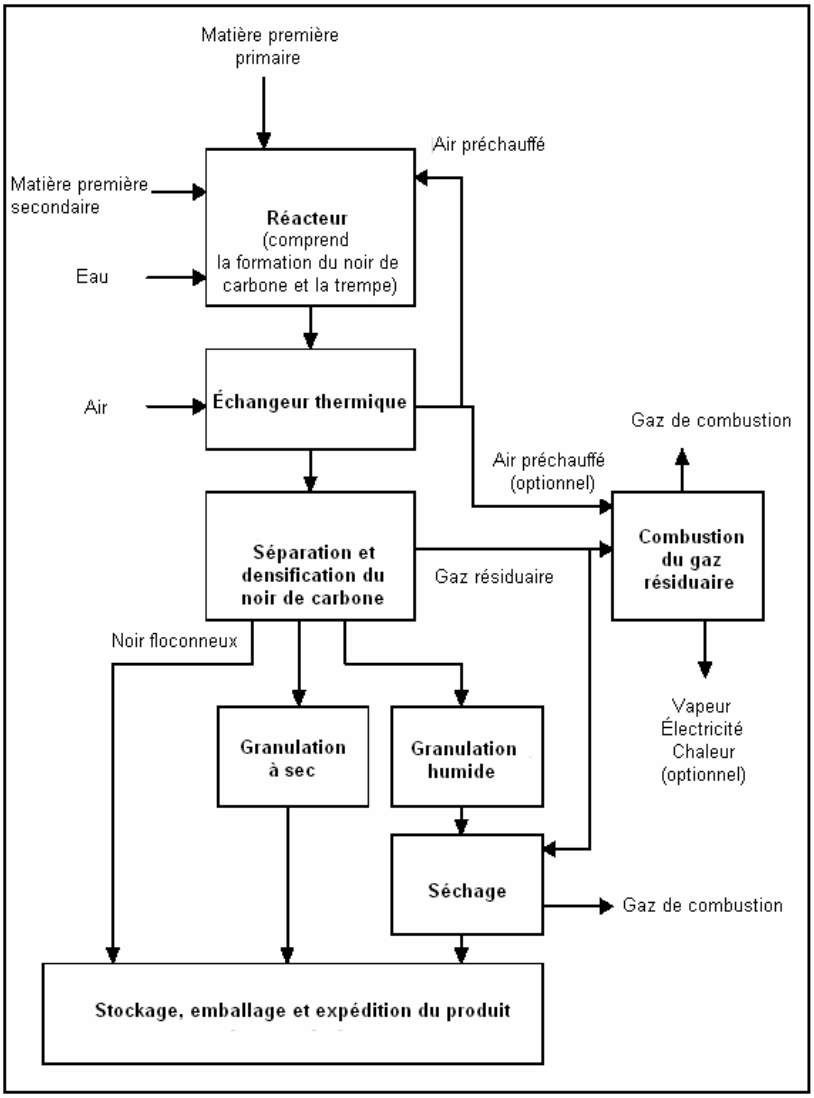


Figure 4.3 : Exemple d'une configuration possible du procédé au noir de fourneau [47, InfoMil, 2002]

4.2.3.2 Procédés au noir au tunnel et noir de gaz

Le procédé au noir au tunnel, qui a été utilisé aux États-Unis depuis la fin des années 1800, était le plus ancien procédé de fabrication de noirs de carbone de faible taille de particules à l'échelle industrielle. À l'origine, ce procédé produisait également les premiers noirs renforçants. En 1961, la production mondiale de noir au tunnel était d'environ 120 kt. En raison de la faible profitabilité et des difficultés environnementales, la dernière usine de production aux États-Unis a fermé en 1976. Du gaz naturel était utilisé en tant que matière première. Le rendement en noir de carbone n'était que de 3 à 6 %.

Le procédé au noir de gaz a été développé dans les années 1930 en Allemagne, où le gaz naturel n'était pas disponible en quantités suffisantes. Ce procédé est semblable au procédé au noir au tunnel, mais utilise des huiles de goudron de houille au lieu du gaz naturel. Les rendements et les vitesses de production sont nettement supérieurs avec une matière première à base d'huile. Ce procédé est toujours utilisé pour la fabrication de noirs de grande qualité pour pigments, avec des propriétés comparables à celles des noirs au tunnel. Le procédé au noir de gaz est utilisé à l'échelle industrielle depuis 1935. Dans le procédé au noir de gaz, illustré à la figure 4.4, la matière première est en partie vaporisée.

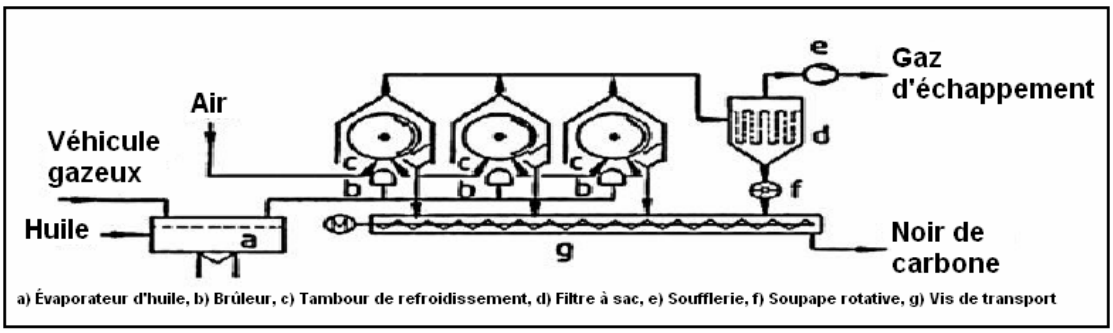


Figure 4.4 : Le procédé au noir de gaz [47, InfoMil, 2002]

L'huile résiduelle est éliminée en continu. La vapeur d'huile est transportée vers l'appareil de production par un véhicule gazeux combustible (p. ex. hydrogène, gaz de cokeries ou méthane). De l'air peut être ajouté au mélange huile-gaz pour la fabrication de noir de carbone d'une taille de particule très petite. Bien que ce procédé ne soit pas aussi flexible que le procédé au noir de fourneau, diverses classes de noir de gaz peuvent être obtenues en variant les quantités relatives de véhicule gazeux, d'huile et d'air. Le type de brûleur utilisé influence également les propriétés du noir de carbone.

Un appareil de noir de gaz consiste en un tube de brûleurs d'environ 5 m de long, portant de 30 à 50 brûleurs par diffusion. Les flammes brûlent en contact avec un tambour refroidi à l'eau, où environ la moitié du noir de carbone formé est déposé. Ce noir est continuellement arraché et transporté par une vis vers un système de transport pneumatique. L'appareil de noir de gaz est entouré d'un boîtier en acier ouvert au fond. Au sommet, des ventilateurs extraient le gaz d'échappement vers des filtres, qui recueillent le noir de carbone en suspension dans le gaz. Les soupapes dans les tubes d'échappement peuvent réguler la quantité d'air pénétrant dans l'appareil. Plusieurs appareils de noir de gaz sont associés pour former une unité de production. Un vaporisateur d'huile alimente l'ensemble de l'unité. La vitesse de production et le rendement d'un appareil dépendent de la classe de noir de carbone produite. Pour un noir renforçant classique, la vitesse de production est de 7 à 9 kg/h et le rendement est de 60 %. Le rendement pour des noirs de grande qualité pour pigments est beaucoup plus faible (10 à 30 %).

Afin d'éliminer d'éventuelles impuretés, le noir de gaz est tamisé, puis densifié, granulé ou soumis à un traitement oxydatif (voir paragraphe 4.2.4). Une telle oxydation de surface accrue améliore les propriétés du noir de carbone [47, InfoMil, 2002].

4.2.3.3 Procédé au noir de fumée

Le procédé au noir de fumée est le plus ancien procédé de production à l'échelle industrielle. À l'heure actuelle, seules quelques usines produisent encore des noirs plutôt grossiers (avec un diamètre de particule moyen d'environ 100 nm) ayant des propriétés spéciales. Ils sont utilisés en tant que noirs non renforçants ou semi-renforçants dans des articles en caoutchouc et en tant que noir de teinture ayant une faible tendance à la séparation de pigment.

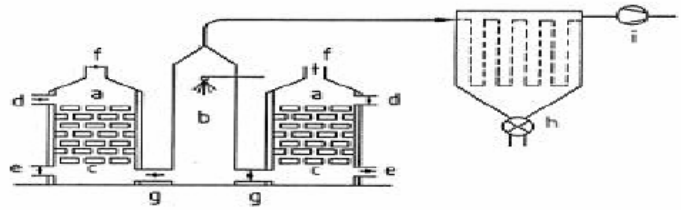
Le procédé au noir de fumée est seulement partiellement continu. La matière première, de l'huile avec une teneur en hydrocarbures aromatiques élevée, est brûlée dans des cuves en acier plates d'un diamètre pouvant atteindre 1,5 m.

L'huile est continuellement introduite dans la cuve pour maintenir un niveau constant de matière première. Le gaz d'échappement contenant le noir de carbone est pompé dans un tuyau d'échappement conique, enduit d'un revêtement interne en céramique et conduisant au système de refroidissement et de recueillement. Les propriétés du noir de carbone peuvent être influencées dans une certaine mesure par la variation de la distance entre la cuve et l'orifice d'échappement et par la quantité d'air pompée dans l'appareil. Un appareil à noir de fumée peut produire 100 kg/h de noir de carbone. Le procédé de production doit être interrompu à certains intervalles de temps afin d'éliminer les résidus contenant de la coke dans les cuves.

4.2.3.4 Procédé au noir thermique

Certains procédés spéciaux de production de noir de carbone sont fondés sur la décomposition thermique d'hydrocarbures gazeux inférieurs ou d'huiles de pétrole atomisées en l'absence d'air. Le procédé au noir thermique, développé dans les années 1930, est encore utilisé pour la production de noirs de carbone grossiers (noirs de carbone non renforçants) pour des applications spéciales dans l'industrie du caoutchouc. Contrairement aux procédés décrits précédemment, la génération d'énergie et la réaction de pyrolyse ne sont pas réalisées simultanément.

Une usine de noir thermique consiste en deux fourneaux, qui sont utilisés pour des périodes alternées de chauffage et de production d'environ 5 min (voir figure 4.5 ci-dessous).



a) Réacteur de noir thermique ; b) Refroidisseur ; c) Briques de remplissage ; d) Orifice d'entrée de la matière première ; e) Orifice d'entrée de la matière première secondaire ; f) Orifice de sortie de la matière première secondaire brûlée ; g) Orifice de sortie des produits de pyrolyse ; h) Orifice de sortie du noir de carbone ; i) Soufflerie

Figure 4.5 : Procédé au noir thermique [47, InfoMil, 2002]

Chacun des fourneaux cylindriques (4 m de diamètre et 6 m de hauteur) contient un réseau de briques résistantes à la chaleur. Ils sont chauffés avec du gaz naturel ou de l'huile et de l'air. À une température d'environ 1 400 °C, l'arrivée d'air est fermée et seule la matière première est introduite pour la pyrolyse. Cette réaction étant endothermique, la température chute. À environ 900 °C, une nouvelle période de chauffage est nécessaire.

Le produit quittant le fourneau, du noir de carbone et de l'hydrogène presque pur, est refroidi par injection d'eau dans un canal ascendant. Le noir de carbone est séparé dans le système de recueillement. La dilution du gaz naturel avec de l'hydrogène recyclé peut permettre la fabrication de noirs de carbone d'une taille de particule plus petite. Des noirs thermiques fin (noirs FT) avec des tailles moyennes de particule primaire comprises entre 120 et 200 nm ont été fabriqués de cette manière, mais leur production a maintenant été interrompue. Les noirs thermiques moyens (noirs MT) avec des tailles moyenne de particules comprises entre 300 et 500 nm sont encore produits et sont obtenus en utilisant une matière première non diluée. Le rendement en noirs MT est d'environ 40 % par rapport à la quantité totale de matière première utilisée.

Les noirs thermiques sont utilisés dans des articles mécaniques en caoutchouc souvent à base de polymères synthétiques, p. ex. de fluoro élastomères, qui sont conçus pour des applications spécialisées. À l'heure actuelle, les noirs thermiques confèrent des propriétés physiques spécifiques au produit final, p. ex. une résistance à la compression ou à la déformation permanente, à des niveaux ne pouvant pas être atteints en utilisant une classe au fourneau classique.

4.2.3.5 Procédé au noir d'acétylène

L'acétylène et les mélanges d'acétylène avec des hydrocarbures légers constituent les matières premières pour un procédé qui est utilisé depuis le début des années 1900. Contrairement à d'autres hydrocarbures, la décomposition de l'acétylène est hautement exothermique.
Le procédé d'explosion discontinu, qui était principalement utilisé pour la production de noirs de couleur, est le plus ancien procédé technique. Des procédés continus ont été développés plus tard avec des vitesses de production atteignant 500 kg/h. De l'acétylène ou des gaz contenant de l'acétylène sont introduits dans un réacteur cylindrique préchauffé comportant un revêtement interne en céramique. Une fois démarrée, la chaleur de décomposition générée maintient la réaction.

Le noir de carbone est recueilli dans des cuves de décantation et des cyclones. Environ 95 à 99 % du rendement théorique est obtenu.
Les particules primaires de noir d'acétylène ont des formes différentes de celles des autres noirs de carbone. En raison de leur prix relativement élevé, l'application des noirs d'acétylène est limitée à des usages spéciaux, p. ex dans les piles sèches. La production mondiale totale est d'environ 40 kt par an.

4.2.3.6 Autres procédés de fabrication

Dans un plasma, les vapeurs d'hydrocarbures peuvent être décomposées presque quantitativement en carbone et en hydrogène. De nombreux producteurs de noirs de carbone ont entrepris des recherches dans ce domaine. Selon les descriptions de nombreux brevets, ce procédé peut être utilisé pour fabriquer des noirs de carbone de petite taille de particules avec de nouvelles propriétés. Le procédé à l'arc électrique est le seul procédé à grande échelle utilisant des réactions plasma par lequel de grandes quantités de noir de carbone ont été produites en tant que sous-produit de la fabrication d'acétylène. Les particules de noir de carbone par arc ressemblent à celles de noir d'acétylène. La taille moyenne des particules primaires est d'environ 35 mm. Ce type de noir de carbone n'est plus utilisé aujourd'hui en tant que pigment. Plus d'informations concernant le procédé au plasma sont disponibles au paragraphe 9.4.

Le prix des matières premières, et donc la profitabilité des procédés de production de noir de carbone, dépendant fortement de l'industrie pétrochimique, plusieurs tentatives ont eu lieu pour trouver de nouvelles matières premières. Des procédés d'obtention de noir de carbone directement à partir de charbon, ou d'isolation de noir de carbone à partir de pneus usagés ont par exemple été étudiés. Aucun d'entre eux n'a toutefois pris une importance commerciale à ce jour. D'un autre côté, l'argile, le charbon broyé et la coke ont trouvé des utilisations limitées en tant que substituts pour des noirs de carbone très grossiers, principalement les noirs thermiques et certains noirs semi-renforçants. L'augmentation de l'usage de silice précipitée dans les pneus et les articles mécaniques en caoutchouc, principalement en mélange avec des agents de couplage à base d'organosilane, qui à l'origine indiquait une recherche accrue de matières de remplissage non à base d'huile, à conduit à de nouvelles propriétés du caoutchouc.

4.2.4 Traitement oxydatif du noir de carbone

La présence de groupements fonctionnels contenant de l'oxygène à la surface des noirs de carbone influence fortement leurs propriétés d'application. Des teneurs élevées en composants volatiles, c'est à dire des concentrations élevées en oxydes de surface, diminuent le taux de vulcanisation et améliorent les caractéristiques d'écoulement des encres. La brillance des laques et des revêtements est accrue, la teinte est déplacée de brunâtre à bleuâtre et la profondeur du noir (degré de noirceur) augmente souvent. En raison des conditions de production, seuls les noirs de gaz (et les noirs au tunnel) sont recouverts dans une certaine mesure d'oxydes de surface acides. Les noirs de fourneau ne contiennent que de faibles quantités d'oxygène sous forme d'oxydes de surface basiques. Afin de modifier leurs propriétés de couleur, certains noirs pour pigments sont post-traités par oxydation à l'échelle commerciale. Selon l'agent oxydant et les conditions de réaction choisis, différents types d'oxydes de surface sont formés dans des quantités variantes. La méthode la plus simple pour oxyder la surface du noir de carbone est de le post-traiter avec de l'air entre 350 et 700 °C (voir figure 4.6).

Le degré d'oxydation est toutefois limité. Des teneurs plus élevées en oxydes de surface et un meilleur contrôle du procédé sont obtenus en utilisant de l'acide nitrique, des mélanges de NO_2 et d'air ou de l'ozone. Des solutions aqueuses telles que des solutions d'hypochlorite de sodium peuvent également être utilisées en tant qu'agents oxydants. En règle générale, tous les agents fortement oxydants peuvent être utilisés, soit sous forme de gaz, soit en solution. La plupart des procédés d'oxydation de surface du noir de carbone sont réalisés à des températures élevées. Les noirs de carbone oxydés peuvent contenir jusqu'à 15 % en poids d'oxygène. Ils sont fortement hydrophiles, et certains d'entres eux forment spontanément des solutions colloïdales dans l'eau. Dans les systèmes d'encres d'impression polaires, ainsi que dans les laques et dans les revêtements, l'oxydation de surface permet d'obtenir une meilleure mouillabilité et une meilleure dispersibilité, réduisant ainsi la consommation de liant.

L'oxydation de surface du noir de carbone avec de l'oxyde nitrique et de l'air peut être réalisée industriellement dans un réacteur à lit fluidisé. Une unité de post-traitement appropriée consiste en une cuve de préchauffage, dans laquelle le noir de carbone est fluidisé et chauffé, une cuve de réaction destinée à réaliser l'oxydation de surface, et une cuve de désorption, dans laquelle l'oxyde nitrique adsorbé est éliminé.

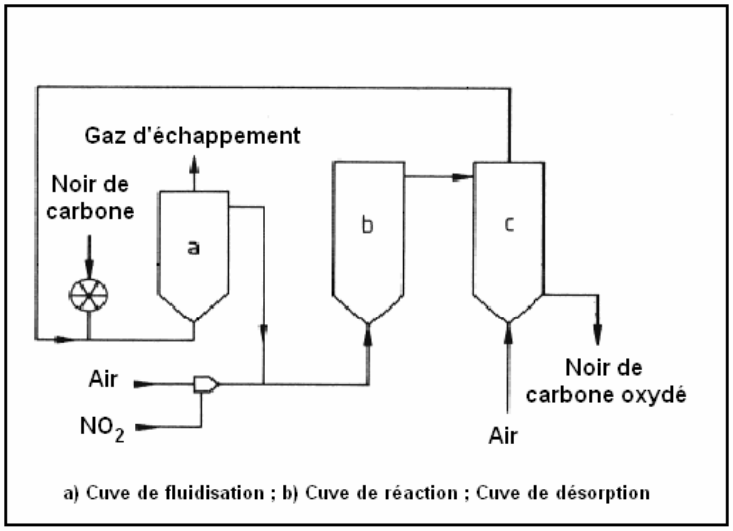


Figure 4.6 : Équipement pour le traitement oxydatif du noir de carbone en lit fluidisé [47, InfoMil, 2002]

Les températures de réaction se situent généralement entre 200 et 300 °C. Selon le degré d'oxydation, le temps de séjour peut atteindre plusieurs heures. L'oxyde nitrique agit principalement en tant que catalyseur, l'oxygène de l'air étant le véritable agent oxydant. L'oxydation du noir poudreux avec de l'ozone est également réalisée à l'échelle commerciale. Une autre méthode courante d'oxydation de surface est réalisée pendant la granulation. L'acide nitrique est utilisé au lieu de l'eau en tant qu'agent de granulation. La surface est oxydée lors du séchage des billes humides à température élevée.

4.2.5 Noir de carbone : propriétés physiques et chimiques

4.2.5.1 Propriétés physiques

Morphologie

DIN 53206 distingue trois niveaux de taille de particule : (1) les particules primaires (identifiables en tant que particules individuelles par des méthodes physiques d'analyse), (2) les agrégats (assemblages de particules primaires, condensées sous forme de chaînes ou d'amas ; les agrégats ne peuvent pas être rompus en particules primaires, quel que soit le procédé de dispersion) et (3) les agglomérats (assemblages lâches d'agrégats, maintenus par des forces de Van der Waals).

4.2.5.2 Propriétés chimiques

Composition chimique
Selon le procédé de fabrication, la matière première et éventuellement le post-traitement chimique, la composition chimique globale, déterminée par analyse élémentaire, est comprise dans les limites données dans le tableau ci-dessous [47, InfoMil, 2002] :

Carbone	80,0 à 99,5 % en poids
Hydrogène	0,3 à 1,3 % en poids
Oxygène	0,5 à 15,0 % en poids
Azote	0,1 à 0,7 % en poids
Soufre	0,1 à 2 % en poids

La teneur en cendre de la plupart de noirs de fourneau est inférieure à 1 % en poids. Les composants de cendre peuvent résulter de la matière première, des sels injectés pour contrôler la structure et des sels contenus dans l'eau de traitement. La teneur en cendre des noirs de gaz est inférieure à 0,02 %.

Comportement à l'oxydation
Les noirs de carbone industriels ne s'enflamment pas spontanément lorsqu'ils sont stockés à l'air à 140 °C. Lorsqu'il est enflammé à l'air, le noir de carbone rougeoie doucement. Contrairement au charbon, des explosions de poussières ne sont pas observées dans des conditions normales de test. Du noir de carbone associé à une énergie importante (>1 kJ) et avec une distribution appropriée d'un mélange poussière de noir de carbone/air (la limite inférieure d'explosion est 50 g/m^3) peut toutefois être rendu explosif.

4.3 Consommation actuelle et niveaux d'émission - le procédé au fourneau

4.3.1 Introduction

En ce qui concerne les aspects environnementaux de la production de noir de carbone, une distinction peut être réalisée entre les différents procédés de production de noir de carbone, tels que les procédés au noir de fourneau, noir thermique, noir au tunnel et noir de fumée. Cependant, plus de 95 % des usines dans le monde utilisant le procédé au noir de fourneau, ce paragraphe ne traitera que des aspects environnementaux du procédé au noir de fourneau. Le paragraphe 4.3.2 décrit les émissions du procédé au noir de fourneau dans l'air. Les paragraphes 4.3.3 et 4.3.4 donnent respectivement une description des déversements dans l'eau et de la production de déchets du procédé au noir de fourneau. La section 4.3.5 traite de la consommation d'énergie.

4.3.2 Émissions dans l'air

4.3.2.1 Émissions possibles dans l'air

En ce qui concerne le procédé au noir de fourneau, une distinction peut être faite entre la purge de gaz résiduaire non brûlé, les émissions issues des dispositifs de combustion du gaz résiduaire (torches, chaudières, incinérateurs), les émissions issues des séchoirs de produit fonctionnant avec le gaz résiduaire et les purges du système de filtration. Les différents polluants potentiels et leur origine sont répertoriés au tableau 4.7.

Émission	Origine
Monoxyde de carbone (CO)	• produit de la combustion incomplète dans le réacteur • produit de la combustion incomplète dans les séchoirs, chaudières, torches, etc.
Dioxyde de carbone (CO_2)	• produit de la combustion totale dans le réacteur • produit de la combustion totale dans les séchoirs, chaudières, torches, etc.
Oxydes de soufre (SO_x)	• oxydation de composés de soufre de la matière première dans le réacteur • oxydation de composés de soufre présents dans les gaz résiduaires
Composés de soufre réduits (sulfure d'hydrogène (H_2S), disulfure de carbone (CS_2), sulfure de carbonyle (COS))	• décomposition et oxydation partielle de composés de soufre de la matière première dans le réacteur
Oxydes d'azote (NO_x)	• oxydation de composés d'azote de la matière première dans le réacteur • NO_x thermiques issus du réacteur • NO_x du combustible issus des séchoirs, chaudières, torches, etc. • NO_x thermiques issus des séchoirs, chaudières, torches, etc. • post-traitement oxydatif du noir de carbone avec NO_2 ou HNO_3
Autres composés d'azote (cyanure d'hydrogène (HCN), ammoniac (NH_3)	• décomposition de composés d'azote de la matière première dans le réacteur
Composés organiques volatiles (COV) (p. ex. méthane, acétylène, éthylène)	• décomposition incomplète de matière première dans le réacteur
Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA)	• décomposition incomplète de matière première
Matière particulaire (p. ex. poussière de noir de carbone)	• fuite par le système de filtration derrière le réacteur • fuite par le système de filtre dépoussiéreur, p. ex. derrière le séchoir • fuite de la chambre de combustion thermique (p. ex. chaudière, torche) • émissions fugaces dues au stockage, au transport et à l'emballage
Métaux lourds (ML)	• présents en tant qu'impuretés sous forme de traces dans certaines matières premières.

Tableau 4.7 : Polluants potentiels du procédé au noir de fourneau et leur origine [47, InfoMil, 2002]

4.3.2.2 Purge du gaz résiduaire

Le « gaz résiduaire » constitue une importante source potentielle d'émissions dans l'air. Le gaz résiduaire est issu du réacteur après la séparation du produit. Il s'agit de gaz à faible pouvoir calorifique ayant une teneur élevée en humidité du fait de la vapeur d'eau de trempe. Il contient de l'hydrogène (H_2), des oxydes de carbone (CO et CO_2), des composés de soufre réduits (H_2S, CS_2 et COS), du dioxyde de soufre (SO_2), des composés d'azote (N_2, NO_x et NH_3) et des composés organiques volatiles tels que l'éthane et l'acétylène.

La composition du gaz résiduaire peut considérablement varier selon la classe de noir de carbone produite et la matière première utilisée. Un aperçu de la composition du gaz résiduaire est donné au tableau 4.8 ci-dessous. Lors de la production de petites particules, la teneur en espèces organiques a tendance à être plus faible et les émissions de monoxyde de carbone tendent à être plus importantes, ce qui correspond aux températures plus élevées et aux rendements plus faibles obtenus. Comme mentionné au paragraphe 4.2.3.1, les rendements en noir de carbone peuvent

varier entre 10 et 65 %, selon la classe produite et les matières premières utilisées. La présence de composés de soufre dans le gaz résiduaire (oxydes de soufre, sulfure d'hydrogène et composés organiques volatiles de soufre) dépend de la teneur en soufre de la matière première.

À l'heure actuelle, l'exigence standard classique pour le traitement du gaz résiduaire est dans de nombreux pays le brûlage à la torche, afin de détruire les composants odorants et toxiques. Des procédés de récupération de la teneur énergétique du gaz résiduaire sont également utilisés le cas échéant, voir le tableau 4.16. La combustion du gaz résiduaire est par exemple pratique courante en Allemagne [85, EIPPCB, 2004-2005]. La combustion du gaz résiduaire génère des gaz de combustion présentant différentes caractéristiques environnementales. Les émissions potentielles issues de la combustion du gaz résiduaire sont répertoriées au paragraphe 4.3.2.3.

La purge du gaz résiduaire non brûlé peut être autorisée dans des cas d'urgences, lors de périodes de démarrage ou d'arrêt ou lors de période de changement de classe. Certaines usines sont autorisées à émettre le gaz résiduaire sous forme d'un procédé de purge continu. La composition type d'un gaz résiduaire de noir de carbone est donnée au tableau 4.8. Ces valeurs ne reflètent toutefois pas la composition du gaz résiduaire rencontré dans toutes les installations de noir de carbone. Des variations significatives peuvent avoir lieu en raison de l'utilisation de différentes matières premières et de la production de différentes classes de noir de carbone.

Composé	**Minimum (% vol., humide)**	**Maximum (% vol., humide)**
Humidité (H_2O)	29,6	50
Azote (N_2)	32,7	46,2
Hydrogène (H_2)	6,6	14
Monoxyde de carbone (CO)	6,1	11,7
Dioxyde de carbone (CO_2)	1,5	3,9
Oxygène (O_2)	0	1,85
Méthane (CH_4)	0,07	0,78
Acétylène (C_2H_2)	0,03	0,7
	Minimum (ppmv, humide)	**Maximum (ppmv, humide)**
Oxydes de soufre (SO_2)	5	260
Sulfure d'hydrogène (H_2S)	63	2 500
Sulfure de carbonyle (COS)	3	300
Disulfure de carbone (CS_2)	11	800
Mercaptans (R-SH)	Traces	180
Oxydes d'azote (NO_2)	5	310
Ammoniac (NH_3)	42	60
Cyanure d'hydrogène (HCN)	130	564
Éthane/éthène (C_2H_6/C_2H_4)	50	3 612
Propane/autres C_3		
Butane/autres C_4		
Pentane/autres C_5		
Hexane/autres C_6		

Tableau 4.8 : Composition type d'un gaz résiduaire de noir de carbone [47, InfoMil, 2002]

4.3.2.3 Émissions issues du dispositif dédié à la combustion de gaz résiduaires

Les émissions gazeuses toxiques et odorantes de gaz résiduaire, telles que H_2S, des composés organiques volatiles de soufre (CS_2, COS) et CO, sont contrôlées par combustion thermique, en utilisant par exemple des torches, des chaudières ou des incinérateurs. Les chambres de combustion thermique permettent d'atteindre une oxydation sensiblement complète des composés organiques et peuvent oxyder les composés de soufre dans les gaz de combustion du procédé. Des rendements de combustion de 99,6 % pour le sulfure d'hydrogène et de 99,8 % pour le monoxyde de carbone ont été mesurées pour la torche d'une usine de noir de carbone [47, InfoMil, 2002]. Les émissions particulaires peuvent également être réduites par combustion d'une partie des particules

de noir de carbone. Les émissions de dioxyde de soufre sont cependant accrues en raison de l'oxydation du sulfure d'hydrogène et des composés organiques volatiles de soufre. Par ailleurs, il est important de réaliser que la combustion augmentera également les émissions d'oxydes d'azote. En Europe occidentale, il est courant de récupérer l'énergie issue du gaz résiduaire sous forme de chaleur, vapeur et/ou électricité. Les chambres de combustion traitent généralement environ 70 % du gaz résiduaire généré. Les 30 % restants sont généralement utilisés en tant que combustible dans les séchoirs de l'unité de granulation par voie humide.

4.3.2.4 Émissions issues des séchoirs de l'unité de granulation par voie humide

Le noir de carbone granulé par voie humide est transportée vers un séchoir (généralement un tambour rotatif), dans lequel les granules secs sont séchés directement ou indirectement, selon le système choisi. Le système indirect est le plus courant. Les gaz résiduaires sont généralement utilisés en tant que source de chaleur. Il est en effet bénéfique de réduire la consommation de combustible fossile. Les gaz de combustion issus d'un séchoir chauffé de manière indirecte peuvent être mélangés avec l'eau s'évaporant du séchoir dans une cheminée commune ou être libérés dans l'atmosphère par des cheminées séparées. Outre le noir de carbone issu du système de filtration du séchoir, d'autres contaminants peuvent être présents dans les cheminées. Ces contaminants comprennent les oxydes de soufre, les oxydes d'azote et la partie non brûlée de chacune des espèces présentes dans le gaz de purge principal du procédé (gaz résiduaire). Lorsque le noir de carbone est séché directement, les émissions susmentionnées sont contenues dans le même courant gazeux.

4.3.2.5 Purges du système de filtration

Le noir de carbone est séparé du gaz résiduaire dans le filtre de séparation du produit, qui consiste en un type particulier de sac de filtration. Le noir de carbone qui n'est pas capturé dans ce filtre est entraîné dans le gaz résiduaire. Les niveaux de noir de carbone dans le gaz résiduaire après le filtre sont normalement inférieurs à 100 mg/m^3. La fuite de noir de carbone au niveau de ce filtre représentant une perte de produit, l'opérateur doit d'efforcer de maintenir ce niveau aussi bas que possible. Le noir de carbone (floconneux) recueilli est transporté pneumatiquement par air vers un autre système de sac de filtration, dans lequel le noir de carbone est séparé de l'air de transport, puis introduit dans le granuleur. Les émissions issues de ce filtre sont relâchées dans l'atmosphère. Les niveaux d'émission issus de ce filtre sont généralement inférieurs à 50 mg/Nm^3.

4.3.2.6 Émissions fugaces

Les matières premières pétro et carbo-chimiques utilisées dans l'industrie du noir de carbone ont une faible pression de vapeur et les réservoirs de stockage des matières premières ne constituent qu'une source mineure d'émissions organiques fugaces. Les émissions fugaces de noir de carbone (matière particulaire) sont issues du nettoyage, de renversements et de fuites lors du stockage, du transport et de l'emballage. Lorsque l'opérateur suit des pratiques d'entretien correctes, les émissions fugaces peuvent être insignifiantes.

4.3.2.7 Récapitulatif des émissions dans l'air

En raison de la grande variété de configurations d'usines, de compositions de matières premières et de types de produits, il est difficile de présenter un aperçu des émissions issues d'usines de noirs de carbone représentatif de toutes les usines.

Certaines usines fonctionnent avec des cheminées séparées pour les unités de combustion des gaz résiduaires et pour les séchoirs de produit, alors que d'autres combinent les gaz de combustion issus de ces sources. Une tentative de présenter les émissions par source potentielle (p. ex. combustion des gaz résiduaires, séchoirs, système de filtration) a été abandonnée pour cette raison.

Les VDI allemandes ont cependant présenté un aperçu dans son document VDI 2580 de 1992 [47, InfoMil, 2002], qui est considéré comme fournissant un bon aperçu indicatif des émissions pouvant être attendues d'usines de noir de fourneau - voir le tableau 4.9 ci-dessous. Ce tableau se fonde sur l'hypothèse que tous les gaz résiduaires générés sont brûlés [47, InfoMil, 2002].

Composant de l'émission	Émission spécifique (kg/tonne de noir de carbone)	Concentration de l'émission* (mg/Nm^3 à 10 % de O_2)
Matière particulaire	0,2 - 0,4	10 - 30
Dioxyde de soufre (SO_2)	6,5 - 22,0**	400 - 1400
Oxydes d'azote (NO_2)	6,0 - 15,0	400 - 900
Monoxyde de carbone	2,0 - 3,0	120 - 200
Composés organiques volatiles (C total)	jusqu'à 0,7	jusqu'à 50
* Concentration de l'émission à 273,15 K, 101,3 kPa dans des conditions sèches, normalisée à 10 % d'O_2. Ce pourcentage d'oxygène serait représentatif d'une situation où tous les gaz d'échappement seraient émis par une cheminée centrale. ** La gamme correspond à une teneur en soufre dans la matière première de 0,3 à 1,0 % en poids. Les niveaux réels autorisés en soufre dans la matière première sont supérieurs à 1 % de S pour la plupart des usines européennes et significativement plus élevés pour toutes les usines nord-américaines (voir paragraphe 4.4.2 ci-dessous). Remarque : Le benzène pourrait également être inclu en tant que composant de l'émission [85, EIPPCB, 2004-2005]. Pour le benzène, TA Luft donne une concentration d'émission inférieure à 5 mg/Nm^3.		

Tableau 4.9 : Valeurs types d'émission pour des usines de noir de fourneau [47, InfoMil, 2002]

4.3.3 Émissions dans l'eau

De l'eau est utilisée pour le procédé de production ou pour des commodités non liées au procédé. Les deux paragraphes suivants présentent les déversements dans l'eau liés et non liés au procédé.

4.3.3.1 Courants d'eau associés au procédé

Dans le procédé de production, les courants d'eau suivants sont distingués :

- eau de trempe (gaz résiduaire du réacteur)
- eau de lavage pour les installations du procédé (et les sols)
- eau d'épuration utilisée lors du démarrage/préchauffage du réacteur
- eau utilisée pour la granulation
- eau de refroidissement pour le revêtement du réacteur
- eau d'alimentation de la chaudière (le cas échéant)
- eau de refroidissement pour la centrale électrique ou la chambre de combustion thermique.

De l'eau potable est normalement utilisée pour les applications susmentionnées [47, InfoMil, 2002]. Il convient de noter qu'en dehors de l'eau de refroidissement, seule l'eau d'épuration et l'eau de lavage conduisent potentiellement à un déversement d'eau. L'eau de trempe et l'eau utilisée pour la granulation par voie humide sont complètement évaporées pendant le procédé.

4.3.3.2 Courants d'eau non associés au procédé

Les courants d'eau non associés au procédé suivants sont distingués :

- eau utilisée dans les laboratoires
- eau utilisée à des fins sanitaires
- écoulement d'eau de surface et eau de pluie

Ces courants d'eau ne sont pas spécifiques à l'industrie du noir de carbone et ne sont pas traités dans ce document.

4.3.3.3 Déversements potentiels

Certains courants d'eau peuvent être réutilisés en tant qu'eau de procédé pour la trempe des mélanges gaz/noir de carbone issus des réacteurs, si cela n'affecte pas la qualité du produit. Avant une réutilisation pour la trempe, les courants d'effluents d'eau sont filtrés. Le résidu de filtration (noir de carbone) pourrait être vendu en tant que colorant. Il a été prouvé que, hors eau de refroidissement, un déversement nul dans l'eau est possible pour certains types d'usines de noir de carbone. Toutefois, la production de noir pour caoutchouc et de presque toutes les classes de noir de spécialité nécessite une eau de trempe propre. Les polluants, tels que les minéraux ou les sels, affectent sensiblement, et négativement, les propriétés spécifiques du produit et font donc obstacle à la réutilisation des eaux usées [47, InfoMil, 2002]. Les polluants potentiels dans l'eau du procédé sont les solides en suspension (principalement du noir de carbone), la demande chimique en oxygène (DCO) et l'huile. La demande chimique en oxygène peut être partiellement introduite par la prise d'eau et est généralement inférieure à 100 mg/l. Les solides en suspension (principalement du noir de carbone) sont normalement filtrés avant un déversement (ou une réutilisation) à des niveaux inférieurs à 20 mg/l. L'huile et les composés associés ne sont attendus en quantités significatives qu'en cas de déversement ou de fuite d'huile. Dans certaines usines, une partie, voire l'ensemble, des courants générés par le procédé sont (après filtration) utilisés dans le procédé. Les principaux polluants dans l'eau de refroidissement sont la chaleur (jusqu'à 30 GJ/tonne de noir de carbone) et les agents de conditionnement du système de refroidissement. Il peut être conclu que les émissions dans l'eau ont une importance mineure pour l'industrie du noir de carbone.

4.3.4 Déchets solides

Selon la législation européenne, les déchets peuvent être divisés en déchets dangereux et non dangereux. Ceux-ci sont décrits dans les deux paragraphes suivants.

4.3.4.1 Déchets dangereux

Les déchets dangereux suivants peuvent être distingués [47, InfoMil, 2002] :

- huile usagée ou utilisée
- boue d'huile (p. ex. due au nettoyage des réservoirs de stockage ou à une fuite)
- déchets dangereux générés dans les ateliers, les laboratoires et les bureaux.

Les procédés de production de noir de carbone ne génèrent que très peu de déchets dangereux directs. Ceci est principalement dû à la réutilisation des huiles usagées et, si possible, des boues d'huiles en tant que matière première [47, InfoMil, 2002]. Il peut donc être conclu que dans les usines de production de noir de carbone, presque tous les déchets dangereux ne sont générés que dans les ateliers, les laboratoires ou les bureaux supportant le procédé de production. Les quantités sont relativement faibles par rapport aux quantités de noir de carbone produit.

4.3.4.2 Déchets non dangereux

Les déchets non dangereux suivants peuvent être distingués [47, InfoMil, 2002] :

- noir de carbone inférieur aux normes
- « Gâteau de noir de carbone »
- déchets réfractaires
- sacs de filtration usagés (systèmes de filtration du noir de carbone)
- plastique (matériau d'emballage)
- papier et carton (matériau d'emballage)
- déchets à base de bois (palettes)
- métaux (ferreux/non ferreux)
- déchets de démolition (débris non émis régulièrement)
- déchets municipaux (cantine).

Les procédés de fabrication de noir de carbone génèrent des déchets non dangereux par production de noir de carbone inférieur aux normes. Ce matériau peut être retraité, vendu en tant que colorant

pour matériaux de construction, vendu à des centrales électriques ou éliminé par combustion ou enfoui en décharges. En comparaison de la production de noir de carbone, la quantité de déchets réfractaires est d'environ 0,02 à 0,1 % [47, InfoMil, 2002]. À l'heure actuelle, ces déchets réfractaires consistent en de l'alumine pure, qui peut être considérée comme un déchet non dangereux. Ce matériau réfractaire est enfoui en décharges. De ce qui précède, il peut être conclu que les déchets dangereux et non dangereux ont une importance mineure pour l'industrie du noir de carbone.

4.3.5 Consommation d'énergie

Il est difficile en règle général de faire un bilan énergétique précis du procédé au noir de fourneau, pour les raisons suivantes :

- la partie précise de la matière première qui est convertie en noir de carbone est inconnue
- la récupération d'énergie pour usage interne et externe a lieu sous différentes formes (p. ex. électricité et vapeur). Le gaz résiduaire est même parfois vendu en tant que tel. Presque toutes les usines de production de noir de carbone réutilisent une partie substantielle (15 à 30 %) du gaz résiduaire dans leurs séchoirs. Toutefois, pour la combustion du reste du gaz résiduaire, de nombreuses configurations de chambres de combustion contrôlées, de chaudières, d'installations de production combinée de chaleur et d'énergie (coproduction) [86, The Council of the EU, 2004] et/ou de torches sont utilisées [47, InfoMil, 2002]
- la matière première et les conditions de fonctionnement sont fréquemment modifiées afin de produire différentes classes de noir de carbone. Par conséquent, la teneur énergétique de la matière première, ainsi que le débit et le pouvoir calorifique du gaz résiduaire, varie. Par ailleurs, des pertes d'énergie ont lieu lors des démarrages et des arrêts.

Le tableau 4.10 présente la consommation énergétique électrique totale type pour les usines de noir pour caoutchouc (rendement supposé 50 % pour le noir pour caoutchouc).

Capacité nominale	**tonnes de noir de carbone/an**	<50 000	50 000 - 75 000	>75 000
Électricité	**kWh/tonne de noir de charbon**	550	480	430
	GJ/tonne de noir de charbon	2	1,73	1,55

Tableau 4.10 : Consommation énergétique électrique totale type pour les usines de noir pour caoutchouc [47, InfoMil, 2002]

Un bilan énergétique approximatif pour une usine de production de noir de fourneau pour caoutchouc est présenté au tableau 4.11.

ENTRANT		**SORTANT**	
Flux	GJ/tonne NC	Flux	GJ/tonne NC
Matière première primaire (*)	57.35-66.6	Produit (#)	33
Matière première secondaire (**)	11.1-14.8	Gaz résiduaire (##)	17-38
Électricité	1.55-2.0	Autres	12-27
(*) Fondé sur un pouvoir calorifique de 37 MJ/kg et une consommation de matière première de 1,55 à 1,80 tonnes/tonne de NC. (**) Fondé sur un pouvoir calorifique de 37 MJ/Nm^3 et une consommation de 300 à 400 Nm^3/tonne de NC. (#) Fondé sur un pouvoir calorifique de 33 MJ/kg de NC. (##) Fondé sur un pouvoir calorifique de 1,7 à 3,8 MJ/Nm^3 de gaz résiduaire et une production de gaz résiduaire d'environ 10 000 Nm^3/tonne de NC.			

Tableau 4.11 : Bilan énergétique approximatif pour une usine de noir au fourneau pour caoutchouc [47, InfoMil, 2002]

Comme le montre le tableau 4.11 ci-dessus, les principaux porteurs d'énergie entrant dans le fourneau sont : (1) la matière première primaire, (2) la matière première secondaire et (3) l'électricité. Les principaux flux d'énergie sortant peut être répartis en : (4) produit, (5) gaz

résiduaire et (6) autres (p. ex. perte de chaleur par gaz de combustion, eau de refroidissement, rayonnement, etc.).
La plupart des usines utilisent une partie du gaz résiduaire généré pour le chauffage des séchoirs du procédé de granulation en voie humide. La quantité de ce gaz résiduaire varie entre 15 et 35 % de la production de gaz résiduaire, selon les exigences en combustible du séchoir. De nombreuses usines en Europe occidentale utilise le gaz résiduaire restant pour générer de la vapeur et (dans certaines usines) de l'électricité. La récupération potentielle du gaz résiduaire restant pour une installation de production combinée de chaleur et d'énergie (coproduction) à une efficacité globale de 80 % est de 9 à 26 GJ/tonne de NC. Une partie de la vapeur (et de l'électricité) produite peut être utilisée à plusieurs emplacements dans le procédé, mais en général, les usines qui récupèrent la teneur totale en chaleur du gaz résiduaire sont des producteurs nets d'énergie et bénéficient d'un consommateur extérieur [47, InfoMil, 2002].

4.4 Techniques à prendre en considération pour la détermination de la MTD

Ce paragraphe décrit les techniques généralement considérées comme pouvant potentiellement atteindre un niveau élevé de protection environnementale dans les industries dans le cadre de ce document. Les systèmes de gestion, les techniques intégrées aux procédés et les mesures en fin de canalisation sont incluses, mais un certain recoupement existe entre ces trois systèmes lors de la recherche des résultats optimums.

Les procédures de prévention, de contrôle, de minimisation et de recyclage sont prises en compte, ainsi que la réutilisation des matériaux et de l'énergie.

Les techniques peuvent être présentées individuellement ou de manière combinées pour atteindre les objectifs de l'IPPC. L'annexe IV de la directive liste un nombre de considérations générales à prendre en compte lors de la détermination des MTD. Les techniques décrites dans ce paragraphe se réfèreront à une ou plusieurs de ces considérations. Dans la mesure du possible, une structure standard est utilisée pour décrire chaque technique, afin de permettre la comparaison des techniques et une évaluation objective selon la définition de la MTD donnée dans la directive.

Le contenu de ce paragraphe est une liste non exhaustive de techniques. Il est possible que d'autres techniques existent ou soient développées, également valides dans le cadre des MTD.

En règle générale, une structure standard est utilisée pour décrire chaque technique, telle que présentée au tableau 4.12 :

Type d'informations pris en considération	Type d'informations incluses
Description	Description technique de la technique
Bénéfices environnementaux obtenus	Principaux impacts environnementaux pris en compte par la technique (procédé ou réduction), y compris les valeurs d'émission obtenues et les performances d'efficacité. Aspects environnementaux de la technique par rapport aux autres.
Effets croisés	Tout effet secondaire et inconvénient entraîné par la mise en oeuvre de la technique. Détails des problèmes environnementaux de la technique par rapport aux autres.
Données opérationnelles	Données de performance concernant les émissions/déchets et la consommation (matières premières, eau, énergie). Toute autre information utile concernant le fonctionnement, la maintenance et le contrôle de la technique, y compris la sécurité, les contraintes de fonctionnement de la technique, la qualité du produit obtenu, etc.
Applicabilité	Prise en considération des facteurs impliqués dans l'application et l'adaptation de la technique (p. ex. disponibilité d'espace, spécificité du procédé)
Aspect économique	Informations sur les coûts (investissement et fonctionnement) et toute économie possible (p. ex. consommation réduite en matière première, quantités de déchets) ainsi que la capacité de la technique.
Force motrice pour la mise en oeuvre	Raisons de la mise en oeuvre de la technique (p. ex. autres législations, amélioration de la qualité de production)
Exemples d'usines	Référence à une usine où la technique est rapportée comme utilisée
Références dans la littérature	Littérature pour plus d'informations détaillées sur la technique

Tableau 4.12 : Analyse des informations pour chaque technique décrite dans ce paragraphe

Une référence doit également être faite au paragraphe 8.9, qui fournit des informations clés sur le système de gestion de l'environnement (SGE) qui constitue un outil pour les installations IPPC que les opérateurs peuvent utiliser pour traiter de manière systématique les problèmes de conception, de construction, de maintenance, de fonctionnement et de déclassement.

Les techniques applicable de manière générale dans l'industrie chimique, décrites dans le BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique, ne sont pas incluses dans ce paragraphe (se référer au BREF sur CWW).

4.4.1 Réduction primaire des NO_x

Description

Les émissions de NO_x dans l'industrie du noir de carbone sont principalement associées à la combustion du gaz résiduaire dans des chambres de combustion dédiées à ces fins. Ce paragraphe se focalise sur la réduction des émissions de NO_x lors du procédé de combustion et sur la réduction de l'alimentation en azote lié au combustible. Cette technique est également nommée « réduction primaire des NO_x ».

Il existe un certain nombre d'options pouvant potentiellement être utilisées pour réduire la formation de NO_x lors de la combustion, selon le dispositif de combustion :

- diminuer la température de combustion dans toutes les zones de réaction en dessous de 1 300 °C
- diminuer le temps de séjour dans toutes les zones à température élevée
- diminuer la disponibilité d'oxygène dans les zones de réaction
- choisir un combustible ayant une faible teneur en azote.

En prenant en considération les options susmentionnées, les huit mesures opérationnelles potentielles suivantes sont à la disposition des opérateurs d'usines de noir de carbone :

1. faible excès d'air (LEA)
2. combustion étagée en air (SAC)
3. brûleurs à faibles émissions de NO_x (LNB)
4. préchauffage réduit de l'air (RAP)
5. combustibles à faible teneur en azote (LNF)
6. combustion étagée en combustible (SFC)
7. recirculation du gaz de combustion (FGR)
8. injection d'eau/vapeur (WSI).

Il convient de noter que toutes les mesures susmentionnées ne sont prises en considération que pour une utilisation dans des chambres de combustion thermique fermées. Ces options ne sont pas prises en compte pour l'utilisation de torches en tant que chambres de combustion thermique, ces dernières étant configurées et fonctionnant avec une faible formation et de faibles émissions de NO_x.

L'utilisation de deNO_x primaire dans le réacteur de fabrication de noir de carbone n'est pas possible en raison de l'interférence avec le procédé de production et n'est pas utile en raison de la quantité relativement faible de NO_x se formant dans le réacteur. La majorité des NO_x se forment lors de la combustion thermique du gaz résiduaire.

Parmi les huit mesures de réduction primaire des NO_x susmentionnées, les trois dernières sont également considérées comme impossibles pour les chambres de combustion thermique dans l'industrie du noir de carbone, en raison d'une stabilité réduite de flamme attendue. Pour cette raison, la SFC, la FGR et la WSI ne seront pas traitées plus en détails.

Le faible excès d'air (LEA) constitue la forme la plus simple de réduction de la disponibilité d'oxygène dans la flamme. Le changement du rapport air/combustible est une modification opérationnelle simple et permettra de réduire la formation de NO_x thermiques, ainsi que la formation de NO_x de combustible [47, InfoMil, 2002]. Toutefois, les impacts à prendre en compte sont des émissions plus importantes de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures, ainsi que la

modification de la longueur et de la stabilité de la flamme. Les problèmes de stabilité de la flamme sont encore aggravés par le pouvoir calorifique relativement faible du gaz résiduaire.

Dans la combustion étagée en air (SAC), le principe est principalement de réduire le niveau d'oxygène disponible dans des zones critiques pour la formation des NO_x. La quantité de combustible brûlé au pic de température est également réduite. En général, de 10 à 20 % de l'air total de combustion est utilisé pour l'étagement, mais des niveaux d'étagement de 20 à 40 % sont à l'étude.

En théorie, l'air peut être étagé soit dans le fourneau (séchoir ou chaudière), soit dans le brûleur lui-même. Toutefois, en raison du pouvoir calorifique faible du gaz résiduaire et de la teneur élevée en humidité, l'étagement de l'air dans le fourneau (séchoir ou chaudière) n'est pas exécutable.

L'étagement de l'air dans un fourneau est souvent nommé procédé de combustion en deux étapes (TSC), dans lesquelles l'air introduit dans la zone de combustion est réduit, puis de l'air supplémentaire est introduit après la zone de combustion pour finir la combustion.

Les premiers brûleurs à faibles émissions de NO_x ont été construits dans les années 1970 et fonctionnaient en tant que « brûleur à double registre ». La plupart des fabricants de chaudières et de brûleurs se sont mis à niveau et les nouvelles installations ont développé des LNB. Les détails de la conception diffèrent d'un fabricant à l'autre. Ils sont généralement conçus pour réaliser une combustion retardée par un procédé d'introduction d'air et de combustible. Le niveau d'oxygène disponible est diminué dans des zones critiques pour la formation des NO_x. La quantité de combustible brûlé au pic de température est également réduite. Les LNB produisent des flammes de diffusion relativement longues en favorisant une combustion en deux étapes ou une recirculation du gaz de faible température.

Le préchauffage réduit de l'air (RAP) constitue une autre technique viable, notamment pour la réduction de la formation de NO_x thermiques. Selon cette technique, le préchauffage de l'air de combustion est diminué, ce qui entraîne une température plus basse dans la zone de combustion primaire. Les chaudières présentant une pénalité d'efficacité thermique de 1 % pour chaque réduction de 20 à 25 °C du préchauffage de l'air, cette méthode est couramment utilisée pour réduire (temporairement) l'efficacité de la chaudière dans des situations de production d'énergie en excès. Cette technique devrait convenir aux chaudières dans l'industrie du noir de carbone, car elles doivent également généralement gérer un excès d'énergie.

En ce qui concerne les combustibles à faible teneur en azote (LNF), la teneur en azote de la matière première du noir de carbone varie entre 0,1 et 1,5 % en poids et est à priori associée principalement aux structures aromatiques. Une partie de l'azote des combustibles est transformée dans le réacteur de formation du noir de carbone en cyanure d'hydrogène (HCN), ammoniac (NH_3) et oxydes d'azote (NO_x), l'autre partie étant transformée en azote (N_2) ou restant dans le produit. Bien que la formation de NO_x liée au combustible dépende également de la température et de la disponibilité d'oxygène, le choix d'une matière première et/ou d'un combustible à faible teneur en azote réduira la quantité de composés d'azote dans le gaz résiduaire et réduira donc la quantité de NO_x formés dans les unités de combustion du gaz résiduaire. Toutefois, les LNF possèdent parfois des teneurs plus élevées en soufre, et les matières premières ayant une faible teneur en soufre (p. ex. le goudron de houille) peuvent parfois avoir des teneurs beaucoup plus élevées en azote. Pour plus de détails concernant les propriétés de la matière première et les teneurs en azote de la matière première, se référer au tableau 4.14 ci-dessous.

<u>Bénéfices environnementaux obtenus</u>
Les cinq techniques susmentionnées sont des mesures intégrées aux procédés visant à la réduction primaire des NO_x, soit en diminuant la formation de NO_x lors du procédé de combustion, soit en réduisant l'alimentation en azote associé au combustible, et donc à obtenir de faibles niveaux d'émissions de NO_x dans l'atmosphère, à savoir :

- le faible excès d'air (LEA) réduit la formation de NO_x thermiques, ainsi que la formation de NO_x liés au combustible

- la combustion étagée en air (SAC) réduit le niveau d'oxygène disponible dans les zones critiques pour la formation des NO_x
- les brûleurs à faibles émissions de NO_x (LNB) diminuent le niveau d'oxygène disponible dans les zones critiques pour la formation des NO_x ainsi que la quantité de combustible brûlé au pic de température
- le préchauffage réduit de l'air (RAP) permet de réduire la formation notamment de NO_x thermiques
- les matières premières/combustibles à faible teneur en azote (LNF) réduisent la quantité de composés d'azote dans le gaz résiduaire et réduisent donc la quantité de NO_x formés dans les unités de combustion du gaz résiduaire.

Effets croisés
Tels que mentionnés que la « Description » précédente, en ce qui concerne les trois mesures opérationnelles suivantes :

- faible excès d'air (LEA)
- préchauffage réduit de l'air (RAP) et
- matières premières/combustibles à faible teneur en azote (LNF)

Données opérationnelles
Les avantages et les inconvénients des mesures de deNO_x susmentionnées sont présentés ci-dessous au tableau 4.13 :

Mesure de deNO_x	Avantages	Inconvénients
Faible excès d'air (LEA)	• modification opérationnelle simple • 10 à 30 % de réduction dans les applications autres que le noir de carbone	• émissions accrues de CO et C_xH_y • stabilité de flamme réduite • ne convient pas aux torches
Combustion étagée en air (SAC)	• applicable sur tous les types de combustibles • faibles coûts de fonctionnement • 30 à 60 % de réduction dans les applications autres que le noir de carbone	• mise à niveau plus compliquée pour les installations existantes • ne convient pas aux torches
Brûleurs à faibles émissions de NO_x (LNB)	• modification simple • 30 à 50 % de réduction dans les applications autres que le noir de carbone	• peut être moins efficace dans les installations existantes • ne convient pas aux torches
Préchauffage réduit de l'air (RAP)	• solution pour un excès d'énergie • 25 à 65 % de réduction dans les applications autres que le noir de carbone	• perte d'efficacité thermique • ne convient pas aux torches
Matière première à faibles émissions de NO_x (LNF)	• aucune modification de combustion nécessaire	• pénalité au niveau du prix • disponibilité limitée sur le marché • peut compenser le niveau en S de la matière première

Tableau 4.13 : Avantages et inconvénients des mesures primaires de deNO_x [47, InfoMil, 2002]

Les modifications de combustion à faibles émissions NO_x hors de l'industrie du noir de carbone ont prouvé des résultats de l'ordre de 65 %. Il est toutefois improbable que l'application des techniques décrites à l'industrie du noir de carbone conduise à de telles réductions, pour trois raisons :

- la teneur en azote du gaz résiduaire. Comme le montre le tableau 4.8, le gaz résiduaire issu d'usines de production de noir de carbone contient généralement des quantités significatives d'ammoniac (NH_3) et d'acide cyanhydrique (HCN). Ces composants sont en partie transformés en NO_x dans la chambre de combustion thermique, chaudière ou torche.
- le faible pouvoir calorifique du gaz résiduaire. En principe les gaz ayant un faible pouvoir calorifique fourniront des émissions plus faibles de NO_x thermiques en comparaison (par exemple) du gaz naturel, en raison des températures de pic de flamme réduites. Toutefois, le faible pouvoir calorifique entrave également la possibilité d'ajuster les conditions de combustion en raison du danger d'une stabilité réduite de la flamme.
- il peut exister des variations significatives du débit et du pouvoir calorifique du gaz résiduaire à brûler. Ceci est dû aux changements de classe et au fait que, dans la plupart des installations, le dispositif de combustion est alimenté en gaz résiduaire provenant de plusieurs réacteurs en même temps. La variation complique le contrôle de la combustion.

Des expériences récentes avec la technologie à faible NO_x sur une chaudière alimentée en gaz résiduaire ont donné des valeurs comprises entre 350 et 540 mg/Nm^3 à 3 % d'O_2, mais ces valeurs sont encore considérées comme préliminaires. Pour un incinérateur de gaz résiduaire équipé d'une technologie à faibles émissions de NO_x, des valeurs comprises entre 310 et 450 mg/Nm^3 à 3 % d'O_2 ont été obtenues lors d'un test de démonstration (voir « Exemples d'usines » ci-dessous).

Les résultats susmentionnés, bien que bons, n'ont été rapportés que pour une configuration d'usine de production de noir de carbone fonctionnant à des vitesses de production homogènes lors d'un essai à une seule cheminée. Par conséquent, ces résultats ne sont pas représentatifs de l'ensemble des concentrations des émissions de NO_x rencontrées dans l'installation de production de noir de carbone en question. Des variations significatives des émissions de NO_x apparaissent avec la variation des matières premières et des classes de produit.

Il n'existe qu'une expérience très limitée au sein de l'industrie du noir de carbone de l'application de mesures primaires de réduction des NO_x [47, InfoMil, 2002]. Les exemples suivants présentent toutefois des données issues de deux usines :

- une usine de production de noir de carbone en Louisiane aux États-Unis est équipée d'un incinérateur pour détruire les composés toxiques dans le gaz résiduaire. L'incinérateur a été installé en 1997 et équipé d'une technologie de combustion étagée (étagement d'air). Les autorités ont exigé la limitation des émissions de NO_x à un niveau n'excédant pas le total des précurseurs de NO_x dans le gaz résiduaire (somme de HCN, NH_3 et NO). Les tests de performance en 1997 ont montré des niveaux d'émission compris entre 310 et 450 mg/Nm^3 à 3 % d'O_2. À un niveau de précurseurs de NO_x de 450 ppmv dans le gaz résiduaire, ceci a résulté en un rapport moyen précurseur sur NO_x de 0,53, ce qui est bien inférieur au rapport de 1:1 exigé par les autorités. L'incinérateur fonctionne à des températures relativement basses et les données ont indiqué que pour cette unité, les émissions de NO_x ont une plus grande affinité pour les précurseurs de NO_x que pour une variation dans les rapports combustible sur oxygène. Ceci indique qu'à des températures de combustion relativement basses, la formation de NO_x liés au combustible domine le total des émissions de NO_x
- en 1997, une usine de production de noir de carbone de spécialité aux Pays-Bas a installé une nouvelle chaudière fonctionnant au gaz résiduaire, équipée de brûleurs à faibles émissions de NO_x (LNB). En 1999, des niveaux d'émission de 700 à 800 mg/Nm^3 ont été mesurés pour cette chaudière. Ces valeurs étaient inférieures aux émissions attendues d'une chaudière classique fonctionnant au gaz résiduaire, mais supérieures à celles attendues pour une chaudière équipée de brûleurs à faibles émissions de NO_x. L'entreprise a depuis intensifié ses efforts pour optimiser les performances de la chaudière. Comme premières retombées, les mesures les plus récentes en juin 2000 ont montré des niveaux de NO_x compris entre 350 et 540 mg/Nm^3 à 3 % d'O_2. Le rapport entre les précurseurs de NO_x du gaz résiduaire (NH_3 et HCN) et les NO_x des gaz de combustion était compris entre 0,3 et 0,6 ce qui est mieux que la valeur garantie de 0,72. À partir de ces données, il apparaît que les valeurs les plus faibles d'émission de NO_x étaient associées avec une charge partielle de la chaudière et montraient moins d'affinité pour les niveaux de précurseurs. Ceci peut s'expliquer par l'hypothèse selon laquelle les NO_x thermiques deviennent plus importants lorsque la chaudière fonctionne à une capacité plus proche de sa capacité maximale. L'entreprise a noté que ces valeurs récentes étaient indicatives et que les investigations relatives à la consistance des valeurs atteignables, la relation entre les

précurseurs et les émissions de NO_x, ainsi que les réductions supplémentaires d'émissions étaient en cours.

Applicabilité

Comme mentionné dans la « Description » précédente, les cinq mesures primaires de réduction des NO_x ne sont applicables qu'à la combustion thermique des gaz résiduaires. Pour chacune des techniques susmentionnées, une brève considération des différentes applications sera donnée ici.

La mise en oeuvre de techniques de combustion à faibles émissions de NO_x est très différente pour une chaudière existante et pour une nouvelle chaudière. L'application des mesures de faibles émissions de NO_x à des chaudières existantes peut affecter la combustion. La mise à niveau peut également présenter des difficultés, dues à des limitations telles que la surface et le volume disponibles, tel que détaillé ci-dessous :

- faible excès d'air (LEA). Le LEA peut s'appliquer à des dispositifs de combustion tels que le séchoir, la chaudière ou l'installation de production combinée de chaleur et d'énergie (coproduction). La stabilité de la flamme et les émissions accrues de CO constituent toutefois des limitations significatives.
- combustion étagée d'air (SAC). La SAC n'est applicable qu'aux dispositifs de combustion clos, tels que le séchoir, la chaudière et les dispositifs de coproduction.
- brûleurs à faibles émissions de NO_x (LNB). Les LNB sont applicables à des dispositifs de combustion clos. Il faut toutefois noter ici que l'effet de réduction des NO_x d'un LNB peut être très différent sur des chaudières existantes et sur de nouvelles chaudières. Des effets différents peuvent également être obtenus en raison du faible pouvoir calorifique du gaz résiduaire.
- préchauffage réduit de l'air (RAP). Le RAP peut être mis en oeuvre avec succès sur les chaudières, bien qu'il entraîne une pénalité énergétique.
- matières première/combustibles à faible teneur en azote (LNF). Outre l'inconvénient dû au fait que le fournisseur ne précise généralement pas la teneur en azote, le choix de combustibles ou de matières premières à faible teneur en azote peut ne pas être complètement gratuit. Il peut exister des pénalités au niveau du prix et du manque de disponibilité sur le marché. En outre, les LNF peuvent être associés à des niveaux de soufre plus élevés. Les LNF sont néanmoins applicables pour la réduction des NO_x dans l'industrie du noir de carbone. En effet, les composés d'azote réduits, tels que HCN et NH_3, dans le gaz résiduaire forment une partie substantielle des émissions de NO_x dans les chambres de combustion thermiques subséquentes. Pour plus de détails concernant les matières premières et les teneurs en azote, voir le tableau 4.14 au paragraphe 4.4.2 sur la réduction primaire des SO_x.

Aspect économique

Il est généralement plus économique de réduire les NO_x autant que possible par des mesures intégrées aux procédés. À la fois les coûts d'investissement et les coûts opérationnels sont normalement plus faibles en comparaison de mesures de deNO_x en fin de canalisation. Même si des techniques de deNO_x en fin de canalisation sont utilisées, dans certains cas l'utilisation additionnelle de mesures intégrées aux procédés peut réduire substantiellement les investissements et les frais d'exploitation de l'équipement de réduction des NO_x en fin de canalisation. Il n'existe pas de données fiables sur les coûts des mesures primaires dans l'industrie du noir de carbone [47, InfoMil, 2002].

Force motrice pour la mise en oeuvre

La protection de l'environnement par la réduction des émissions de NO_x dans l'atmosphère.

Exemples d'usines

Une usine de production de noir de carbone en Louisiane, aux États-Unis.
Une usine de production de noir de carbone de spécialité aux Pays-Bas.
Il faut toutefois souligner que l'industrie du noir de carbone ne considère par les résultats de réduction primaire des NO_x atteints dans les usines de Louisiane aux États-Unis et des Pays-Bas citées en exemples comme indicatifs de tous les scénarios opérationnels selon lesquels différentes matières premières peuvent être utilisées et diverses classes de noir de carbone produites. Ces usines de production de noir de carbone n'apparaissent donc pas comme représentatives de concentrations d'émissions de NO_x optimales ou consistantes de référence atteignables en utilisant

la technique SAC (Louisiane, États-Unis) et la technique LNB (Pays-Bas). Voir « Données opérationnelles » précédemment.

Références dans la littérature
[47, InfoMil, 2002], [54, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

4.4.2 Réduction primaire des SO_x

Description
Une grande partie du soufre présent dans la matière première sera transformé en composés de soufre gazeux quittant le réacteur en tant que constituants du gaz résiduaire. Ces composés de soufre gazeux seront oxydés en SO_x dans les dispositifs de combustion du gaz résiduaire (voir paragraphe 4.4.3), puis émis dans l'atmosphère. Il existe deux « mécanismes » principaux intégrés aux procédés permettant de réduire les émissions de SO_x des usines de production de noir de carbone. Il s'agit de :

- l'utilisation d'une matière première à faible teneur en soufre
- l'augmentation de la rétention du soufre dans le produit.

L'utilisation d'une matière première à faible teneur en soufre est la manière la plus directe de réduire les émissions de SO_x des usines de production de noir de carbone. Malheureusement, les matières premières aromatiques courantes pour le procédé de production de noir de carbone ont souvent une teneur relativement élevée en soufre. Ceci se vérifie notamment pour le FRCC (fluide résiduel du craqueur catalytique) issu de raffineries. Le FRCC est de loin la matière première la plus couramment disponible.

Le tableau 4.14 présente les plages de teneurs en soufre et en azote des matières premières principalement utilisées dans l'industrie du noir de carbone.

Matière première	Synonyme	Teneur en S (%)*	Teneur en N (%)**
Résidu de craquage catalytique fluide (FRCC)	Decant Oil	<l-6	0,1-0,3
Résidu de craquage de l'éthylène (RCE)	Huile de craquage de naphta ou goudron d'éthylène	<0,5	0,1-0,4
Huile légère de goudron de houille (HLGH)	Huile de créosote	<1	0,7-1,5
Gaz naturel		0,005	Non disponible
* voir le tableau 4.5 ci-dessus ** fondé sur des données limitées			

Tableau 4.14 : Teneurs en soufre et en azote des matières premières utilisées dans l'industrie du noir de carbone [47, InfoMil, 2002]

Aux États-Unis, la teneur moyenne en soufre de la matière première utilisée pour produire des noirs pour caoutchouc est de 3,4 % [47, InfoMil, 2002]. En Europe, la teneur moyenne en soufre est inférieure (de l'ordre de 2 %). Le tableau 4.5 donne les niveaux de S autorisés des usines en Europe et en Amérique du Nord. Ces données confirment l'observation selon laquelle les niveaux de S des matières premières sont plus élevés aux États-Unis qu'en Europe. L'ICBA a indiqué que la plupart des usines fonctionnent à un niveau proche de leur niveau en S autorisé dans la matière première.

En retour, le tableau 4.15 donnent des exemples de trois usines européennes engagées à utiliser une matière première à faible teneur en soufre. Il convient de noter que ces valeurs réelles sont bien inférieures aux teneurs en S des matières premières autorisées pour ces usines, car ces installations produisent des produits de noir de carbone de spécialité nécessitant l'utilisation d'une matière première à faible teneur en soufre ou car ces installations ont pu obtenir une matière première à faible teneur en soufre à un prix compétitif.

Établissement	Produit principal	1997	1998	1999
Suède	Noirs pour commodités	0,32	Non disponible	0,37
Pays-Bas (usine A)	Noirs de spécialité	Non disponible	0,35	0,63
Pays-Bas (usine B)	Noirs pour commodités	0,70	0,65	0,42

Tableau 4.15 : Teneurs en soufre annuelles moyennes réelles des matières premières de trois usines de production de noir de carbone [47, InfoMil, 2002]

La rétention du soufre dans le noir de carbone produit est un autre mécanisme qui influence les émissions globales de SO_x. Si plus de soufre est retenu dans le produit, les teneurs en soufre du gaz résiduaire diminueront, résultant en des émissions plus faibles de SO_x dans l'air.

Il existe cependant des limites à la quantité de soufre tolérée par les utilisateurs dans le noir de carbone. Celles-ci varient selon les applications. Plus important, les connaissances relatives à la manière de modifier la fraction de soufre retenue dans une classe particulière de noir de carbone sont très limitées. Il est connu qu'une augmentation ou une diminution de la teneur en soufre dans le noir de carbone coïncide avec une augmentation ou une diminution de la teneur en soufre de la matière première. Cependant, celle-ci n'est pas nécessairement proportionnelle au pourcentage de rétention. La classe de noir de carbone et les conditions utilisées dans le réacteur de production de noir de carbone jouent également un rôle important. Ainsi, pour une teneur en soufre donnée dans la matière première, la rétention du soufre dans le produit n'est pas une commande variable dans le procédé de production de noir de carbone. Il ne s'agit pas d'un mécanisme « intégré aux procédés ». En raison des facteurs susmentionnés, la rétention du soufre dans le produit varie normalement entre 35 et 50 % de la teneur en soufre de la matière première. Pour les raisons mentionnées précédemment, l'utilisation d'une matière première à faible teneur en soufre est considérée comme la voie principale de réduction des émissions totales de SO_x des usines de production de noir de carbone, et elle est donc traitée plus en détails dans les prochains paragraphes.

Bénéfices environnementaux obtenus

Le « mécanisme » principal intégré aux procédés, l'utilisation d'une matière première à faible teneur en soufre, vise à la réduction primaire des SO_x, afin de diminuer les émissions de SO_x des usines de production de noir de carbone dans l'atmosphère.

Effets croisés

En ce qui concerne l'utilisation d'une matière première à faible teneur en soufre, une désulfurisation approfondie de la matière première du noir de carbone, notamment du fluide résiduel du craqueur catalytique (FRCC) issu des raffineries, signifierait un investissement supplémentaire et une utilisation d'énergie accrue dans les raffineries en amont. D'un autre côté, la réduction des SO_x avec une matière première à faible teneur en soufre (p. ex. en utilisant de l'huile légère de goudron de houille, HLGH) contenant des niveaux plus élevés de précurseurs de NO_x que le fluide résiduel du craqueur catalytique (FRCC) pourrait entraîner des émissions de NO_x accrues. En retour, en ce qui concerne l'augmentation de la rétention du soufre dans le produit, il existe des limites à la quantité de soufre tolérée par les utilisateurs dans le noir de carbone.

Données opérationnelles

Avantages :

Les émissions de SO_x peuvent être réduites à des niveaux très bas lors de l'utilisation d'une matière première à faible teneur en S. L'émission spécifique de SO_2 dans l'air (en kg/tonne de noir de carbone) peut être calculée si les paramètres suivants sont connus : (1) teneur en soufre de la matière première, (2) quantité de matière première utilisée par tonne de noir de carbone produit et (3) rétention de soufre dans le produit. La figure 4.7 montre la relation entre les teneurs en soufre de la matière première et les émissions spécifiques de SO_2 selon différentes hypothèses. La plupart des usines de production de noir pour caoutchouc ont des paramètres opérationnels situés entre les scénarios d'émission élevée et faible.

Si la quantité de gaz de combustion issu de la combustion du gaz résiduaire est également connue (en Nm^3 secs/tonne de noir de carbone), la concentration en SO_2 dans le gaz de combustion peut être calculée. La quantité de gaz de combustion dépend de la quantité et du pouvoir calorifique du gaz résiduaire. Une émission de gaz de combustion de 10 000 Nm^3 (sec)/tonne de noir de carbone semble correspondre raisonnablement à la pratique. En se fondant sur cette hypothèse, lors de l'utilisation d'une matière première avec 1 % de soufre, une concentration d'émission en SO_2 comprise entre 1 550 et 2 340 mg/Nm^3 à 3 % d'O_2 doit être prévue dans le gaz de combustion. Ceci correspond bien au chiffre de 1 400 mg/Nm^3 à 10 % d'O_2 donné dans le VDI 2580, qui est égal à une valeur de 2 300 mg/Nm^3 à 3 % d'O_2.

La figure 4.7 montre la relation entre la teneur en soufre de la matière première et l'émission spécifique de SO_2 pour différents scénarios. Faible émission : la rétention de S est de 50 % et le rapport matière première sur produit est de 1,55 ; émission élevée : la rétention de S est de 35 % et le rapport matière première sur produit est de 1,80. L'émission moyenne représente les valeurs intermédiaires. Il convient de noter que les niveaux rapportés dans la figure 4.7 sont atteints en supposant que la matière première secondaire est le gaz naturel. Lors de la production de noir de carbone de classe spéciale (noirs pour pigment à surface importante), des niveaux d'émission supérieurs sont prévus.

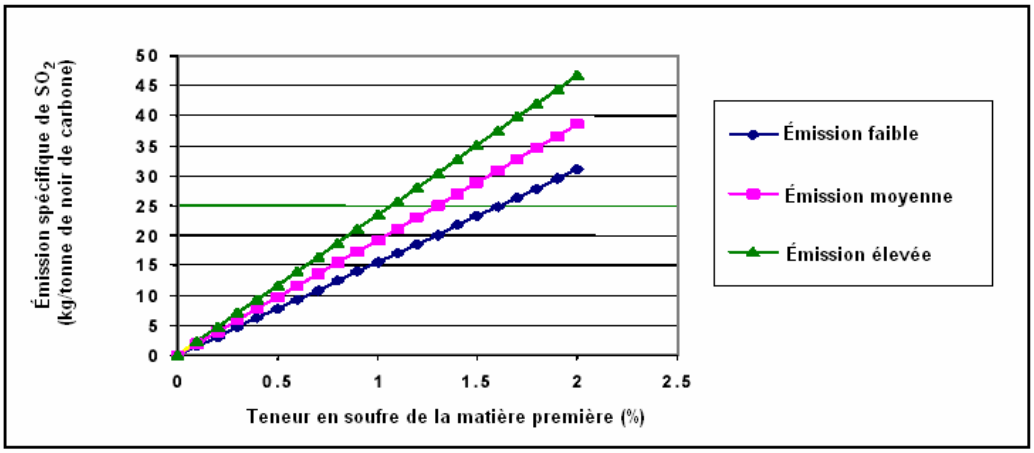


Figure 4.7 : Relation entre la teneur en soufre de la matière première et l'émission spécifique de SO_2 [47, InfoMil, 2002]

Inconvénients :

• Il est probable que l'utilisation d'une matière première à faible teneur en soufre conduise à des distances de transport de la matière première plus longues, avec la pollution associées aux véhicules de transport. Une étude d'ECV [47, InfoMil, 2002] a clairement montré que le bénéfice environnemental de l'utilisation d'une matière première à faible teneur en S est plus important que la charge environnementale d'un transport accru de matière première, même avec de longues distances de transport (intercontinentales). Ceci justifierait le transport de longue distance de matière première d'un point de vue environnemental. Il faut toutefois noter que les risques liés au transport n'ont pas été pris en compte dans cette étude.
• Certaines matières premières à faible teneur en soufre (p. ex. huile légère de goudron de houille, HLGH) contiennent des niveaux plus élevés de précurseurs de NO_x que le Fluide résiduel du craqueur catalytique (FRCC). Ainsi, la réduction des SO_x avec une matière première à faible teneur en soufre pourrait entraîner des émissions accrues de NO_x. D'un autre côté, si des résidus de craquage de l'éthylène (RCE) sont utilisés au lieu des FRCC ou HLGH, cet inconvénient disparaît.

Pour les inconvénients économiques, voir « Aspects économiques » plus loin.

<u>Applicabilité</u>
L'utilisation d'une matière première à faible teneur en soufre peut être appliquée à toutes les usines de production de noir de carbone. Il existe cependant en général une pénalité au niveau du prix pour une matière première à faible teneur en S (voir « Aspects économiques » plus loin). Pour un faible nombre de classes de noir de carbone de haute qualité, la teneur en soufre dans le produit

doit être basse. Dans de tels cas, une matière première à très faible teneur en soufre est choisie. Le prix plus élevé de ces produits peut normalement être transféré au consommateur, qui dans de tels cas choisit une qualité supérieure plutôt que le prix.

Aspect économique

Les points principaux concernant l'aspect économique de l'utilisation de matières premières à faible teneur en soufre sont récapitulés ci-dessous [47, InfoMil, 2002] :

- en termes de quantités absolues, il semble y avoir assez de matière première à faible teneur en S en Europe pour fournir en théorie l'industrie du noir de carbone. Le goulot d'étranglement est probablement la quantité de matière première à faible teneur en S disponible à un prix compétitif.
- il existe des concurrents hors industrie du noir de carbone pour la matière première à faible teneur en S, principalement pour une utilisation en tant que combustible liquide à faible teneur en S. Ils mettent une pression supplémentaire sur le prix de la matière première à faible teneur en S.
- en général, la matière première à faible teneur en soufre a une plus grande valeur sur le marché que la matière première à teneur plus élevée en soufre. Une analyse réalisée en 1994 a indiqué que la différence de coût entre des matières premières à 4 et 2 % de soufre était d'environ 30 %. En 2000, la différence moyenne de prix entre 3 et 1 % de S par baril sur la côte du Golfe Américain de FCC était de 27 %. Dans le premier quart de 2001, elle était de 34 %. Des différences de prix semblables existent à l'heure actuelle.
- le coût de la matière première représente environ 50 à 60 % du coût total de la production de noir de carbone et l'achat de la matière première a donc un rôle important. Toutefois la véritable question n'est pas la hauteur absolue du prix de la matière première, mais la capacité à transférer le coût accru de la production au client. La plupart des applications de noirs pour commodités sont indifférentes à des niveaux réduits de soufre dans les noirs, qui ne conduisent qu'à peu ou pas de valeur ajoutée. Cela rend difficile le transfert de prix de production accrus au client. Pour certains produits de spécialité, les niveaux de soufre dans le produit doivent être très bas et dans ce cas, le prix plus élevé de la matière première à faible teneur en S peut être transféré au client.
- les prix du marché du pétrole ont été sujets de fluctuations extrêmes. Ceci est notamment vrai à l'heure actuelle. L'ICBA a indiqué que comme une part importante de la production est fondée sur des contrats à long terme avec de puissants clients, les fluctuations des prix (également de la matière première à teneur élevée en S) ne peuvent pas toujours être transférées (immédiatement) au client. Ceci apporte une vision plus équilibrée par rapport au point précédent, mais ne change pas la situation réelle des usines individuelles.
- il existe une possibilité qu'une demande accrue en matière première de faible teneur en S entraîne une augmentation des prix.
- le marché court de la matière première (en termes de prix) est illustré par le fait que l'industrie européenne du noir de carbone importe sa matière première des États-Unis
- il existe une tendance à la production de carburants automobiles à faible teneur en soufre, ce qui pourrait avoir un effet positif sur la disponibilité de la matière première à faible teneur en S pour l'industrie du noir de carbone, en raison d'une (hydro)désulfurisation accrue au niveau des raffineries.

Les points susmentionnés montrent que les implications économiques de l'utilisation d'une matière première à faible teneur en S peuvent être très significatives et, dans certains cas, dépasser les marges de profit des installations.

D'un autre côté, les expériences de trois usines fonctionnant commercialement (voir tableau 4.15 précédemment), dont deux produisent des noirs pour caoutchouc de commodités presque exclusivement, montrent que, en fonction des conditions locales, il peut être viable économiquement de fonctionner avec une matière première à faible teneur en S.

Il convient toutefois de noter que les usines suédoises et néerlandaises ont toutes les deux un accès relativement bon à des matières premières à faible teneur en soufre disponibles localement et que, en raison de réglementations environnementales locales et d'autres dispositions et avantages locaux, ces usines sont, au moins en partie, spécialisées dans la fabrication de noir de carbone à faible teneur en soufre. Par conséquent, ces trois usines ne sont pas représentatives de l'ensemble

de l'industrie européenne du noir de carbone, qui dépend généralement plus des livraisons de matières premières FCC importées sur le marché mondial.

Force motrice pour la mise en oeuvre
La protection de l'environnement par la réduction des émissions de SO_x dans l'atmosphère.

Exemples d'usines
Trois usines européennes se sont engagées à utiliser une matière première à faible teneur en soufre (voir tableau 4.15 dans la « Description »).

Références dans la littérature
[47, InfoMil, 2002] et [54, EIPPCB, 2004].

4.4.3 Dispositifs de combustion du gaz résiduaire et récupération de l'énergie

Description
Le gaz résiduaire contient des quantités significatives d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de méthane et d'éthane/acétylène (voir le tableau 4.8). Ces composés peuvent être brûlés en dioxyde de carbone (CO_2) et eau (H_2O), et utilisés pour récupérer de l'énergie (voir paragraphe 4.3.5). Le gaz résiduaire contient également des composés de soufre réduits (CS_2, COS et H_2S) et des composés d'azote (HCN et NH_3), tous étant toxiques et hautement odorants (voir également le tableau 4.8). Durant la combustion, les composés de soufre sont transformés en SO_2 moins toxique. Les composés d'azote sont transformés en N_2 inerte et en NO_x moins toxiques.

Les quatre types de dispositif, actuellement utilisés pour brûler les gaz résiduaires dans les installations de production de noir de carbone, sont :

1. les chambres de combustion des séchoirs de produit
2. les chaudières ou les installations de production combinée de chaleur et d'énergie (coproduction)
3. les torches
4. les autres chambres de combustion thermique

Les séchoirs de produit sont utilisés pour sécher le noir de carbone granulé par voie humide. À l'heure actuelle, une partie du gaz résiduaire est brûlé pour utiliser la chaleur. De quinze à trente pour cent du gaz résiduaire produit peut être brûlé dans les séchoirs de produit. Ceci réduit la consommation de combustible acheté (gaz naturel) pour cette installation.

Le gaz résiduaire peut être brûlé dans une chaudière. Du combustible supplémentaire est parfois ajouté en raison de la teneur élevée en humidité et donc des valeurs calorifiques relativement faibles du gaz résiduaire (1,7 à 3,8 MJ/m^3) ou pour soutenir la combustion lors des courtes périodes nécessaires aux changements de classe dans la production du noir de carbone. Une vapeur surchauffée de pression élevée peut être générée, puis utilisée pour diverses applications dans l'usine de production de noir de carbone. Toutefois, dans les cas où tout le gaz résiduaire est brûlé, les installations de production de noir de carbone ne trouvent pas d'utilisation pour toute la vapeur générée. La vapeur restante est donc exportée aux industries voisines quand un tel marché existe, ou condensée en utilisant des échangeurs thermiques à refroidisseurs à air ou refroidisseurs à eau. Les installations de coproduction produisent de l'électricité (énergie) et de la vapeur surchauffée de haute pression (chaleur) simultanément. La quantité de vapeur produite est inférieure à celle produite par une chaudière indépendante, en raison de la production d'électricité. La coproduction n'est utilisée que lorsque le revenu pouvant être obtenu de la vente de l'électricité justifie l'investissement dans une telle installation.

Des torches peuvent également être utilisées pour brûler le gaz résiduaire, sans récupération d'énergie contrairement aux dispositifs susmentionnés. Par conséquent, elles ne seront généralement utilisées que pour faciliter l'élimination de gaz résiduaire en excès par rapport aux besoins énergétiques de l'installation. Les torches des installations de production de noir de carbone sont d'une conception différente en comparaison de celles utilisées dans l'industrie du pétrole (p. ex. dans les raffineries), en raison du pouvoir calorifique plus faible du gaz résiduaire. Dans une installation de production de noir de carbone, le diamètre d'une torche est augmenté afin

de diminuer la vitesse du flux gazeux rentrant en contact avec la flamme. Cette diminution de la vitesse du gaz résiduaire accroît la stabilité de la flamme et le temps de contact entre la flamme et le gaz résiduaire. Afin de garantir la stabilité de la flamme dans les installations de production de noir de carbone, un auvent de protection est disposé autour de l'extrémité de la torche. On note par ailleurs que les torches dans les installations de production de noir de carbone sont naturellement sans fumée et ne nécessitent pas de revêtement protecteur intérieur contre la vapeur, ni de soufflerie à air. En outre, elles ont été configurées pour minimiser la génération de NO_x. Enfin, on note que les torches de gaz résiduaire dans les installations de production de noir de carbone ne nécessitent pas d'être aussi grandes que les torches d'hydrocarbures car le rayonnement de chaleur est moindre.

Bien que la fonction primaire des autres chambres de combustion thermique et des torches soit de brûler le gaz résiduaire, les rendements, les coûts et les conceptions sont différents. Une torche a une conception simple, selon laquelle une flamme (exposée à l'atmosphère) est produite à l'extrémité d'un tube ouvert, alors que la flamme d'une chambre de combustion thermique est enfermée dans une chambre de combustion. Du fait de l'enfermement de la flamme, la température et le temps de contact du gaz résiduaire avec la flamme sont contrôlés. La température d'une chambre de combustion thermique est comprise entre 650 et 1 000 °C ou plus. Un inconvénient d'une température de fonctionnement plus élevée et d'un temps de rétention plus long est la production accrue de NO_x thermiques. Outre la chambre de combustion, un système de gestion du brûleur pour le gaz naturel et une soufflerie à air sont nécessaires. Les chambres de combustion thermiques sont capables d'atteindre des rendements de combustion semblables à des séchoirs de produit, des chaudières et des installations de coproduction. Les chambres de combustion thermiques ne seront donc normalement utilisées, comme les torches, que pour faciliter l'élimination du gaz résiduaire en excès par rapport aux besoins énergétiques de l'installation.

Bien qu'elle ne soit pas directement applicable dans toutes les usines de production de noir de carbone, une référence est faite ici également aux informations et données comprises dans les documents suivants :

• directive du Conseil 2004/8/EC de février 2004 sur la promotion de la coproduction fondée sur une demande utile en chaleur dans le marché interne de l'énergie
• BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique (CWW).

Bénéfices environnementaux obtenus
Les propriétés toxiques et odorantes du gaz résiduaire peuvent largement être éliminées en brûlant le gaz résiduaire, réduisant ainsi l'impact de la production de noir de carbone sur l'environnement.

Effets croisés
Le pouvoir calorifique total des gaz résiduaires étant faible et des volumes importants de gaz résiduaires étant produits, les usines de production de noir de carbone ne peuvent généralement utiliser qu'une partie de l'énergie disponible. S'il n'existe pas de client externe local pour l'énergie, le gaz résiduaire en excès doit soit être brûlé dans des torches sans récupération de chaleur, soit être purgé, soit la chaleur générée dans des chaudières doit être condensée et l'énergie est alors perdue (se référer à la « Description » ci-dessus et aux « Données opérationnelles » ci-dessous).

En comparaison de l'option de purge du gaz résiduaire, les effets croisés suivants s'appliquent également à cette technique : a) l'utilisation d'une certaine quantité de combustible support (gaz naturel) et b) l'augmentation des émissions de NO_x induites thermiquement.

Données opérationnelles
Avantages :
La récupération de l'énergie générée par le gaz résiduaire pourrait constituer un avantage important pour les installations de production de noir de carbone et leur permettraient d'utiliser l'énergie ainsi produite, qu'elle soit électrique ou thermique. L'énergie potentielle pouvant être récupérée dépend du pouvoir calorifique des gaz résiduaires et varie entre 17 et 30 GJ/tonne de noir de carbone produit. L'énergie restant en excès des besoins de l'usine de production de noir de carbone pourrait être vendue à un client externe, en supposant l'existence d'un tel marché. Il est

prévu que les émissions de NO_x des torches soient inférieures aux émissions de NO_x des chambres de combustion thermique/chaudières, en raison de la production plus faible de NO_x thermiques de la torche. Se référer également au BREF sur les LVOC.

Inconvénients :
Les usines récupérant la totalité de l'énergie des gaz résiduaires ne nécessitent ou ne consomment qu'une partie de l'énergie (vapeur/électricité) générée. Trouver un client externe pourrait résoudre ce problème. Il est toutefois souvent difficile de trouver un client externe pour la vapeur/l'électricité et les frais des installations de coproduction sont importants.

Applicabilité
Il a été prouvé que l'utilisation du gaz résiduaire dans les séchoirs de granules est l'application primaire dans l'industrie du noir de carbone. La plupart des usines de production de noir de carbone devraient être capables techniquement d'installer une chaudière ou une installation de coproduction et ainsi de récupérer et d'utiliser l'énergie générée. Les chaudières et/ou les installations de coproduction sont considérées comme fiables à des degrés variables. La fiabilité des chaudières est beaucoup plus élevée que celle des installations de coproduction en raison de leur fonctionnement simplifié. Si tous les gaz résiduaires sont brûlés, un excès de chaleur et/ou d'énergie est généré. Dans ce cas, il est nécessaire qu'il existe des possibilités économiques de vendre ou de réutiliser l'excès de vapeur et d'énergie dans les cas où un marché local existe. Les torches et les chambres de combustion thermique sont également généralement utilisées dans l'industrie du noir de carbone.

Le tableau 4.16 montre le nombre d'usines en Europe et aux États-Unis qui sont équipées de chaudières, d'installation de coproduction, de torches, de chambres de combustion thermique ou d'une combinaison de ces dispositifs de combustion. Une description plus détaillée est présentée au tableau 4.17 et au tableau 4.18. Il apparaît de ces tableaux qu'il existe de grandes différences entre la situation aux États-Unis et en Europe. Les torches et les chambres de combustion thermiques sont dominantes aux États-Unis, alors que les installations de coproduction et les chaudières sont dominantes en Europe. Ceci est probablement dû au prix historiquement plus élevé de l'énergie en Europe, qui a rendu les investissements dans la récupération de l'énergie plus attractifs dans le passé. La même situation existe encore aujourd'hui. Aux États-Unis, l'objectif primaire a été de réduire les émissions toxiques et odorantes de gaz résiduaire. De ce point de vue, les torches et les chambres de combustion thermique sont économiquement plus attractives.

Le tableau 4.16 présente les dispositifs de contrôle de la combustion du gaz résiduaire (séchoirs de produit exclus) en Europe et aux États-Unis. La plupart des usines en Europe utilisent une combinaison de dispositif.

Dispositif de contrôle	Europe	États-Unis	Total
Chaudière	10	3	13
Chaleur et énergie combinées (coproduction)	13	-	13
Torches	7	8	15
Chambres de combustion thermique	1	8	9
Pas de contrôle	1	3	4
Gaz résiduaire vendu	2	-	2
Non disponible (inconnu)	4	2	6

Tableau 4.16 : Dispositifs de contrôle de la combustion du gaz résiduaire en Europe et aux États-Unis [47, InfoMil, 2002]

En retour, le tableau 4.17 présente un récapitulatif des dispositifs de combustion du gaz résiduaire dans les usines de production de noir de carbone en Europe (Russie exclue).

Implantation (Pays)	Procédé	Dispositif de combustion du gaz résiduaire
Rozenburg (Pays-Bas)	Noir de fourneau	Coproduction et chaudières
Berre L'étang (France)	Noir de fourneau	Coproduction et torche
Stanlow (Royaume-Uni)	Noir de fourneau	Coproduction et torche
Puerto de Zierbena (Espagne)	Noir de fourneau	Chaudière et torche
Ravenna (Italie)	Noir de fourneau	Coproduction et torche
Valasske-Mezirici (République Tchèque)	Noir de fourneau	Gaz résiduaire vendu
Lillebonne (France)	Noir de fourneau	Chaudière et torche
Avonmouth (Royaume-Uni)	Noir thermique/de fourneau	Coproduction
Hannover (Allemagne)	Noir de fourneau	Coproduction
Santander (Espagne)	Noir de fourneau	Gaz résiduaire vendu
S. Martino di Trecate (Italie)	Noir de fourneau	Coproduction et chambre de combustion thermique
Tiszaujvaros (Hongrie)	Noir de fourneau	Chaudière
Botlek (Pays-Bas)	Noir de fourneau	Coproduction et chaudière
Malmö (Suède)	Noir de fourneau	Coproduction et chaudière
Ravenna (Italie)	Noir de fourneau	Coproduction et chaudière
Hürth-Kalscheuren (Allemagne)	Noir de fourneau/de gaz/de fumée	Coproduction et torche
Sines (Portugal)	Noir de fourneau	Chaudière et purge
Ambès (France)	Noir de fourneau	Chaudière
Jaslo (Pologne)	Noir de fourneau	Coproduction et chaudière
Dortmund (Allemagne)	Noir de fourneau/de gaz	Coproduction et torche
Cutina (Croatie)	Noir de fourneau	Non disponible (inconnu)
Gliwice (Pologne)	Noir de fourneau	Non disponible (inconnu)
Pitesti (Roumanie)	Noir de fourneau	Non disponible (inconnu)
Willebroek (Belgique)	(*)	Non disponible (inconnu)
(*) Procédé spécial de production de noir de carbone pour applications particulières (p. ex. batteries, électronique)		

Tableau 4.17 : Récapitulatif des dispositifs de combustion du gaz résiduaire dans les usines de production de noir de carbone en Europe [47, InfoMil, 2002]

Le tableau 4.18 présente un récapitulatif des dispositifs de combustion du gaz résiduaire dans les usines de production de noir de carbone aux États-Unis.

Implantation (Pays)	Procédé	Dispositif de combustion du gaz résiduaire
Canal (Louisiane)	Noir de fourneau	Chambre de combustion thermique
Ville Platte (Louisiane)	Noir de fourneau	Torche
Pampa (Texas)	Noir de fourneau	Aucun
Ohio River (Virginie-Occidentale)	Noir de fourneau	Torche
Marshall (Virginie-Occidentale)	Noir de fourneau	Aucun
North Bend (Louisiane)	Noir de fourneau	Chambre de combustion thermique
El Dorado (Arkansas)	Noir de fourneau	Chambre de combustion thermique
Hickock (Kansas)	Noir de fourneau	Aucun
Ponca City (Oklahoma)	Noir de fourneau	Chambre de combustion thermique
Phénix City (Alabama)	Noir de fourneau	Chambre de combustion thermique
Sunray (Texas)	Noir de fourneau	Torche
Ivanhoe (Louisiane)	Noir de fourneau	Torche
Aransas Pass (Texas)	Noir de fourneau	Torche
Belpre (Ohio)	Noir de fourneau	Torche/chambre de combustion thermique
Borger (Texas)	Noir thermique/de fourneau	Chaudière
Echo (Texas)	Noir de fourneau	Chambre de combustion thermique/chaudière
Baytown (Texas)	Noir de fourneau	Torche
Addis (Louisiane)	Noir de fourneau	Torche
Big Spring (Texas)	Noir de fourneau	Chambre de combustion thermique
Borger (Texas)	Noir de fourneau	Chaudière
Baytown (Texas)	Noir d'acétylène	Non disponible (inconnu)
Los Angeles (Californie)	Noir de fumée	Non disponible (inconnu)

Tableau 4.18 : Récapitulatif des dispositifs de combustion du gaz résiduaire dans les usines de production de noir de carbone aux États-Unis [47, InfoMil, 2002]

Aspect économique

La viabilité économique d'une installation de coproduction dépend des coûts locaux de l'électricité et du prix pouvant être obtenu pour le surplus d'électricité. La viabilité économique d'une chaudière dépend du besoin en vapeur de l'usine et des revenus pouvant être obtenus par la vente de la vapeur.

En général, les frais d'investissement d'une chaudière produisant de la vapeur surchauffée de pression élevée (100 bars, 530 °C) varient entre 115 000 EUR/tonne de vapeur/heure (installation à 100 tonnes par heure) et 70 000 EUR/tonne de vapeur/heure (200 tonnes par heure) [47, InfoMil, 2002]. Dans l'industrie du noir de carbone, l'unité produira généralement environ 100 tonnes par heure au maximum, ce qui résulterait en un investissement de 11,5 million d'euros. Ceci correspond au chiffre donné par l'industrie du noir de carbone au tableau 4.19.

Le tableau 4.19 présente les frais d'investissement bruts pour les torches, les incinérateurs, les chaudières et les installations de coproduction dans l'industrie du noir de carbone, tels qu'indiqués par l'ICBA en euros.

Type de dispositif de combustion	Frais d'investissement bruts (EUR)
Torche	0,5 à 1,5 millions
Incinérateur	5 à 15 millions
Chaudière	10 à 15 millions
Coproduction	15 à 25 millions
Hypothèses : Taille d'usine classique production de 75 kt par an de noir de carbone ; frais totaux d'édification, y compris ingénierie, installation et équipements supplémentaires (cheminées, commandes, fondations, etc.) ; système de transport du gaz résiduaire vers les dispositifs de combustion exclu.	

Tableau 4.19 : Frais d'investissement bruts pour les torches, les incinérateurs, les chaudières et les installations de coproduction dans l'industrie du NC [47, InfoMil, 2002]

Force motrice pour la mise en oeuvre
Les avantages principaux de la combustion du gaz résiduaire sont la récupération d'énergie et la réduction des émissions toxiques et odorantes dans l'atmosphère.

Exemples d'usines
Il existe 24 usines de production de noir de carbone en Europe (en excluant celles situées en Russie) et 22 usines aux États-Unis.
Pour plus d'informations, voir « Applicabilité » ci-dessus.

Références dans la littérature
[47, InfoMil, 2002], [54, EIPPCB, 2004], [86, The Council of the EU, 2004].

4.4.4 Réduction non catalytique sélective (RNCS)

Description
Les émissions de NO_x peuvent soient être contrôlées durant le procédé de combustion, soit être traitées par des technologies « en fin de canalisation ». Le contrôle des émissions de NO_x durant la combustion a déjà été décrit dans le paragraphe 4.4.1. Les technologies « en fin de canalisation » disponibles commercialement pour réduire les émissions de NO_x sont la réduction non catalytique sélective (RNCS) et la réduction catalytique sélective (RCS). La RNCS et la RCS se fondent sur le même mécanisme dans lequel la RCS diffère de la RNCS par l'utilisation d'un catalyseur.

Le procédé de RCS est détaillé au paragraphe 4.4.5. Le présent paragraphe se focalise sur le procédé de RNCS.

La RNCS est un procédé disponible commercialement pour la réduction des émissions de NO_x. Dans le procédé de RNCS, de l'ammoniac (NH_3) est utilisé comme produit chimique pour réduire les émissions de NO_x. La réaction de base entre le NH_3 et les NO_x est présentée ci-dessous.

$$4\ NH_3 + 4\ NO + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$$

Cette réaction chimique est rapide, d'une durée normalement inférieure à 0,1 secondes. Toutefois, en pratique, des temps de séjour plus longs (jusqu'à plusieurs secondes) sont nécessaires. La gamme de températures auxquelles la réaction a lieu se nomme domaine de température. La réaction entre NH_3 et les NO_x est la plus efficace entre 850 et 1 150 °C. Si la température est trop élevée, une réaction concurrente génère des NO_x indésirables. Si la température est trop basse, l'efficacité de la réduction des NO_x décroît et une émission d'ammoniac résiduel peut avoir lieu (fuite de NH_3).

Le NH_3 peut être introduit dans le gaz de combustion soit par injection directe d'ammoniac gazeux, soit par injection d'une solution aqueuse. Dans le premier cas, de l'ammoniac sous forme liquide anhydre est transformé en ammoniac gazeux dans un évaporateur, puis est injecté avec un véhicule gazeux (vapeur de faible pression ou air comprimé) dans le courant de gaz de combustion. Si la méthode choisie est l'injection d'une solution aqueuse, les solutions les plus couramment utilisées sont l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) ou l'urée ($CO(NH_2)_2$).

Les injections d'ammoniac gazeux et d'hydroxyde d'ammonium fournissent des températures optimales de réaction plus basses que l'injection d'urée (950 à 1 050 °C en comparaison de 1 000 à 1 150 °C respectivement). Il faut noter qu'un bon mélange des réactifs et des NO_x dans le gaz de combustion à la température optimale est essentiel pour obtenir une réduction importante des NO_x (50 à 80 %). Afin d'obtenir la température optimale et pour compenser les fluctuations de température, plusieurs ensembles de buses d'injection et de capteurs de température doivent être installés à différents niveaux.

Une référence est également faite ici aux informations disponibles dans le BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique (CWW).

Bénéfices environnementaux obtenus

La réduction non catalytique sélective (RNCS) est un procédé « en fin de canalisation » utilisé pour la réduction des émissions de NO_x dans l'atmosphère.

Effets croisés

La RNCS est associée avec une certaine quantité de fuite d'ammoniac, dont le contrôle est plus difficile lors des périodes de changement de la classe de noir de carbone et d'autres changements opérationnels (p. ex. changement du débit de gaz résiduaire). En outre, à une température inférieure à 280 °C, les fuites d'ammoniac forment des dépôts de sels dans le gaz de combustion, entraînant ainsi une émission de matière particulaire à base de bisulfate d'ammonium et une corrosion. Ces dépôts peuvent être évités en augmentant la température de fonctionnement au dessus de 280 °C. Ceci conduirait toutefois à une perte de 7 à 10 % de l'efficacité de la chaudière. Se référer également aux inconvénients dans les « Données opérationnelles » ci-dessous.

Données opérationnelles

Avantages :

Des niveaux de réduction de NO_x de 50 à 80 % sont affichés par les centrales électriques. Une expérience de performances avoisinant les 60 % existe dans l'industrie du noir de carbone (voir également « Exemples d'usines » ci-dessous) dans laquelle des niveaux relativement hauts de NO_x ont été observés [47, InfoMil, 2002]. La RNCS est un procédé attractif (c'est à dire nécessitant des investissements moindres) en ce qu'elle ne requiert pas de catalyseur, comme cela est le cas avec la réduction catalytique sélective (RCS).

Inconvénients :

La RNCS est associée avec une certaine quantité de fuite d'ammoniac. Les pratiques industrielles générales montrent que, dans des conditions stables, ces fuites peuvent être maintenues sous 15 ppmv dans la gamme normale de performance de réduction des NO_x. Les expériences dans l'industrie du noir de carbone ont montré que le contrôle des fuites d'ammoniac est plus difficile lors des périodes de changement de la classe de noir de carbone et d'autres changements opérationnels (p. ex. changement du débit de gaz résiduaire).

En outre, à une température inférieure à 280 °C et en présence de SO_x, les fuites d'ammoniac peuvent former des dépôts de sels (voir « Effets croisés » ci-dessus).

Les diverses solutions pour gérer le problème des dépôts sont récapitulées ci-dessous :

- maintenir la teneur en ammoniac sous 5 ppmv à la sortie de la zone de réaction
- maintenir la température du gaz de combustion au-dessus de 280 °C
- régler la taille de l'équipement de manière à éviter les phénomènes d'obstruction et accroître la fréquence des nettoyages.

Le maintien de la température des gaz de combustion au-dessus de 280 °C constitue une stratégie fiable. Ceci conduit inévitablement à une perte de 7 à 10 % de l'efficacité de la chaudière. Ceci met en retour une pression significative sur l'aspect économique et les effets croisés de la RNCS (Voir « Aspect économique » ci-dessous) [47, InfoMil, 2002].

L'évaporation et le chauffage de la solution d'ammoniac de températures ambiantes à environ 1 100 °C nécessite de la chaleur qui est fournie par les gaz de combustion. Ceci réduit l'efficacité de la chaudière d'un peu plus de 1 % [47, InfoMil, 2002].

Un fonctionnement correct d'un système de RNCS nécessite une surveillance continue de l'ammoniac et des NO_x afin de tenter d'éviter des fuites significatives d'ammoniac et de maintenir des niveaux élevés de conversion des NO_x. Toutefois, les expériences ont montré que les dispositifs de mesure en continu des NO_x et de l'ammoniac, qui sont utilisés avec succès dans les centrales électriques commerciales, présentent une fiabilité réduite dans les usines de production de noir de carbone. Ceci est dû en partie aux dépôts de sel dans les tubes conduisant à la tête de détection du système de mesure, et en partie à la teneur très élevée en eau des gaz de combustion (voir « Exemples d'usines » ci-dessous).

Le stockage et l'utilisation d'ammoniac gazeux ou liquéfié impliquent un risque accru au niveau de la sécurité. Les complications et les frais impliqués dans la manipulation et le stockage de l'ammoniac selon les règlements de sécurité existant dans la plupart des pays rendent favorable l'utilisation de solutions aqueuses d'ammoniac ou d'autres produits chimiques, tels que les solutions d'urée. Toutefois, l'utilisation d'urée peut conduire à la formation d'oxyde nitreux (N_2O) en tant que sous-produit. L'oxyde nitreux est un gaz à effet de serre et sa formation aurait un impact négatif sur la performance environnementale globale de la RNCS.

Le nombre important d'inconvénients potentiels associés à l'utilisation de la RNCS amène à conclure que la RNCS est une technique à considérer avec précaution. Il est possible que les inconvénients dépassent les bénéfices de cette technique dans certains cas [47, InfoMil, 2002].

Les informations opérationnelles de l'application de la RNCS dans une usine de production de noir de carbone en Suède sont données ci-dessous :

- elle a été installée en 1995 sur une installation de coproduction fonctionnant au gaz résiduaire. Le contexte de l'installation consistait en des niveaux surprennamment élevés d'émission de NO_x, probablement dus à la matière première utilisée. Dans des conditions de fonctionnement optimales, à savoir un fonctionnement stable de la production de noir de carbone et de la coproduction, une réduction de NO_x supérieure à 70 % peut être obtenue. [47, InfoMil, 2002]. Il y a toutefois un changement dans la composition du gaz résiduaire à chaque changement de classe, et donc un changement dans la réduction des NO_x, jusqu'à atteindre à nouveau les conditions de fonctionnement optimales. Les conditions de permis exigent donc une réduction moyenne de 60 % de NO_x comme moyenne annuelle. Le permis requiert en outre que les fuites d'ammoniac soient inférieures à 15 ppmv comme moyenne mensuelle (à 1,5 % d'O_2).
- en 1995, une installation de surveillance des NO_x et de NH_3 a également été installée. Elle fonctionne par extraction continue de la cheminée dans des conduits chauffés (200 °C) et par utilisation de photométrie infrarouge dans le gaz humide pour l'analyse. Ce système a en principe une limite de détection basse et une grande précision. Ceci est encore considéré comme un équipement « de pointe » pour les centrales électriques. Il apparaît toutefois que l'équipement de mesure n'a pas fourni les données de manière aussi rapide et aussi fiable que requise pour assurer un contrôle rapide et efficace de l'injection d'ammoniac. Les problèmes spécifiques rencontrés étaient : la teneur élevée en eau du gaz de combustion, qui interfère avec la mesure des NO_x, et le dépôt de bisulfate d'ammonium dans les conduits allant de la cheminée à l'analyseur, qui interfère avec les mesures d'ammoniac. Ces problèmes semblent être hautement spécifiques à l'industrie du noir de carbone. À l'heure actuelle, les fournisseurs de l'équipement de mesure n'ont pas été en mesure de résoudre le problème avec l'équipement actuel. L'usine a tenté de résoudre ses problèmes de surveillance
- l'usine a également subi de sérieux problèmes dus aux dépôts de sels sur les échangeurs thermiques. Ceci a conduit à une perte d'efficacité de la chaudière. En outre, en combinaison avec la traversée fréquente du point de rosée lors des démarrages, des arrêts et des changements de classe, les échangeurs thermiques ont également subi une corrosion importante. Il faut noter que les problèmes ont eu lieu dans une zone de l'échangeur thermique où la température était inférieure à 280 °C. Il n'est pas possible pour l'usine de changer la conception de l'échangeur thermique car la chaudière a initialement été conçue pour optimiser la récupération d'énergie.

Applicabilité

En principe, la RNCS peut être appliquée dans les cas où il existe un domaine de température compris entre 850 et 1 150 °C. Dans l'industrie du noir de carbone, ce domaine est présent dans le réacteur de production de noir de carbone et dans ou après le ou les dispositifs de combustion du gaz résiduaire.

Il existe plusieurs raisons pour lesquelles l'application de la RNCS dans le réacteur n'est pas possible/utile :

- la RNCS perturbe le procédé de production de noir de carbone. Il est prévu que l'injection d'ammoniac interfère avec les caractéristiques du noir de carbone et ait un impact négatif sur la qualité du produit
- en raison des vitesses élevées du gaz dans le réacteur (jusqu'à 450 m/s), le temps de séjour des gaz dans le réacteur est trop court pour permettre toute réaction significative entre NH_3 et les NO_x
- outre cela, le niveau de NO_x dans les gaz du réacteur est relativement bas. La majorité des NO_x issus d'usines de production de noir de carbone sont des NO_x thermiques et des NO_x liés au combustible, formés lors de la combustion du gaz résiduaire dans des dispositifs de combustion dédiés à ces fins. Il serait donc inefficace de se focaliser sur la réduction des NO_x dans le réacteur de production de noir de carbone.

Le seul emplacement restant pour mettre en oeuvre la RNCS dans les usines de production de noir de carbone est donc dans ou juste après les dispositifs de combustion (c'est à dire la chaudière ou la chambre de combustion) des gaz résiduaires.

Les systèmes de RNCS fonctionnent de manière optimale lorsque le domaine de température requis peut être atteint facilement et en continu. Les conditions stables de fonctionnement avantagent donc les performances. Lorsque les conditions de fonctionnement ne sont pas stables, des fuites d'ammoniac (émission excessive d'ammoniac) ou un traitement inadéquat des NO_x, résultant en une augmentation significative des émissions de NO_x, peuvent avoir lieu. Dans une usine de production de noir de carbone, les conditions de fonctionnement ne sont pas toujours stables, avec des changements fréquents de classe et des changements de débit de gaz résiduaire en raison de changements dans la demande du séchoir. Les changements de classe peuvent avoir lieu jusqu'à vingt fois par mois par réacteur pour une installation classique de production de noir pour caoutchouc et de 0,5 à 4 heures sont normalement nécessaires pour atteindre un fonctionnement stable du réacteur et de la composition du gaz résiduaire.

Cette période peut être plus longue pour les classes spéciales pour caoutchouc et pour pigment. Un changement de la demande du séchoir est généralement également lié à la classe produite. Lors de ces changements, les différents débits et valeurs calorifiques du gaz résiduaire influencent la distribution de températures dans et après le dispositif de combustion. Ceci peut entraîner une chute des performances de la RNCS jusqu'à ce qu'un nouvel état stable soit atteint.

Les performances de la RNCS peuvent être suivies en ligne par mesure continue de la température dans la zone d'injection, et des fuites d'ammoniac et des NO_x dans la cheminée. Si les paramètres dépassent des niveaux prédéfinis, des mesures correctives automatiques sont normalement prises. Ces mesures peuvent consister en un changement de la configuration d'injection et une augmentation ou une diminution de l'injection d'ammoniac. Des fluctuations mineures des conditions de fonctionnement peuvent normalement être contrôlées de manière suffisante par ce moyen. Le changement des conditions de combustion durant ou après un changement de classe peut nécessiter une analyse supplémentaire des données de surveillance. Il peut être avantageux de travailler avec des « programmes » par défaut d'injection d'ammoniac pour chaque classe différente. Il faut noter que la surveillance de NH_3 et des NO_x dans le gaz de combustion issu des usines de production de noir de carbone est compliquée en raison de la présence de sulfates d'ammonium et de la teneur élevée en eau des gaz de combustion. Bien que ceci d'influence pas directement les performances ou l'applicabilité de la RNCS, ceci rend difficile un contrôle correct des performances de la RNCS.

La RNCS n'est installée que dans une usine dans l'UE. L'ICBA considère que cette technique n'a pas été démontrée avec succès.

Des informations supplémentaires sont disponibles dans le paragraphe « Exemples d'usines » ci-dessous.

Aspect économique

Cas suédois sans valorisation d'énergie : en se fondant sur le rapport environnemental annuel de l'usine suédoise (décrite dans « Exemples d'usines » ci-dessous), leurs données économiques et la méthodologie néerlandaise d'efficacité des coûts, une efficacité des coûts de 0,84 à 0,91 EUR de réduction par kg de NO_x a été calculée pour cette usine.

Ceci inclue également le coût de dépréciation précoce des anciens équipements de mesure et échangeurs thermiques et la dépréciation « normale » des nouveaux équipements de mesure et échangeurs thermiques.

Néanmoins, les points suivants doivent être pris en compte pour analyser le chiffre susmentionné :

- les coûts associés à une efficacité réduite de la chaudière n'ont pas été valorisés (voir plus loin pour la valorisation)
- les niveaux initiaux de NO_x étaient élevés, ce qui résulte en des chiffres d'efficacité des coûts relativement bas. Les chiffres seraient probablement plus élevés dans des usines avec une valeur initiale de NO_x plus faible
- les niveaux de soufre dans la matière première sont bas dans cette usine. Dans des applications avec des niveaux de S plus élevés, une attention plus importante doit être accordée à la formation de dépôts de bisulfate d'ammonium, entraînant des inspections et un entretien plus fréquent, et dans des cas extrêmes des taux de remplacement plus élevés de l'équipement.

Coûts de l'efficacité réduite de la chaudière (général) :

La diminution de l'efficacité de la chaudière peut représenter un facteur de coût significatif. On peut supposer que l'efficacité de la chaudière est réduite car les gaz de combustion ne devraient pas être refroidis à des températures inférieures à 280 °C pour éviter les problèmes potentiels de dépôts de bisulfate d'ammonium. Des applications normales à teneur en soufre élevée sans injection d'ammoniac seraient capables de récupérer la chaleur des gaz de combustion à environ 180 °C. Cette différence de 100 °C représente un certain pouvoir calorifique. Selon une règle empirique, chaque 10 à 15 °C représente une efficacité de 1 % de la chaudière.

En outre, l'évaporation et le chauffage de la solution aqueuse d'ammoniac réduisent également l'efficacité de la chaudière d'environ 1 %. Globalement, une réduction d'efficacité de la chaudière de 10 % peut être prévue lors de l'installation de la RNCS et lorsque la stratégie de température concernant le bisulfate d'ammonium est adoptée (voir les inconvénients dans les « Données opérationnelles »).

Avec une récupération moyenne d'énergie de 12 GJ/tonne de noir de carbone, la perte d'efficacité peut représenter 1,2 GJ/tonne de noir de carbone. La perte d'efficacité peut être valorisée en supposant que l'énergie perdue est remplacée par (par exemple) du gaz naturel. Dans ce cas, des frais supplémentaires de {1,2 GJ/tonne de noir de carbone} x {5 EUR par GJ (niveau de prix du gaz naturel)} = 6 EUR par tonne de noir de carbone peuvent être calculés. Ceci correspond à une réduction supplémentaire de 0,82 EUR par kg de NO_x. Si cette perte d'énergie théorique est projetée au cas suédois (se référer au paragraphe « Exemples d'usines » ci-dessous), une réduction d'environ 1,7 EUR par kg de NO_x peut être calculée.

Il existe néanmoins certains inconvénients au calcul des coûts d'énergie perdue :

- de nombreuses usines de production de noir de carbone ne refroidissent pas normalement leurs gaz de combustion à 180 °C. Des valeurs comprises entre 200 et 230 °C sont également observées. Dans un tel cas, la perte d'énergie correspondante est moindre.
- le calcul n'a de sens que si l'énergie perdue est normalement vendue ou pourrait avoir été remplacée par une autre source d'énergie
- la perte d'énergie a lieu à l'extrémité inférieure de la teneur en chaleur du gaz de combustion. Il s'agit normalement de la partie ayant la valeur financière la plus basse

- la source devant remplacer l'énergie perdue pourrait être discutée. Il peut s'agir du gaz naturel, mais également de vapeur, de chauffage urbain, etc.

Pour continuer, la valeur de 0,82 EUR par kg de NO_x peut représenter une valeur réaliste dans le pire cas de perte d'énergie.

Pour un calcul plus réaliste des coûts de la perte d'énergie, il est nécessaire de prendre la situation locale comme point de référence.

Motivation pour la mise en oeuvre
La protection de l'environnement par la réduction des émissions de NO_x dans l'atmosphère.

Exemples d'usines
Depuis 1985, la RNCS a été couramment mise en oeuvre dans plusieurs secteurs industriels, tels que l'industrie de l'énergie et de la chimie. La plupart des applications se rapportent à des installations fonctionnant au gaz naturel (faible soufre et faibles poussières), mais il existe également des applications à haute teneur en poussières et en soufre dans des centrales électriques fonctionnant au charbon et au fioul lourd liquide, des incinérateurs de déchets municipaux et des industries du ciment et du verre [47, InfoMil, 2002]. Selon les connaissances de l'ICBA, seule une usine a installé la RNCS dans l'industrie mondiale du noir de carbone ; une usine de production de noir de carbone à Malmö en Suède, dont le taux de production est d'environ 40 000 tonnes de noir de carbone par an pour l'industrie du caoutchouc.

Références dans la littérature
[47, InfoMil, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

4.4.5 Réduction catalytique sélective (RCS)

Description
La réduction catalytique sélective (RCS) est un procédé disponible commercialement pour la réduction des émissions de NO_x. Dans le procédé RCS, la concentration de NO_x dans le gaz de combustion est réduite par injection d'ammoniac (NH_3) en présence d'un catalyseur (se référer au BREF sur CWW).

Dans une usine de production de noir de carbone, les conditions de fonctionnement ne sont pas toujours stables, avec des changements fréquents de classe et des changements de débit de gaz résiduaire en raison de changements dans la demande du séchoir. Lors de ces changements, les différents débits et valeurs calorifiques du gaz résiduaire influencent la distribution de température dans et après le dispositif de combustion. Ceci peut entraîner une chute des performances de la RCS jusqu'à ce qu'un nouvel état stable soit atteint.

Une référence est également faite ici aux informations et données disponibles dans le BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique (CWW).

Bénéfices environnementaux obtenus
La réduction catalytique sélective (RCS) est un procédé « en fin de canalisation » utilisé pour la réduction des émissions de NO_x dans l'atmosphère.

Effets croisés
Une charge accrue en poussières (p. ex. lors d'une défaillance d'un sac du système de filtration du produit principal) doit être prise en compte lors de la sélection du type de catalyseur. La RCS est associée avec une certaine quantité de fuite d'ammoniac, dont le contrôle est plus difficile lors des périodes de changement de la classe de noir de carbone et d'autres changements opérationnels (p. ex. changement du débit de gaz résiduaire). En outre, à une température inférieure à 280 °C et en présence de SO_x, les fuites d'ammoniac peuvent former des dépôts de sels.

Données opérationnelles

Avantages :

Des efficacités d'élimination des NO_x de 75 à 95 pourcent sont réalisées dans plusieurs secteurs de l'industrie, tels que l'industrie de l'énergie et l'industrie du verre. Ceci inclue également les applications à haute teneur en poussières et en S (voir « Exemples d'usines » ci-dessous). Toutefois, il n'existe dans les connaissances actuelles aucune expérience de l'utilisation du procédé de RCS à l'échelle industrielle dans l'industrie du noir de carbone. La réduction réelle des NO_x dépend de la concentration initiale en NO_x, de la température et du nombre de couches catalytiques, le niveau minimum NO_x résiduel pouvant être obtenu étant limité en pratique par le risque de présence d'ammoniac non réagi et par les concentrations autorisées des émissions d'ammoniac.

Inconvénients :

- bien que le gaz de combustion issu des dispositifs de combustion du gaz résiduaire dans les usines de production de noir de carbone ne contienne normalement pas plus d'environ 35 mg/Nm^3 de poussières, une charge accrue temporaire en poussières pouvant atteindre 1 000 mg/Nm^3 peut être attendue lors d'une défaillance d'un sac du système de filtration du produit principal. Ceci doit être pris en compte lors de la sélection du type de catalyseur. Soit un catalyseur de RCS à haute teneur en poussières de type plaques est choisi (avec une surface spécifique plus faible, mais également une chute de pression plus faible), soit un catalyseur de RCS à faible teneur en poussières de type nid d'abeille avec une filtration des poussières en amont ou avec un système de court-circuit de la RCS en cas de défaillance du filtre. Des « souffleries à air » supplémentaires peuvent être nécessaires pour les applications à haute teneur en poussières.
- la RCS est associée avec une certaine quantité de fuite d'ammoniac. Les pratiques industrielles générales montrent que, dans des conditions stables, ces fuites peuvent être maintenues sous 15 ppmv dans la gamme normale de performance de réduction des NO_x. Dans l'industrie du noir de carbone, il est prévu que le contrôle des fuites d'ammoniac soit plus difficile lors des périodes de changement de la classe de noir de carbone et d'autres changements opérationnels (p. ex. changement du débit de gaz résiduaire).
- en outre, à une température inférieure à 280 °C et en présence de SO_x, des dépôts de bisulfate d'ammonium (NH_4HSO_4) sur le catalyseur et l'équipement en aval peuvent avoir lieu, entraînant une désactivation du catalyseur et éventuellement une diminution de l'efficacité de la chaudière. Ceci aura un effet négatif sur la durée de vie du catalyseur. Voir également paragraphe 4.4.4 pour des détails supplémentaires sur les aspects spécifiques du dépôt de bisulfate d'ammonium et les mesures préventives.
- un fonctionnement correct d'un système de RCS nécessite une surveillance (en continu ou par intermittence) de l'ammoniac et des NO_x
- dans de nombreux pays, il existe des réglementations strictes concernant le transport et la manipulation, y compris le déchargement, d'ammoniac gazeux ou liquéfié, en raison d'un risque accru au niveau de la sécurité. Les complications et les frais impliqués dans la manipulation et le stockage de l'ammoniac selon les règlements de sécurité rendent favorable l'utilisation de solutions d'ammoniac (25 % dans de l'eau).

Applicabilité

En principe, la RCS peut être appliquée dans les cas où il existe un domaine de température compris entre 270 et 430 °C (ou 100 et 150 °C pour les applications de charbon actif). Dans l'industrie du noir de carbone, ce domaine est présent dans les échangeurs thermique du gaz résiduaire (préchauffeurs de l'air de fourneau et chaudière de chaleur usagée) et après le ou les dispositifs de combustion du gaz résiduaire. Il existe plusieurs raisons pour lesquelles l'application de la RCS n'est pas possible/utile dans les échangeurs thermiques du gaz résiduaire :

- le niveau de NO_x dans le gaz issu du réacteur est relativement bas. La majorité des NO_x issus d'usines de production de noir de carbone sont des NO_x thermiques et des NO_x liés au combustible, formé lors de la combustion du gaz résiduaire dans des dispositifs de combustion dédiés à ces fins. Il serait donc inefficace de se focaliser sur la réduction des NO_x dans le gaz résiduaire
- la zone de température ne coïncide pas avec la gamme de température disponible du gaz résiduaire. Ceci signifie qu'une trempe ou un réchauffage supplémentaire est nécessaire, ou que les échangeurs thermiques existants doivent être divisés

- on peut s'attendre à ce que la RCS interfère avec le fonctionnement d'une installation (chute de pression, impact négatif sur le produit) et vice-versa (engorgement de la RCS, corrosion du catalyseur).

Le seul emplacement restant pour mettre en oeuvre la RCS dans les usines de production de noir de carbone est donc après les dispositifs de combustion (c'est à dire la chaudière ou la chambre de combustion) des gaz résiduaires [47, InfoMil, 2002].

Les facteurs principaux déterminant le choix du catalyseur et sa configuration sont la température du gaz, la teneur en soufre et la charge de poussière en amont. Il peut exister des restrictions relatives au dépôt de bisulfate d'ammonium. En outre, il faut noter que la température de fonctionnement optimale pour la RCS peut être régulée avec la chaudière. Toutefois, dans de nombreux cas ceci entraînera une perte d'efficacité de la chaudière.

Il n'est pas possible d'installer une RCS après une torche, en raison de la combustion ouverte à l'air.

La RCS n'est installée dans aucune usine de production de noir de carbone dans le monde et les problèmes relatifs à la RNCS ont déjà été mentionnés au paragraphe 4.4.4. L'engorgement du catalyseur est par ailleurs possible en raison de la formation de bisulfate d'ammonium et de sulfate d'ammonium, qui aura lieu à moins d'utiliser un catalyseur de type plaque moins efficace avec une surface spécifique plus faible.

Aspect économique

La mise en oeuvre d'une unité de RCS dans une usine de production de noir de carbone a été étudiée par Parsons [47, InfoMil, 2002]. Les investissements estimés pour l'unité de RCS comprenaient : révision des conduits de gaz de combustion de la chaudière, le module catalytique et son logement, la filtration du gaz de combustion en amont et en aval, le stockage de l'ammoniac, un système de commande et d'injection, un ventilateur supplémentaire et une nouvelle cheminée.

Les coûts ont été développés sous forme d'estimations fondées sur les propositions de prix reçues des fournisseurs et sont estimés avoir une précision de +31/-15 %.

Les investissements totaux ont été estimés à 18 920 000 EUR. Les frais estimés de fonctionnement, y compris le personnel supplémentaire, les matériaux et le personnel d'entretien, le catalyseur, les produits chimiques, les commodités et l'élimination de la poussière, sont de 2 782 000 EUR par an. Le combustible supplémentaire, en raison d'une perte d'efficacité de la chaudière, représente 35 % du total et les remplacements du catalyseur 5 %. L'estimation de remplacement du catalyseur est un changement complet tous les 3 ans.

Lors d'une étude dans une autre usine néerlandaise de production de noir de carbone, les investissements pour un système combiné deSO_x/deNO_x ont été calculés comme étant de 9,94 millions d'euros, avec des frais de fonctionnement de 1,35 millions par an.

L'industrie du noir de carbone considère ces coûts comme trop faibles et théoriques. Ils soutiennent qu'une considération adéquate n'a pas été accordée aux détails de l'équipement auxiliaire requis pour mettre à niveau le système dans une installation existante, ainsi qu'aux investissements et aux frais de fonctionnement pour le traitement des eaux résiduaires.

Force motrice pour la mise en oeuvre

La protection de l'environnement par la réduction des émissions de NO_x dans l'atmosphère.

Exemples d'usines

La RCS est un procédé disponible commercialement et est largement utilisée depuis les années 1980 pour réduire les émissions de NO_x issues d'équipements de combustion allant des turbines à gaz aux installations de vapeur fonctionnant au charbon. La RCS a par ailleurs été mise en oeuvre avec succès dans plusieurs secteurs de l'industrie (industrie chimique, industrie du verre, industrie de l'acier).

Toutefois, il n'existe dans les connaissances actuelles aucun procédé de RCS mis en oeuvre dans l'industrie du noir de carbone.

La majorité des applications mondiales de la RCS comprennent des configurations à faible teneur en poussières et en SO_x, mais de nombreuses applications à haute teneur en poussières et en SO_x existent également. Les expériences d'application à haute teneur en poussière avec un catalyseur de RCS de type plaque dans des centrales électriques fonctionnant au charbon et fonctionnant au fioul lourd liquide sont particulièrement intéressantes pour l'industrie du noir de carbone. Des expériences dans de telles installations montrent un excellent fonctionnement à une teneur élevée en poussières et une teneur très élevée en SO_x (jusqu'à 2 300 ppmv) sur le catalyseur [47, InfoMil, 2002].

Références dans la littérature
[47, InfoMil, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

4.4.6 Désulfuration du gaz de combustion (deSO_x)

Description
Afin de réduire les émissions de soufre dans l'air, les deux voies suivantes peuvent être utilisées :

- élimination des composés de soufre dans les gaz de combustion
- oxydation des composés de soufre en SO_x (étape 1), puis traitement des gaz de combustion contenant les SO_x avec une unité de deSO_x en fin de canalisation (étape 2).

Environ 30 procédés de deSO_x « en fin de canalisation » sont connus et ont largement été utilisés pendant de nombreuses années dans de nombreuses industries.

Une référence est faite ici aux informations et données disponibles dans le BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique (CWW).

Bénéfices environnementaux obtenus
Réduction des émissions de SO_x dans l'atmosphère.

Effets croisés
Des informations sur les divers procédés sont disponibles dans le BREF sur CWW.

Données opérationnelles
Se référer au BREF sur CWW.

Applicabilité
Des procédés humides, des procédés semi-secs et des procédés secs sont largement disponibles commercialement et sont mis en oeuvre dans de nombreuses industries. Les procédés humides à base d'alcalis sont couramment utilisés dans des installations importantes de combustion (p. ex. des centrales électrique). Les procédés secs et semi-secs à base d'alcalis gagnent plus d'importance, notamment pour l'industrie de la production par processus (p. ex. l'industrie du fer et de l'acier, l'industrie du verre). Les expériences avec des procédés non à base d'alcalis et/ou catalysés sont moins répandues et plus limitées à des applications de niches.

En principe, la plupart des procédés humides, semi-secs, secs et autres de deSO_x disponibles pour l'industrie (se référer au BREF sur CWW) seraient applicables à la désulfuration des gaz de combustion issus des chaudières de chaleur usagée, des installations combinées de chaleur et d'énergie ou d'autres dispositifs de combustion thermique pour les gaz résiduaires.

Il existe toutefois de grandes différences de coûts, de fiabilité, d'efficacité d'élimination, d'effets croisés, etc. En théorie, l'élimination des SO_x pourrait également avoir lieu dans le gaz résiduaire directement après l'unité principale de filtration. Toutefois, la plupart des composés de soufre dans le réacteur et dans le gaz résiduaire étant sous forme réduite, l'efficacité de l'équipement de réduction des SO_x serait extrêmement faible et son utilisation ne serait donc pas utile.

Aspect économique
Les références suivantes concernant l'aspect économique ont été reçues de l'industrie du noir de carbone :

- sur demande d'une usine de production de noir de carbone en Louisiane, aux États-Unis, une analyse de coût a été réalisée pour le procédé alcali double. Les données suivantes sont citées : avec une matière première à 4 % en poids de soufre, un débit de gaz de combustion de 40 908 m^3/h et une efficacité supposée d'élimination de SO_2 de 90 %, environ 475 tonnes de soufre seraient éliminées. Les investissements totaux ont été calculés comme étant de 3 550 800 USD (3,79 millions d'euros). Les coûts de fonctionnement annuels estimés étaient compris entre 762 045 USD et 925 690 USD (813 000 euros et 987 000 euros)
- les investissements et les frais de fonctionnement du procédé au carbonate de calcium ont été calculés selon les propositions de prix des fournisseurs. Les données suivantes sont citées : les investissement pour l'épuration au carbonate de calcium d'environ 200 000 Nm^3/h de gaz de combustion humide de chaudière étaient de 20,73 millions d'euros. Les frais de fonctionnement ont été calculés comme étant de 1,69 millions d'euros par an (dépréciation du capital exclue) ou 4,78 millions d'euros en incluant une dépréciation du capital à un taux de 14,9 % par an. Ce chiffre inclue le personnel, l'entretien, les commodités, l'alimentation chimique et l'élimination, ainsi que des frais nominaux pour le traitement et l'élimination de l'eau résiduaire
- les investissements et les frais de fonctionnement pour le procédé Degussa ont également été estimés. Les données suivantes sont citées : pour l'élimination de 928 tonnes de SO_2 par an, un investissement de 19,71 millions d'euros doit être fait. Les frais de fonctionnement par an sont de 1,88 millions d'euros, avec une charge de capital de 14,9 %/an exclue. Les coûts annuels totaux seraient de 4,82 millions d'euros en incluant la charge de capital.

Force motrice pour la mise en oeuvre
La protection de l'environnement par la réduction des émissions de SO_x dans l'atmosphère.

Exemples d'usines
Aucune application de désulfuration des gaz de combustion n'existe dans l'industrie du noir de carbone en Europe et en Amérique du Nord.

Références dans la littérature
[47, InfoMil, 2002].

4.4.7 Mesures de séparation/élimination de la poussière

Description
Dans l'industrie du noir de carbone, l'élimination des poussières signifie essentiellement la séparation du noir de carbone des divers courants gazeux dans l'installation. Le type de filtre applicable est hautement spécifique du courant gazeux considéré, tel que suit :

- le gaz résiduaire du réacteur
- le gaz de purge des séchoirs de produit
- la purge du système pneumatique de transport du noir de carbone
- la purge des systèmes de recueillement de la poussière
- le gaz de combustion issu du dispositif de combustion du gaz résiduaire.

Afin de séparer le noir de carbone des courants du procédé, les techniques suivantes d'arrêt de la poussière peuvent être mentionnées :

- les cyclones
- les filtres en tissu (FF)
- les précipitateurs électrostatiques (PES)
- les dépoussiéreurs humides.

En pratique, seuls les filtres en tissu et les dépoussiéreurs humides sont utilisés. Les cyclones ne fonctionnent pas correctement en raison de la petite taille des particules du noir de carbone. Ils ne sont utilisés que conjointement avec des systèmes de filtration en tissu en aval dans les gaz de combustion issus du séchoir.

Les PES impliquent des investissements plus importants avec une efficacité de séparation moindre en comparaison des filtres tissus et ne sont pas utilisés dans l'industrie du noir de carbone.

Les caractéristiques clés des filtres en tissu destinés à une utilisation pour la filtration de gaz comprennent la température et la résistance aux acides, aux alcalis et à la flexion (due au nettoyage du sac). L'humidité du gaz peut également affecter la résistance et la stabilité dimensionnelle des tissus, en raison de l'hydrolyse. Plusieurs propriétés de base des fibres sont récapitulées au tableau 4.20 ci-dessous.

Les critères les plus importants de performances des dispositifs de filtration sont l'efficacité de recueillement et la chute de pression, qui sont déterminés par la surface spécifique du filtre. Les charges de la surface spécifique des filtres dans les installations de production de noir de carbone pour la séparation du produit du gaz du procédé sont normalement :

- jusqu'à 0,5 $m^3/(min.m^2)$ dans des filtres avec décolmatage à contre-courant et agitation mécanique
- de 0,25 à 0,4 $m^3/(min.m^2)$ dans des filtres avec uniquement décolmatage à contre-courant
- jusqu'à 1,2 $m^3/(min.m^2)$ dans des filtres avec décolmatage par air comprimé.

Avec ces charges de la surface des filtres, les chutes de pression des filtres sont comprises entre 8 et 35 mbars. Les caractéristiques des filtres en tissus sont données au tableau 4.20.

Tissu	Température maximale (°C)	Résistance		
		Acide	Alcali	Flexion
Coton	80	Médiocre	Bonne	Très bonne
Polypropylène	95	Excellente	Excellente	Très bonne
Laine	100	Moyenne	Médiocre	Très bonne
Polyester	135	Bonne	Bonne	Très bonne
Nomex (nylon)	205	Médiocre à moyenne	Excellente	Excellente
Teflon	235	Excellente	Excellente	Moyenne
Fibres de verre	260	Moyenne à bonne	Moyenne à bonne	Moyenne

Tableau 4.20 : Caractéristiques des filtres en tissus [47, InfoMil, 2002]

Le gaz résiduaire issu du réacteur transporte le noir de carbone produit vers le filtre principal du produit, dans lequel le produit est séparé du gaz résiduaire. Ces filtres principaux du produit consistent en des filtres en tissu hautement spécifiques de l'industrie du noir de carbone. La plupart des entreprises ont leur propre conception.

La température du gaz résiduaire dans l'unité de séparation est comprise entre 200 et 250 °C, et le choix du tissu est donc limité (voir tableau 4.20). Les niveaux de noir de carbone restant dans le gaz résiduaire sont inférieurs à 100 mg/m^3, mais occasionnellement le dysfonctionnement d'un sac peut entraîner des niveaux pouvant atteindre 1 000 mg/m^3 dans le gaz résiduaire.

Il faut noter que les gaz résiduaires ne sont normalement pas émis dans l'atmosphère, mais dirigés vers un dispositif de combustion du gaz résiduaire. En outre, tout noir de carbone passant au travers du filtre représente une perte de produit, et il est donc de l'intérêt de l'industrie de maintenir ce niveau bas.

Lors du démarrage (réchauffement) et de l'arrêt (refroidissement) du réacteur, le filtre en tissu est court-circuité et les gaz issus du réacteur sont couramment purgés en amont du filtre principal du produit dans une cheminée dédiée à ces fins. Lors du démarrage et de l'arrêt, les gaz issus du réacteur sont presque exempts de noir de carbone car l'alimentation en matière première est arrêtée ou n'a pas encore débuté. Toutefois, lors des arrêts d'urgence, les gaz purgés peuvent contenir des quantités importantes de noir de carbone. Les points de purge sont donc normalement équipés de

dépoussiéreurs humides de conception simple qui éliminent la majorité du noir de carbone avant la libération dans l'atmosphère.

Le gaz de purge issu des séchoirs de produit contient des particules de noir de carbone issues des tambours du séchoir qui sont couramment traitées au moyen de filtres en tissu. En raison de la teneur élevée en eau de ces gaz de purge, les températures doivent être maintenues au-dessus du point de rosée. De ce fait, la température est souvent maintenue au-dessus de 150 °C, et le Nomex, le Teflon ou les fibres de verre peuvent être utilisés en tant que tissu.

En ce qui concerne la purge du système pneumatique de transport du noir de carbone, les installations de production de noir de carbone transportent généralement le produit du filtre principal vers les séchoirs de produit au moyen d'un système de transport par air. L'air de transport est filtré avec d'être purgé. Les températures sont ici inférieures à 150 °C, permettant l'utilisation de nombreux types de filtres. Les charges types de ces filtres sont comprises entre 0,6 et 1,4 $m^3/(min\ m^2)$ et les concentrations en matière particulaire après le filtre sont inférieures ou égales à 30 mg/Nm^3.

En principe, les systèmes de recueillement de la poussière sont comparables au système de transport pneumatique en raison de la faible température et de l'utilisation d'air atmosphérique.

Les gaz de combustion issus du dispositif de combustion du gaz résiduaire ne sont normalement pas traités. La charge en poussière de ce courant est comprise entre 10 et 30 mg/Nm^3 (à 10 % d'O_2) et contient principalement des matières particulaires formées après la combustion, des aérosols (p. ex. sulfates d'ammonium, acide sulfurique) et du noir de carbone non brûlé entraîné. Dans certains cas, les émissions de poussières de cette source nécessitent une correction pour l'acide sulfurique.

Une référence est faite ici au BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique (CWW).

Bénéfices environnementaux obtenus
Réduction des émissions de poussière de noir de carbone dans l'atmosphère.

Effets croisés
Se référer aux inconvénients dans le tableau 4.21 ci-dessous.

Données opérationnelles
Les avantages et les inconvénients des types de techniques d'arrêt de la poussière susmentionnées sont présentés dans le tableau 4.21 ci-dessous.

Technique d'arrêt de la poussière	Avantages	Inconvénients
Cyclones	Robustes, relativement simples et fiables. Largement utilisés dans l'industrie du NC.	Faible efficacité pour la poussière de noir de carbone. Génération de sous-produits et de déchets.
Filtre en tissu	Filtre du gaz de purge du séchoir : <30 mg/Nm^3 ; >99,90 % d'efficacité Filtre du système de transport : <30 mg/Nm^3 ; >99,99 % d'efficacité Filtre de recueillement des poussières : <30 mg/Nm^3 ; >99,90 % d'efficacité Relativement simple et fiable. Largement utilisé dans l'industrie du NC.	Peut générer du noir de carbone hors spécifications (*). Consommation d'énergie relativement élevée. Sensible à l'humidité.
Précipitateur électrostatique (PES)	Performances inconnues avec le noir de carbone. Exigences d'alimentation relativement faibles. Capacité à s'accommoder à des températures de gaz comprises entre 120 et 320 °C.	Génération de sous-produits et de déchets. Efficacité d'élimination de la poussière fluctuante, en raison des changements de production. Corrosion sous le point de rosée en présence de H_2S, HCN ou SO_x. Dépôt de sels d'ammoniac en dessous de 280 °C en raison de la présence de NH_3 dans le cas d'une RNCS/RCS.
Dépoussiéreurs humides	Robustes, relativement simples et peu coûteux.	Efficacité plus faible.
(*) Le noir de carbone hors spécifications peut être recyclé dans le procédé dans une certaine mesure. Ceci peut être réalisé par mélange de petites quantités de noir de carbone hors spécifications avec du noir de carbone normal. Les spécifications du produit déterminent la quantité totale de noir de carbone hors spécifications pouvant être retraité.		

Tableau 4.21 : Avantages et inconvénients des techniques d'arrêt de la poussière [47, InfoMil, 2002]

Applicabilité

Pour des informations concernant l'applicabilité des cyclones et des dépoussiéreurs humides, voir ci-dessus.

Dans l'industrie du noir de carbone, les filtres en tissu sont largement utilisés. Cependant, chaque application possède son type spécifique de filtre en tissu :

- des filtres en tissu d'une conception spéciale et souvent protégée sont utilisés dans toutes les usines de production de noir de carbone dans le monde pour séparer le produit du gaz résiduaire dans le filtre principal du procédé
- des filtres en tissu d'une conception classique (température élevée, chute normale de pression) sont couramment utilisés pour le traitement des gaz de combustion du séchoir, souvent en combinaison avec des cyclones en amont afin de réduire la charge de poussière sur le filtre en tissu
- des filtres en tissu d'une conception classique (température élevée, chute normale de pression) sont couramment utilisés en tant que filtre de purge pour les systèmes de transport pneumatique dans les installations de production de noir de carbone dans le monde.

Bien qu'en théorie les PES puissent être utilisés dans l'industrie du noir de carbone, ils sont moins appropriés en raison des charges élevées de poussière et d'humidité, ainsi qu'en raison des conditions fluctuantes de fonctionnement inhérentes à la production de différentes classes de noir de carbone. En outre, des problèmes de corrosion peuvent avoir lieu en dessous du point de rosée, en raison de la présence d'acides (H_2S, HCN) dans le gaz résiduaire ou de précurseurs formant des acides (SO_x) dans les gaz de combustion issus du dispositif de combustion du gaz résiduaire. Enfin, un dépôt de bisulfate d'ammonium peut avoir lieu sous 280 °C en présence de NH_3 et de

SO_x dans le gaz résiduaire (voir paragraphe 4.4.4 sur la RNCS). En raison des conditions difficiles de fonctionnement, notamment aux concentrations élevées en noir de carbone, les PES ne sont plus utilisés dans l'industrie du noir de carbone.

Aspect économique

Il n'existe que très peu d'informations concernant les coûts des mesures de dépoussiérage dans l'industrie du noir de carbone. En raison des différents types de filtres et des différentes conceptions utilisées, une distinction doit être faite entre les différentes applications. Des investissements récents en Europe pour un filtre principal de produit (en tissu) étaient de 80 000 EUR pour 1 000 m^3/heure. Ces coûts incluent les investissements bruts jusqu'à l'aspiration du gaz. Ces coûts sont plutôt élevés pour un filtre en tissu. Ceci est dû à la conception particulière et aux exigences élevées des filtres principaux de produit en général.

Force motrice pour la mise en oeuvre

La protection de l'environnement par la réduction des émissions de poussière de noir de carbone dans l'atmosphère.

Exemples d'usines

Dans l'industrie du noir de carbone, les filtres en tissu sont largement utilisés. En ce qui concerne les PES, selon les connaissances actuelles, aucun PES n'est aujourd'hui installé dans les installations de production de noir de carbone.

Références dans la littérature

[47, InfoMil, 2002].

4.5 Meilleures techniques disponibles pour la production de noir de carbone

Pour comprendre ce paragraphe et son contenu, l'attention du lecteur est ramenée à la préface de ce document, et notamment au cinquième paragraphe de la préface : « Comment comprendre et utiliser ce document ». Les techniques et les niveaux associés d'émission et/ou de consommation, ou les gammes de niveaux, présentés dans ce paragraphe ont été évalués par un processus itératif comprenant les étapes suivantes :

- identification des problèmes environnementaux clés du secteur, y compris :
  - la dépendance de l'industrie européenne du noir de carbone vis-à-vis la disponibilité des matières premières pétrochimiques et carbochimiques ayant un rapport carbone sur hydrogène élevé et une teneur élevée en aromatiques, qui permettent d'obtenir les meilleurs rendements et un impact réduit sur l'environnement
  - la teneur en soufre de la matière première utilisée dans la production de noir de carbone et son influence sur les émissions de SO_x dans l'air
  - le procédé moderne au fourneau, utilisé par l'industrie européenne du noir de carbone, qui permet un rendement élevé de l'installation, les caractéristiques environnementales principales de ce procédé étant une grande intensité énergétique (qui offre le potentiel d'une amélioration de l'efficacité énergétique au sein du procédé) et les émissions de NO_x, de SO_x et de poussières dans l'air
  - les mesures intégrées aux procédés, y compris la réduction primaire des NO_x et des SO_x, et la combustion du gaz résiduaire avec récupération d'énergie, suivies de possibles mesures en fin de canalisation dans le but de réduire les émissions de NO_x, de SO_x et de poussières dans l'air, afin de diminuer l'impact sur l'environnement de la production de noir de carbone dans l'UE-25.
- examen des techniques les plus appropriées pour traiter ces problèmes clés
- identification des meilleurs niveaux de performance environnementale, en se fondant sur les données disponibles dans l'union européenne et dans le monde
- examen des conditions dans lesquelles ces niveaux de performance ont été atteints ; telles que les coûts, les effets croisés et les principales forces motrices pour la mise en oeuvre des techniques
- sélection des meilleures techniques disponibles (MTD) et des niveaux associés d'émission et/ou de consommation dans ce secteur au sens général, selon l'article 2(11) et l'annexe IV de la directive.

Les avis d'experts du Bureau européen IPPC et du Groupe de travail technique (TWG) approprié ont joué un rôle clé dans chacune de ces étapes et dans la manière dont les informations sont présentées ici.

En se fondant sur cette évaluation, les techniques, et dans la mesure du possible les niveaux d'émission et de consommation associés à l'utilisation des MTD, présentées dans ce paragraphe sont considérées comme appropriées pour le secteur dans son intégralité. Elles reflètent dans de nombreux cas les performances actuelles de certaines installations dans le secteur. Lorsque des niveaux d'émissions ou de consommation « associés aux meilleures techniques disponibles » sont présentés, il faut comprendre que ces niveaux représentent les performances environnementales ayant pu être anticipées en résultat de l'application, dans ce secteur, des techniques décrites, en gardant à l'esprit l'équilibre des coûts et des avantages inhérents à la définition des MTD. Ils ne correspondent pas à des valeurs limites d'émission ou de consommation et ne doivent pas être interprétés comme tels. Il peut dans certains cas être techniquement possible d'atteindre de meilleurs niveaux d'émission ou de consommation. Cependant, en raison des coûts impliqués ou de considérations des effets croisés, ils ne sont pas considérés comme appropriés en tant que MTD pour l'ensemble du secteur. De tels niveaux peuvent toutefois être considérés comme justifiés dans des cas plus spécifiques pour lesquels il existe des forces motrices particulières.

Les niveaux d'émission et de consommation associés à l'utilisation des MTD doivent être considérés conjointement à toute condition de référence spécifiée (p. ex. périodes d'étalement).

Le concept de « niveaux associés avec les MDT » décrit ci-dessus doit être distingué du terme « niveau atteignable » utilisé ailleurs dans ce document. Lorsqu'un niveau est décrit comme « atteignable » en utilisant une technique particulière ou une combinaison de techniques, il faut comprendre qu'il peut être prévu d'atteindre le niveau sur une durée substantielle dans une installation bien entretenue et fonctionnant correctement ou un procédé utilisant ces techniques.

Lorsqu'elles sont disponibles, les données relatives aux coûts ont été données avec la description des techniques présentées dans le paragraphe précédent. Ces données fournissent une indication approximative de l'amplitude des coûts impliqués. Toutefois, les coûts réels d'application d'une technique dépendent fortement de la situation spécifique, par exemple les taxes, les frais et les caractéristiques techniques de l'installation concernée. Il n'est pas possible d'évaluer dans ce document de manière intégrale de tels facteurs spécifiques aux sites. En l'absence de données relatives aux coûts, des conclusions sur la viabilité économique des techniques sont tirées des observations sur les installations existantes.

Il est prévu que les MTD générales décrites dans ce paragraphe constituent un point de référence pour évaluer les performances actuelles d'une installation existante ou pour évaluer une proposition d'une nouvelle installation. De cette manière, elles permettront de faciliter la détermination de conditions appropriées « fondées sur les MDT » pour l'installation ou pour l'établissement de règlements généraux exécutoires sous l'article 9(8). Il est prévu que les nouvelles installations pourront être conçues pour fonctionner aux niveaux généraux des MTD présentés ici, voire à de meilleurs niveaux. Il est également envisagé que des installations existantes puissent se rapprocher des niveaux généraux des MTD, voire les dépasser, selon l'applicabilité technique et économique des techniques dans chaque cas.

Bien que les documents de référence décrivant les MTD ne mettent pas en place de normes légalement exécutoires, ils ont pour but de fournir des informations destinées à guider l'industrie, les États membres et le public sur les niveaux d'émission et de consommation atteignables lors de l'utilisation de techniques spécifiques. Les valeurs limites appropriées pour tout cas spécifique devront être déterminées en prenant en compte les objectifs de la directive IPPC et les considérations locales.

Pour les installations de production de noir de carbone dans l'UE-25 utilisant le procédé au fourneau, les techniques suivantes sont les MDT :

1. Utilisation d'une matière première à faible teneur en soufre - voir paragraphes 4.2.2, 4.3.2.7, 4.4.2 et 4.4.6.
   Utiliser une matière première primaire à faible teneur en soufre, avec une teneur en soufre comprise entre 0,5 et 1,5 % en moyenne annuelle.

   Le niveau d'émission spécifique associé aux MTD est de 10 à 50 kg de SO_x (sous forme de SO_2) par tonne de noir de carbone de classe pour caoutchouc produite, en moyenne annuelle. Ces niveaux sont atteints en supposant que la matière première secondaire est le gaz naturel. D'autres hydrocarbures liquides ou gazeux peuvent également être utilisés.

   Lors de la production de noir de carbone de classe spéciale (noirs pour pigment à grande surface), des niveaux d'émission supérieurs sont prévus.

2. Préchauffage de l'air requis dans le procédé pour économiser de l'énergie - voir paragraphes 4.2.3.1 et 4.3.5.
   S'assurer que l'air requis dans le procédé est préchauffé dans des échangeurs thermiques par les gaz chauds (contenant le noir de carbone) quittant le réacteur de production de noir au fourneau.

3. Maintien de paramètres opérationnels optimum dans le système de recueillement du noir de carbone - voir paragraphes 4.2.3.1 et 4.4.7.
   Maintenir le fonctionnement optimum d'un sac de filtration haute performance pour garantir une efficacité élevée de recueillement du noir de carbone et des pertes minimales de produit de noir de carbone résiduel dans le gaz résiduaire filtré.

4. Utilisation de la teneur énergétique du gaz résiduaire - voir paragraphes 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.5 et 4.4.3.
   Pour les nouvelles installations, cet aspect doit être envisagé avant le choix de l'emplacement de l'installation de production de noir de carbone. Cela permet d'obtenir le meilleur potentiel de récupération de l'énergie. Les produits commercialisables possibles sont l'énergie, la vapeur, l'eau chaude et le gaz résiduaire lui-même.

   La combustion du gaz résiduaire restant sans récupération d'énergie, comme cela est le cas dans une torche, peut uniquement être envisagée une fois toutes les possibilités économiquement viables de récupération de l'énergie épuisées - voir paragraphes 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.2.3, 4.3.2.7, 4.3.5 et 4.4.3.

5. Application de techniques primaires de deNO_x pour réduire la teneur en NO_x du gaz de combustion issu de la combustion du gaz résiduaire dans des systèmes produisant de l'énergie - voir les paragraphes 4.3.2 et 4.4.1. Se référer également aux paragraphes 4.4.3, 4.4.4 et 4.4.5.

   Nouvelles installations. Les niveaux d'émission associés aux MTD sont <0,6 g de NO_x/Nm^3 en moyenne horaire à 3 % d'O_2 dans des conditions normales de production. Des émissions plus élevées de NO_x peuvent être attendues lors des changements de classe de noir de carbone.

   Installations existantes. Les niveaux d'émission associés aux MTD sont compris entre 0,6 et 1,0 g de NO_x/Nm^3 en moyenne horaire à 3 % d'O_2 dans des conditions normales de production. Des émissions plus élevées de NO_x peuvent être attendues lors des changements de classe de noir de carbone.

   Les niveaux d'émission de NO_x des torches doivent être maintenus aussi bas que possible par une conception et un fonctionnement corrects - voir paragraphes 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.2.3, 4.3.2.7 et 4.4.3.

6. Utilisation de filtres en tissu pour le système de transport par air, le système de recueillement des purges et le gaz de purge du séchoir - voir paragraphes 4.3.2.7 et 4.4.7.

   Pour les systèmes à basse température de transport par air et de recueillement des purges, les niveaux d'émission associés sont compris entre 10 et 30 mg/Nm^3 en moyenne sur une demi-heure. Pour le filtre de purge du séchoir, les niveaux d'émission associés sont compris entre <20 et 30 mg/Nm^3 en moyenne sur une demi-heure. Les émissions ne sont pas associées à une teneur spécifique en oxygène.

   Il faut noter que, pour tous les filtres, le plus bas niveau de la gamme d'émission est plus difficile à atteindre constamment lors du traitement de classes plus fines de noir de carbone.

7. Recyclage du noir de carbone hors spécifications dans le procédé - voir paragraphe 4.4.7.
   Le noir de carbone hors spécifications peut être recyclé dans le procédé dans une certaine mesure. Ceci peut être réalisé en mélangeant de petites quantités de noir de carbone hors spécifications avec du noir de carbone normal. Les spécifications du produit déterminent la quantité totale de noir de carbone hors spécification pouvant être retraité.

8. Recyclage de l'eau - voir paragraphes 4.3.3 et 4.3.3.3.
   Envisager la possibilité de recyclage de l'eau de rinçage et, si possible, de l'eau de pluie, dans le procédé, si cela n'affecte pas la qualité du produit. L'eau de rinçage recueillie et (une partie de) l'eau de pluie peuvent être utilisées après filtration comme source d'eau pour le procédé.

5 SILICE SYNTHETIQUE AMORPHE

5.1 Informations générales

5.1.1 Introduction

La silice synthétique amorphe et les silicates (des informations concernant le silicate de sodium sont disponibles au paragraphe 7.8) sont utilisés dans un large éventail d'applications industrielles. En raison de leurs propriétés physico-chimiques, ils sont utilisés dans les résines synthétiques, les plastiques, les caoutchoucs, les cosmétiques, les produits nutritionnels et les médicaments, par exemple en tant que matières de remplissage ou agents antiagglomérants.

La silice synthétique amorphe et les silicates sont produits soit par un procédé par voie humide, précipitation d'une solution de verre soluble avec des acides (silices précipitées, gels de silice, silicates), soit par hydrolyse à haute température de chlorosilanes (silices pyrogénées).

5.1.2 Aperçu des différents types de silice

La silice synthétique amorphe consiste en du dioxyde de silicium d'une grande pureté et exempt de cristaux. Elle peut être produite sous forme de silice pyrogénée, de silice précipitée et de gels de silices. Tous ces produits se présentent sous forme d'une poudre blanche floconneuse, mais les technologies utilisées pour la fabrication de ces différents types de produit sont toutefois différentes. On distingue généralement les procédés « en voie humide » (permettant d'obtenir la silice précipitée et le gel de silice) et la voie thermale (permettant d'obtenir la silice pyrogénée). La silice peut parfois subir un traitement de surface pour être rendue hydrophobe. Ces produits spécialisés sont toutefois fabriqués à des niveaux de tonnage relativement bas en comparaison du matériau non traité.

Une forme supplémentaire de silice amorphe est constituée par les sols de silice. Le procédé de fabrication le plus courant est fondé sur un procédé d'échange ionique avec des résines, utilisant une solution diluée de silicate de sodium en tant que matière première.

Les sols de silice sont constitués de particules discrètes de silice (généralement de 3 à 100 nm) stabilisées dans une solution (normalement de l'eau). Ils peuvent être préparés *in situ* par libération de particules de silice pour une condensation (généralement à partir de silicate de sodium ou par hydrolyse de tétrachlorure de silice) ou par redispersion de silice existante. Dans ce cas, les précipités et les gels de silice sont principalement utilisés en appliquant des forces de cisaillement très importantes pour favoriser la dispersion. Les produits doivent être stabilisés pour maintenir les particules de sol en suspension et pour les empêcher de geler.

La silice, indépendamment de sa forme et de son procédé de préparation (y compris les sous-produits) se trouve dans le registre RNCAS 7631-86-9. Toutefois, les différents polymorphes de silice constituant des risques différents pour la santé humaine, il est essentiel de distinguer soigneusement la silice cristalline et la silice amorphe ou exempte de cristaux. La situation peut être compliquée car les formes naturelles de silice amorphe, contrairement aux versions synthétiques, contiennent souvent des impuretés cristallines (jusqu'à 65 % de cristobalite en cas de calcination).

La figure 5.1 présente un aperçu des différents types de silice.

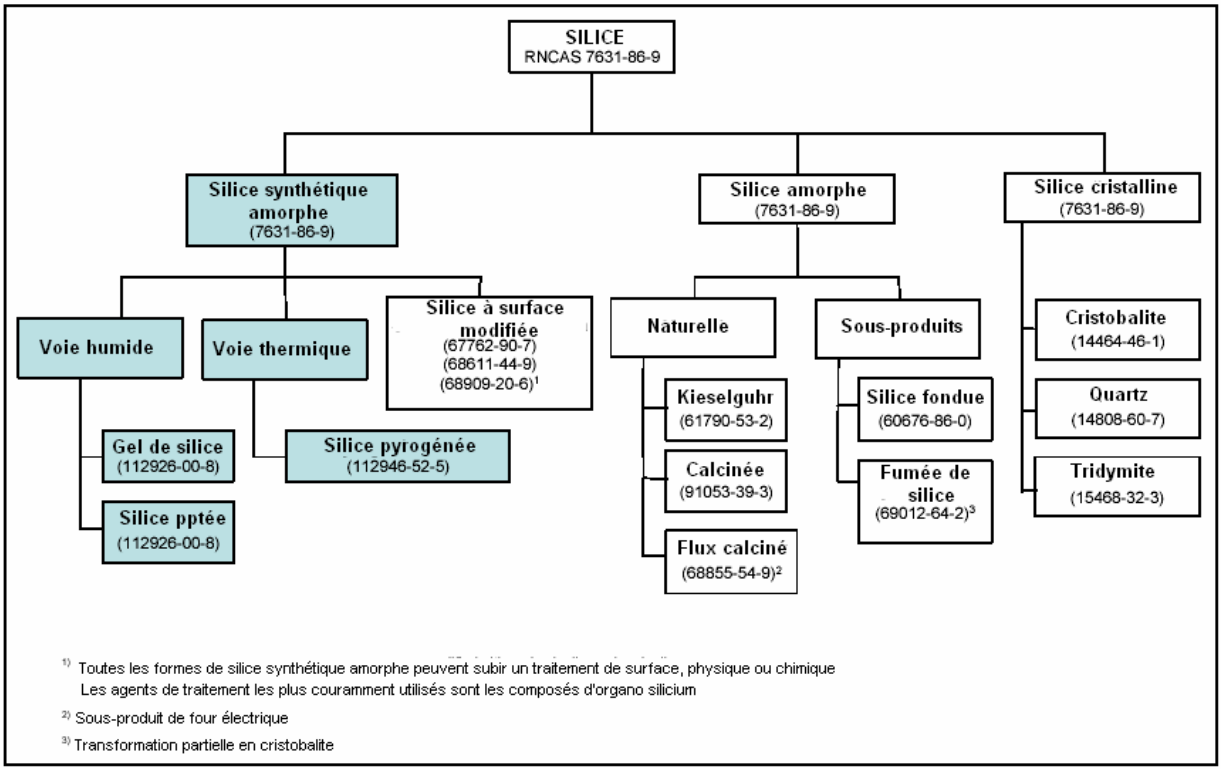


Figure 5.1 : Polymorphes de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.1.3 Identité du produit

La silice, indépendamment de sa forme et de son procédé de préparation (y compris les sous-produits) se trouve dans le registre RNCAS 7631-86-9. Les informations clés sur les différentes formes des produits de dioxyde de silicium comprennent :

Nom :	Silice pyrogénée synthétique amorphe
Appellations commerciales :	p. ex. Aerosil, Cab-O-Sil, HDK, Rheolosil
No de registre CAS :	112945-52-5 ; (ancien : 7631-86-9)

Nom :	Silice précipitée synthétique amorphe
Appellations commerciales :	p. ex. Ultrasil, Sident, Neosyl, Tixosil, Hi-Sil, Perkasil
No de registre CAS :	112926-00-8 ; (ancien : 7631-86-9)

Nom :	Gel de silice synthétique amorphe
Appellations commerciales :	p. ex. Syloid, Sylobloc, Gasil, Lucilite
No de registre CAS :	112926-00-8 ; (ancien : 7631-86-9)

Données générales concernant la silice pyrogénée, la silice précipitée et le gel de silice

No CEE :	aucun
Classification CEE :	aucune classification requise (substance non dangereuse)
Étiquetage CEE :	aucun étiquetage requis (substance non dangereuse)
No EINECS :	231-545-4
Masse moléculaire :	60,08
Formule structurale :	$Si0_2$

5.1.4 Propriétés physiques et chimiques

5.1.4.1 Propriétés physiques

Morphologie
DIN 53206 distingue trois niveaux de taille de particule : les particules primaires, les agrégats et les agglomérats. Les particules primaires sont identifiables en tant que particules individuelles par des méthodes physiques d'analyse appropriées. Les micrographes électroniques montrent que les particules primaires de silice précipitée sont presque sphériques, avec un diamètre de l'ordre de 2 à 20 nm. Les agrégats sont des assemblages de particules primaires condensées sous forme de chaînes ou d'amas. Le degré d'agrégation définit la « structure » de la silice car les agrégats ne peuvent pas être rompus en particules primaires, quel que soit le procédé de dispersion. Les agglomérats sont des assemblages lâches d'agrégats, maintenus par des forces de Van der Waals. Les agglomérats peuvent être rompus en agrégats par des techniques de dispersion optimales.

La modification des paramètres du procédé lors de la précipitation et du broyage permet de moduler la taille de particules moyenne, la distribution de taille de particules et le degré d'agrégation dans des plages relativement larges. En réalité, les plus petites particules dans la silice précipitée sont les agrégats, et non les particules primaires.

La figure 5.2 montre la différence entre les structures d'agrégat de la silice fabriquée par différentes voies.

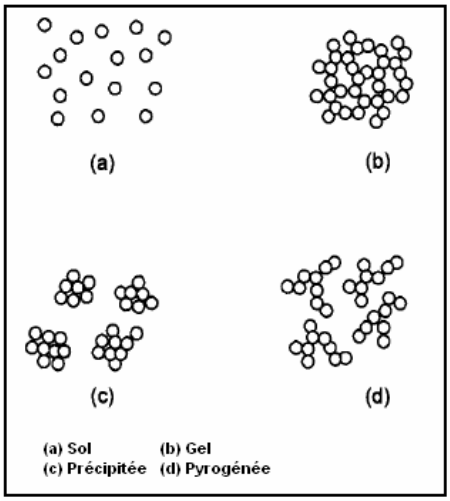


Figure 5.2 : Différentes formes de silices synthétiques amorphes ayant une importance commerciale [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Surface spécifique
La surface spécifique de la silice précipitée industrielle varie largement de 30 à 900 m^2/g. Des produits commerciaux sous forme de gel peuvent être trouvés avec la même gamme de surfaces spécifiques.

Structure
La structure de la silice précipitée est généralement caractérisée par une méthode spéciale d'absorption reflétant la forme et la taille des particules primaires, ainsi que la forme et la taille des agrégats. Les valeurs se situent couramment dans la plage allant de 50 à 350 g d'huile/100 g de poudre. Pour les produits sous forme de gel, la structure est définie par le volume des pores et la distribution de tailles des pores. Le volume des pores de produits classiques sous forme de gel est compris entre 0,3 et 2,0 ml/g, et les diamètres moyens des pores vont de <2 à 30 nm, bien des produits spéciaux puissent avoir des diamètres de pores atteignant 400 nm.

Perte par séchage
Les produits de précipitation contiennent de 2 à 10 % en poids d'eau liée physiquement.

Perte au feu

Les valeurs courantes de perte au feu sont comprises entre 2 et 10 % en poids.

Densité tassée
Les valeurs sont couramment comprises entre 50 g/l pour le produit broyé et jusqu'à 600 g/l pour un matériau granulé ou très dense.

5.1.4.2 Propriétés chimiques

Analyse chimique
Outre SiO_2 qui constitue le composant principal de la silice précipitée produite industriellement, des traces d'autres oxydes métalliques tels que Na_2O, ainsi que de sulfates et de chlorures peuvent être déterminées. La teneur en SiO_2 est déterminée par gravimétrie par fumage avec de l'acide fluorhydrique. L'analyse des oxydes métalliques est ensuite normalement réalisée par spectroscopie d'absorption atomique du résidu restant du procédé de fumage. Les teneurs en sulfate et en chlorure sont déterminées par dosage potentiométrique. Les valeurs types obtenues par analyse sont données au tableau 5.1 (silice pyrogénée) et au tableau 5.2 (silice précipitée et gel de silice).

Après séchage, la silice pyrogénée contient généralement au moins 99,8 % de SiO_2, les alcalis et les métaux lourds étant présents en une faible gamme de ppm. Des étapes appropriées de purification dans le procédé de production réduisent généralement la teneur en sous-produit acide chlorhydrique à moins de 250 ppm.

Paramètre	% en poids
SiO_2	>99,8
$A1_{2O}O_3$	<0,05
Fe_2O_3	0,003
HCl	0,025
TiO_2	<0,03
Na_2O	0,0009

Tableau 5.1 : Composition d'une silice pyrogénée synthétique amorphe classique [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Après séchage, la silice précipitée et le gel de silice contiennent généralement au moins 95 % de SiO_2 et sont des formes solides et amorphes de dioxyde de silicium hydraté se distinguant par leur microporosité et leurs surfaces hydroxylées.

Paramètre	% en poids
SiO_2	>95
Na_2O	0,2-2,4
Sulfates en tant que SO_3	0,2-3,0
Fe_2O_3	<0,05
Traces d'oxydes	<0,07

Tableau 5.2 : Composition d'une silice précipitée/d'un gel de silice synthétique amorphe classique [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.1.5 Quantités de production

La production mondiale de silice pyrogénée a été estimée aux alentours de 100 kt en 1992. La majorité est produite en Europe de l'Ouest, en Amérique du Nord et au Japon, les autres origines (Ukraine, Inde) contribuant à hauteur de moins de 5 000 tonnes. Les silices précipitées ne sont produites que depuis les années 1950, mais elles sont devenues le plus important groupe de produits à base de silice en termes de tonnage de production. La capacité de production mondiale de silice précipitée en 1999 était d'environ 1 100 kt, en comparaison d'environ 400 kt en 1970. Les capacités de production de gels de silices (en 1990) ont été estimées aux alentours de 90 kt par an sur une base mondiale (en excluant toutefois la Chine, la CEI et l'Europe de l'Est).

Les volumes de production de silice synthétique amorphe en Europe pour l'année 2000 sont présentés ci-dessous [49, CEFIC-ASASP, 2002] :

Groupe de produit	Production (tonnes)
Silice pyrogénée	72 000
Silice précipitée	285 500
Gels de silices	34 600

Tableau 5.3 : Quantités de production de silice synthétique amorphe pour l'année 2000 [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Comme le montre le tableau 5.4, la silice synthétique amorphe est produite aux emplacements suivants dans l'Union européenne (UE-15) :

Implantation	Groupe de produit
Rheinfelden, Allemagne Barry, Royaume-Uni	silice pyrogénée silice pyrogénée
Antwerpen, Belgique Rheinfelden, Allemagne Wesseling, Allemagne Bonn-Beuel, Allemagne Zubillaga-Lantaron, Espagne	silice pyrogénée silice pyrogénée silice précipitée silice précipitée silice précipitée
Worms, Allemagne Duren, Allemagne	gel de silice silice précipitée
Hamina, Finlande Ostende, Belgique Uddevalla, Suède	silice précipitée silice précipitée silice précipitée
Warrington, Royaume-Uni	silice précipitée et gel de silice
Delfzijl, Pays-Bas	silice précipitée
Collonges au mont d'or, France	silice précipitée
Burghausen, Allemagne Nunchritz, Allemagne	silice pyrogénée silice pyrogénée

Tableau 5.4 : Implantations des producteurs européens de silice synthétique amorphe par groupes de produits [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.1.6 Applications des produits

La silice synthétique amorphe a été mise sur le marché il y a environ 50 ans et est utilisée à l'heure actuelle dans un large éventail d'applications industrielles. Ce récapitulatif englobe les applications les plus importantes de ces produits polyvalents.

Produits de consommation
En raison de sa nature inerte, la silice synthétique amorphe est utilisée dans les cosmétiques, les produits pharmaceutiques et alimentaires. Les silices synthétiques amorphes destinées à un usage pharmaceutique remplissent les exigences des pharmacopées internationales. Les silices synthétiques amorphes utilisées dans des additifs alimentaires remplissent les exigences du Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires. La silice amorphe est enregistrée dans l'UE

en tant que silice hydratée E551 (« E551a » pour la silice amorphe précipitée et le gel de silice, « E551b » pour la silice amorphe pyrogénée).

Aliments pour animaux
De nombreux additifs alimentaires sont ajoutés en quantités moindres sous forme de vitamines et de prémélanges minéraux. Ces prémélanges sont fabriqués en utilisant de la silice synthétique amorphe en tant que véhicule et agent antiagglomérant.

Caoutchouc et silicones
La silice synthétique amorphe est utilisée en tant que matière de remplissage renforçante dans de nombreux produits de silicone et caoutchoucs non colorés et colorés. Des applications classiques sont par exemple les chaussures, les courroies transporteuses, les mats et les joints, entre autres. Une nouvelle application de la silice synthétique amorphe se trouve dans les pneus automobiles à conservation d'énergie (pneus verts), dans lesquels la silice réduit la résistance au roulement du pneu.

Peintures
Les silices synthétiques amorphes sont utilisées en tant que pigments fonctionnels dans des peintures à base d'émulsions.

Laques
Les agents matants les plus couramment utilisés dans les laques sont les silices synthétiques amorphes.

Plastiques
La silice synthétique amorphe est utilisée en tant qu'agent anti-adhérent dans des films plastiques et dans des résines polyester et époxy afin de moduler la thixotropie et de faciliter la manipulation de ces matériaux. La silice précipitée est utilisée dans des séparateurs de batteries en polyéthylène.

Papier
L'ajout de faibles quantités de silice synthétique amorphe au papier améliore sa capacité d'impression et son opacité. Cela permet de produire des qualités de papier de grammage inférieur en économisant les ressources en bois. La silice synthétique amorphe est également utilisée dans des qualités de papier à enduction particulière pour impression jet d'encre, reproductions, etc.

La figure 5.3 présente la consommation de silice pyrogénée synthétique amorphe en Europe de l'Ouest.

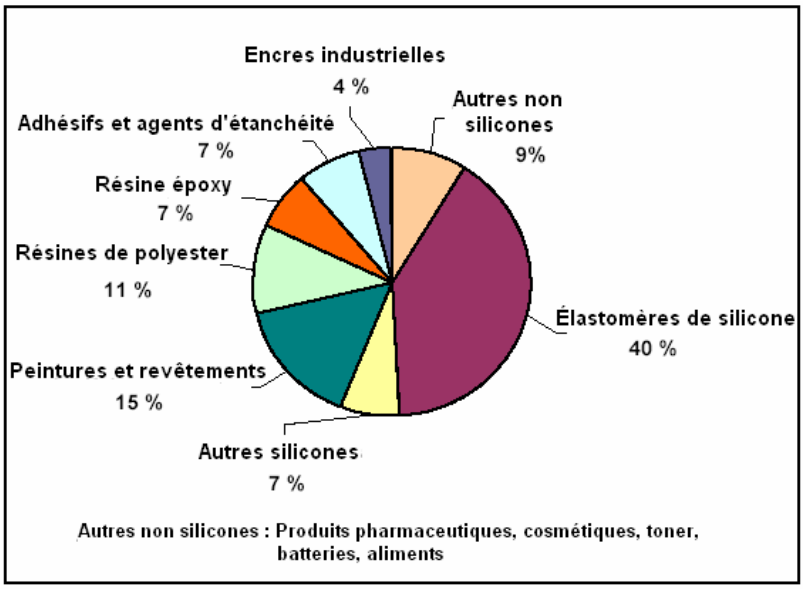


Figure 5.3 : Consommation de silice pyrogénée synthétique amorphe en Europe de l'Ouest [49, CEFIC-ASASP, 2002]

La figure 5.4 présente la consommation de silice précipitée synthétique amorphe en Europe de l'Ouest.

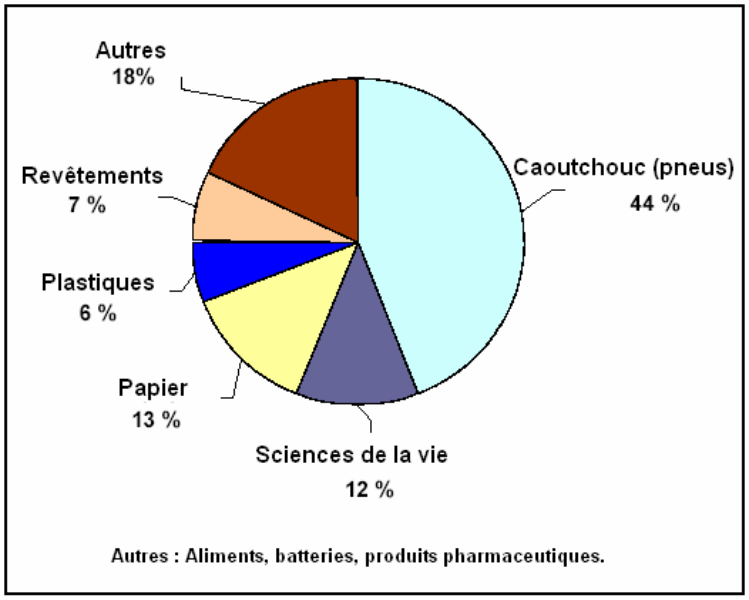


Figure 5.4 : Consommation de silice précipitée synthétique amorphe en Europe de l'Ouest [49, CEFIC-ASASP, 2002]

La figure 5.5 présente la consommation de gel de silice synthétique amorphe en Europe de l'Ouest.

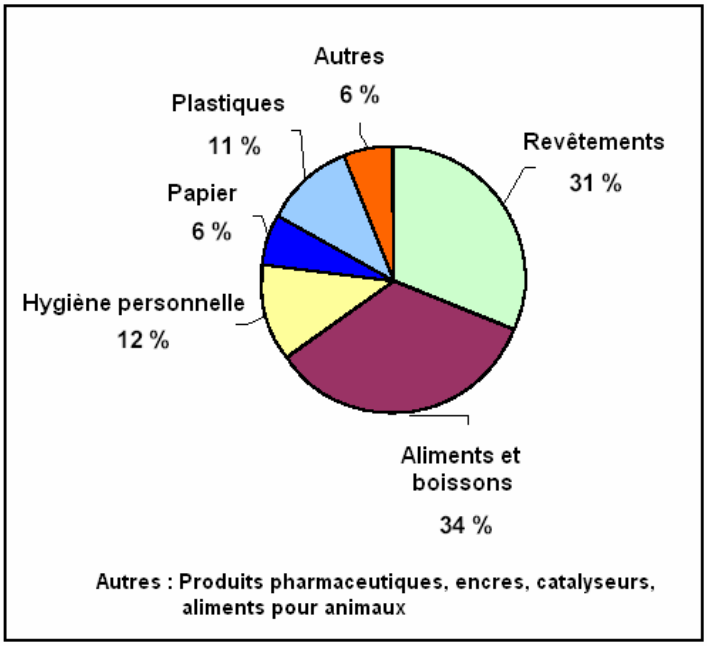


Figure 5.5 : Consommation de gel de silice synthétique amorphe en Europe de l'Ouest [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.2 Techniques et procédés appliqués

En raison des différentes voies de production de silice synthétique amorphe, ce paragraphe est structuré de la manière suivante : le paragraphe 5.2.1 décrit la production de silice pyrogénée, alors que le paragraphe 5.2.2 traite de la silice précipitée et du gel de silice.

5.2.1 Silice pyrogénée synthétique amorphe

5.2.1.1 Principes de base de la formation des particules de silice pyrogénée

Des chlorosilanes et/ou des méthylchlorosilanes volatiles sont introduits dans un réacteur avec un mélange d'hydrogène et d'air. Une réaction a lieu à des températures comprises entre 1 200 et 1 600 °C et l'hydrolyse des silanes conduit à des molécules de SiO_2. La nucléation, la condensation et la coagulation transforment les molécules en proto-particules de SiO_2, qui s'associent pour former des particules primaires de SiO_2. Les particules primaires, dans les conditions de la zone de réaction, adhèrent les unes aux autres pour former des agrégats stables de SiO_2. Les particules primaires n'existent pas hors de la zone de réaction. Les agrégats forment par la suite des agglomérats de SiO_2. Les principes de la formation des particules de silice pyrogénée sont illustrés à la figure 5.6.

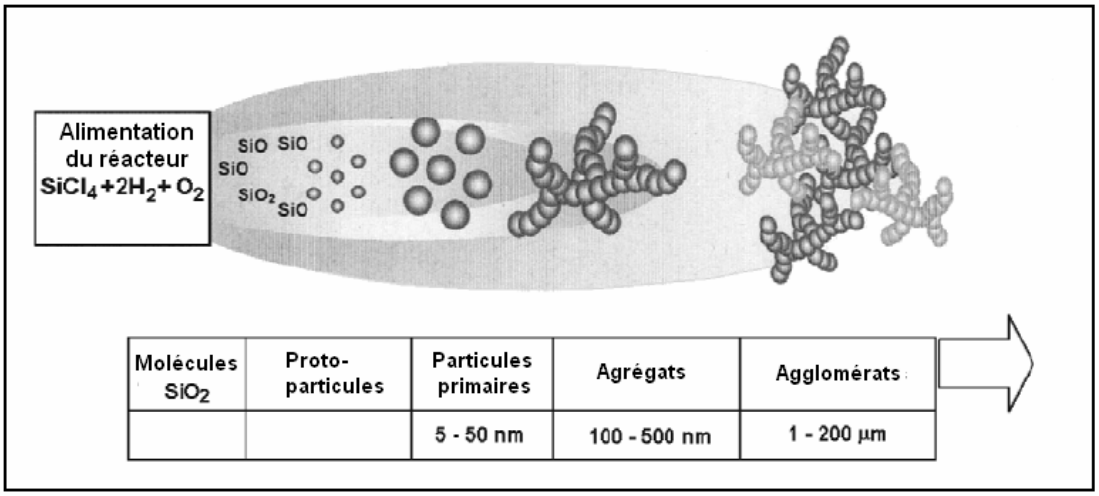


Figure 5.6 : Formation des particules de silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.2.1.2 Matières premières

Les matières premières utilisées pour la production de silice pyrogénée sont les chlorosilanes (p. ex. $SiCl_4$, $HSiCl_3$) et/ou les alkylchlorosilanes (p. ex. méthylchlorosilane CH_3SiCl_3). Le chlorosilane est soit produit directement pour la synthèse de silice pyrogénée, soit constitue un sous-produit d'autres procédés de production (p. ex. la production de silicium pur pour l'industrie des semi-conducteurs). Les alkylchlorosilanes sont des sous-produits de l'industrie du caoutchouc de silicone.

Les voies d'obtention des matières premières utilisées pour la production de silice pyrogénée sont illustrées à la figure 5.7.

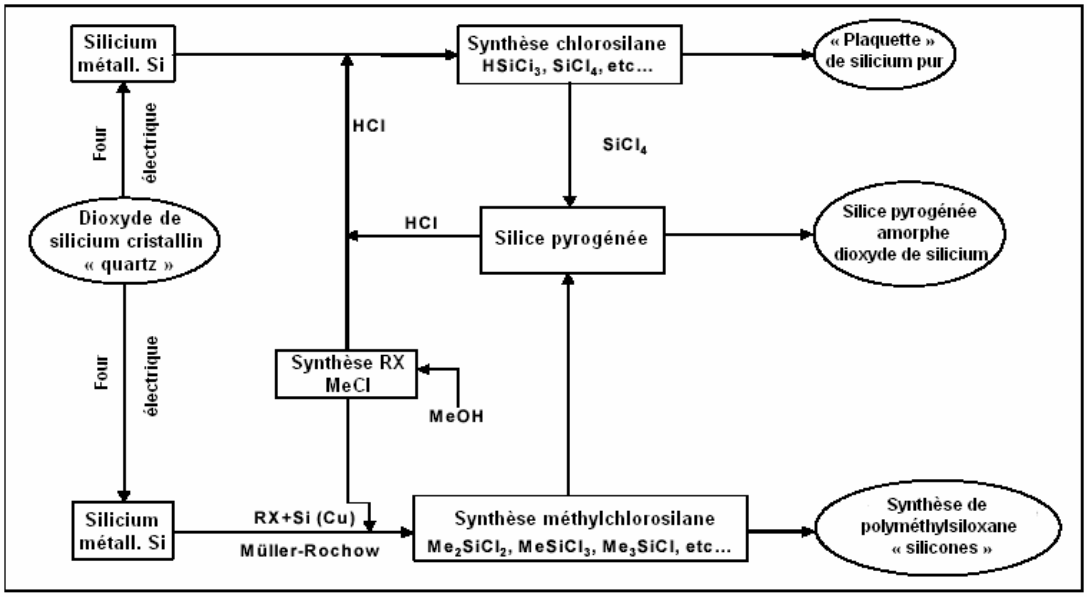


Figure 5.7 : Voies d'obtention des matières premières utilisées pour la production de silice pyrogénée [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.2.1.3 Description du procédé

Une installation de production de silice pyrogénée synthétique amorphe comprend plusieurs unités, comme le montre la figure 5.8.

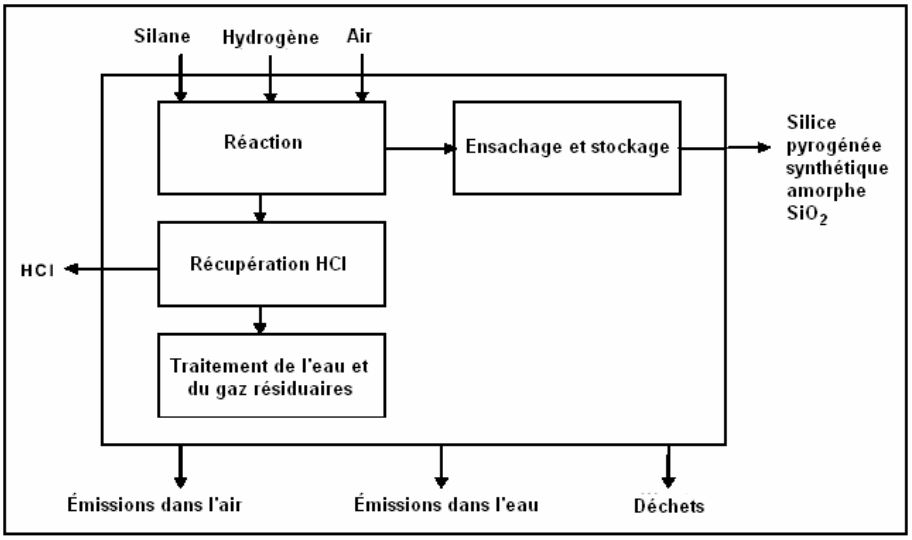


Figure 5.8 : Unités principales d'une installation de production de silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Afin de suivre les niveaux spécifiques de consommation et d'émission du procédé, la figure 5.9 présente un diagramme illustrant le procédé réalisé dans une installation de production de silice pyrogénée synthétique amorphe au niveau des sous-unités.

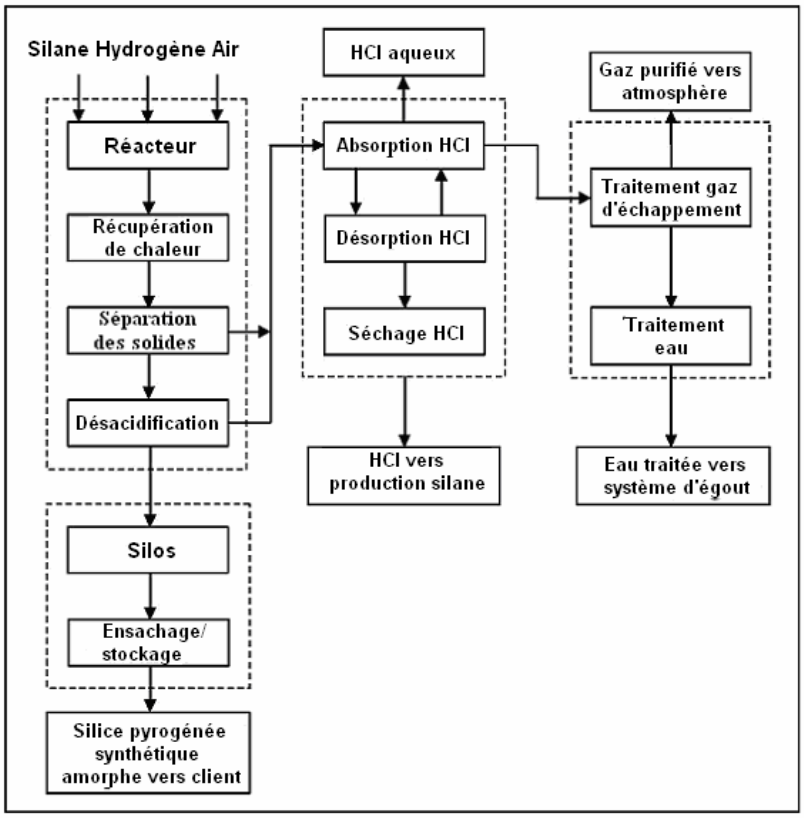


Figure 5.9 : Diagramme illustrant le procédé réalisé dans une installation de production de silice pyrogénée synthétique amorphe au niveau des sous-unités [49, CEFIC-ASASP, 2002]

La fabrication de silice pyrogénée utilise : de l'hydrogène, de l'air et divers mélanges de silanes chlorés en tant que matières premières. Les matières premières chlorées les plus courantes sont le tétrachlorure de silicium ($SiCl_4$), le trichlorosilane ($SiHCl_3$) et le méthyltrichlorosilane ($SiCH_3Cl_3$).

$$SiCl_4 + 2\ H_2 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 4\ HCl$$

$$SiHCl_3 + H_2 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 3\ HCl$$

Il est également possible d'utiliser du méthyltrichlorosilane seul ou mélangé avec du tétrachlorure de silicium en tant que matière première. Dans ce cas, la réaction suivante a lieu :

$$CH_3SiCl_3 + 2\ O_2 \rightarrow SiO_2 + 3\ HCl + CO_2$$

Les matières premières, silane, hydrogène et air, réagissent dans une zone de flamme du réacteur pour donner la silice. Les gaz quittant le réacteur sont refroidis avec l'ensemble de la silice sous forme d'un aérosol. La silice est ensuite séparée du gaz d'échappement contenant de l'acide chlorhydrique. L'hydrochlorure restant adsorbé à la surface de la silice pyrogénée est éliminé dans une étape subséquente. La silice est transportée pneumatiquement vers des silos de stockage, puis est placée dans des sacs ou transportée vers les clients en vrac par route ou par chemin de fer.

Le chlorure d'hydrogène est éliminé du gaz d'échappement par absorption pour donner de l'acide chlorhydrique en concentrations commerciales (il peut p. ex. être réutilisé en le faisant réagir avec du silicium métallurgique pour produire des chlorosilanes, tels que du tétrachlorure de silicium, et de l'hydrogène).

Le chlore est également un sous-produit et est éliminé du gaz d'échappement (après absorption du chlorure d'hydrogène) avec de la soude caustique pour obtenir une solution d'hypochlorite de sodium. Celle-ci est ensuite transformée en solution de chlorure de sodium par un traitement des eaux résiduaires.

Les propriétés des produits de silice pyrogénée peuvent être modulées en variant les paramètres du procédé, tels que la matière première, la composition de la flamme et la température de la flamme.

5.2.2 Silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice

Les procédés de production de gels de silices, ainsi que de silice précipitée, peuvent être divisés en les opérations unitaires suivantes : stockage de la matière première, synthèse, lavage (filtration solide-liquide), séchage, emballage et stockage. Le produit peut éventuellement, après l'étape de séchage, être broyé, granulé ou subir un traitement de surface pour favoriser le caractère hydrophobe. Ces étapes individuelles sont réalisées de manière continue ou discontinue.

5.2.2.1 Matières premières

Les matières premières pour la production de silice précipitée et de gels de silices sont des solutions aqueuses de silicates de métaux alcalins (p. ex. verre soluble) et des acides, généralement l'acide sulfurique. Des précipitations avec de l'acide chlorhydrique, des organohalogénosilanes, du dioxyde de carbone ou des combinaisons de ces composés avec des acides minéraux sont également réalisées, mais ne présentent qu'une importance économique mineure.

5.2.2.1.1 Verre soluble

Le verre soluble ($Na_2On\ SiO_2$; n = 2 à 4) est une solution aqueuse de silicate de sodium (se référer au BREF sur l'industrie du verre et au paragraphe 7.8). Sa production industrielle est réalisée en deux étapes. Lors de la première étape, des calcins de verre soluble sont produits à partir de sable et de soude en faisant fondre les deux composants à environ 1 300 °C dans un four de verrerie. Lors de la seconde étape, ces calcins sont dissous dans un autoclave avec de l'eau, produisant ainsi du verre soluble. Le verre soluble est un liquide incolore, inodore, non inflammable, mais fortement alcalin (environ pH 11). Il est caractérisé par son rapport molaire (SiO_2 : Na_2O) et sa teneur en solides.

5.2.2.1.2 Acide sulfurique

L'acide sulfurique (H_2SO_4) est un liquide incolore, inodore, non inflammable, mais fortement acide. Il est caractérisé par sa concentration (se référer au BREF sur LVIC-AAF).

5.2.2.1.3 Stockage des matières premières

La solution de verre soluble est normalement conservée dans des réservoirs en plastique à renfort de fibres ou en acier au carbone, bien que d'autres réservoirs soient parfois utilisés. Des réservoirs ayant un volume pouvant atteindre 1 000 m^3 sont couramment utilisés. En raison d'une réaction avec le verre soluble, l'aluminium, le zinc, l'acier enduit de zinc et le verre ne peuvent pas être utilisés comme matériaux pour les réservoirs. Afin d'empêcher le gel du verre soluble durant l'hiver, il est préférable d'installer les réservoirs sous le toit des unités de production. Si les réservoirs sont cependant situés à l'extérieur, ils doivent être isolés et chauffés. Les points chauds locaux doivent être empêchés afin d'éviter une précipitation de silice solide.

L'acide sulfurique doit être stocké dans des réservoirs en acier clos munis d'une protection contre l'humidité. Des capacités de stockage de plusieurs 100 m^3 sont généralement utilisées dans le procédé de production.

5.2.2.2 Procédé de production - silice précipitée

Le procédé de production de silice peut être divisé en les opérations et procédés unitaires continus ou discontinus suivants : stockage de la matière première, synthèse (précipitation), filtration solide-liquide, séchage, stockage, emballage et expédition. Le produit peut éventuellement, après l'étape de séchage, être broyé, granulé ou subir un traitement de surface. La figure 5.10 présente une illustration du procédé de production.

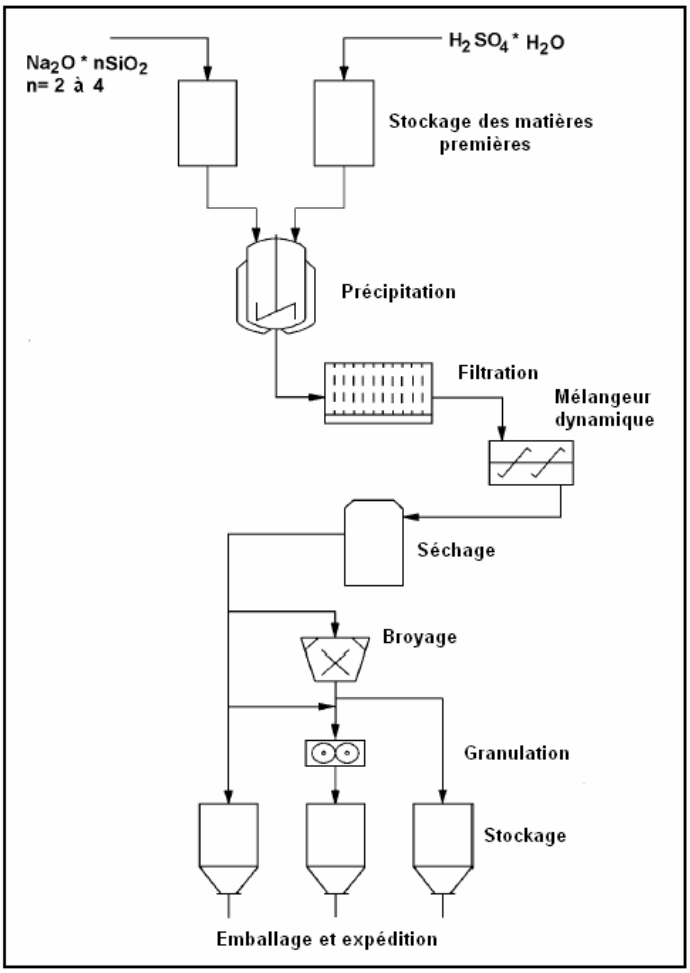


Figure 5.10 : Schéma du procédé de production de silice précipitée [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Remarque : Ce procédé peut également être appliqué à la production de silicates métalliques tels que le silicate de calcium, de magnésium ou d'aluminium, l'acide pour la précipitation étant remplacé par des solutions de sels métalliques.

5.2.2.2.1 Procédé de précipitation

Lors de la réaction des solutions de silicate de métal alcalin (p. ex. verre soluble) avec l'acide minéral (p. ex. acide sulfurique), la silice précipite selon l'équation suivante :

$$Na_2O \text{ x } nSiO_2 + H_2S0_4 \rightarrow nSiO_2 + Na_2SO_4 + H_2O \qquad (n = 2 \text{ à } 4)$$

Contrairement aux gels de silices, qui sont produits dans des conditions acides, la précipitation est réalisée en milieux neutres ou alcalins. Les propriétés de la silice précipitée peuvent être influencées par la conception du réacteur et la variation des paramètres du procédé.

Les paramètres individuels de précipitation, tels que la température (40 à 95 °C), le pH (4,5 à 12,5), les débits, le temps de séjour (jusqu'à plusieurs heures), l'énergie de mélange et la géométrie du réacteur, entre autres, doivent être choisis en fonction de l'application à laquelle la silice est destinée. La modulation de ces paramètres permet de produire une large gamme de produits de silice présentant différentes caractéristiques. La teneur en solides à cette étape est généralement caractérisée par une densité comprise entre 50 et 200 g/l.

À ce jour, seuls les procédés discontinus de précipitation en cuve sous agitation ont atteint une importance économique, bien des techniques continues de précipitation aient été rapportées.

5.2.2.2.2 Procédé de filtration

La suspension issue de l'étape de précipitation est filtrée. Pour cela, des filtres-presses, des filtres-presses à membrane ou des filtres à bandes/à tambour classiques sont utilisés. Contrairement aux filtres-presses qui fonctionnent selon un cycle discontinu, les filtres à tambour et à bandes fonctionnent de manière continue. Le choix de l'équipement dépend des propriétés et de la structure de la silice produite. La teneur en solides du gâteau de filtration varie généralement entre 15 et 25 % en poids, selon la technique de filtration utilisée. La filtration est suivie d'une étape de lavage destinée à éliminer les sels (réalisée généralement dans la section de filtration). Le niveau de sel restant dans le produit dépend de l'application à laquelle la silice finale est destinée.

5.2.2.2.3 Traitement du gâteau de filtration

Dans certains cas, afin d'obtenir certaines propriétés du produit, le gâteau de filtration est remis en suspension en utilisant des filtres à cisaillement élevé, puis transféré vers le procédé de séchage.

5.2.2.2.4 Procédé de séchage

Le séchage suit la filtration et le lavage de la suspension de silice issue du procédé de précipitation. La teneur en solides du produit filtré n'étant comprise qu'entre 15 et 25 % en poids, environ 400 à 600 kg d'eau doivent être évaporés pour chaque 100 kg de produit final. Le coût du séchage représente donc une proportion considérable des coûts totaux de la production de silice. Le séchage est réalisé selon différents procédés en fonction des caractéristiques requises pour le produit final. Dans les opérations à l'échelle industrielle, des séchoirs à bande, des séchoirs à turbine, des séchoirs à recyclage, des séchoirs à tambour rotatif et des séchoirs par atomisation sont utilisés. Cette étape permet d'obtenir une poudre homogène et finement divisée, présentant d'excellentes propriétés d'absorption et d'écoulement.

5.2.2.2.5 Procédé de broyage

Après le séchage classique, le produit est sous forme d'un granulat irrégulier qui doit être broyé dans des broyeurs à jet ou des broyeurs mécaniques. Cette étape nécessite de l'air ou de la vapeur et consomme une quantité importante d'énergie. Lors de ce procédé, les principales modifications sont la distribution de tailles de particules et les caractéristiques de résidu de tamis du produit.

5.2.2.2.6 Procédé de granulation

Pour certaines applications, un produit sans poussière est requis. Afin de remplir cette exigence, le produit séché par atomisation ou broyé doit être granulé. La granulation est normalement réalisée avec un équipement de granulation à tambour.

5.2.2.3 Procédé de production - gel de silice

Comme pour la silice précipitée, les gels de silices sont produits par neutralisation de silicates aqueux de métaux alcalins avec des acides. À l'échelle commerciale, le procédé comprend une unité de dilution de la matière première (optionnel), la synthèse (formation du sol/gélification), le lavage/vieillissement et le séchage, suivis du tamisage, du broyage ou de la modification de surface selon les propriétés requises du produit final. Les étapes subséquentes, telles que l'emballage, le stockage et l'expédition sont comparables aux procédures pour la silice précipitée. La figure 5.11 présente une illustration du procédé de production.

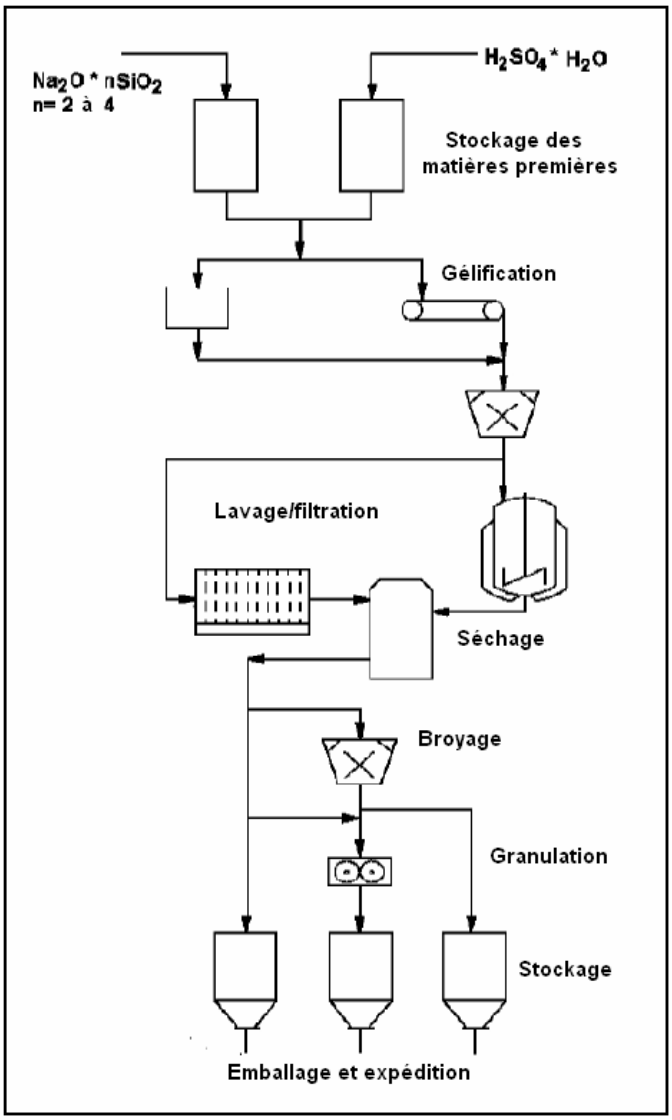


Figure 5.11 : Schéma du procédé de production du gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.2.2.3.1 Synthèse

La première étape de synthèse comprend la formation d'un hydrosol, produit par mélange contrôlé de verre soluble et d'acide sulfurique dilué. D'autres acides peuvent occasionnellement être utilisés.

L'acidité (pH) et la teneur en SiO_2 de cet hydrosol sont déterminées par la concentration des matières premières et leur rapport de mélange. La phase hydrosol s'étend du mélange des matières premières jusqu'au début de la solidification, caractérisée par une soudaine augmentation de viscosité, une masse moléculaire moyenne et un module d'élasticité. Pendant l'étape de formation du sol, un intermédiaire instable, le monomère d'acide orthosilicique, est formé et subit rapidement une réaction de condensation catalysée par un acide pour former des oligomères. Lorsque la masse moléculaire atteint environ 6 000, une augmentation soudaine à la fois de la viscosité et du module d'élasticité est observée. Cette augmentation marque la transformation du sol en un gel, qui développera par la suite sa structure interne. À l'état d'hydrogel, des agglomérats d'une taille plus importante sont générés. Ils sont réticulés pour former une structure ouverte, à chaînes ramifiées. Le choix des conditions de gélification peut définir la taille des particules et la forme de l'hydrogel. Les procédés industriels forment normalement des amas ou des billes sphériques.

5.2.2.3.2 Lavage/vieillissement

Durant le procédé subséquent de lavage, les sels en excès sont éliminés afin de purifier le gel. Cela entraîne également des changements structuraux du réseau de gel. Un choix approprié des

conditions de lavage (p. ex. pH, température, durée) permet d'obtenir des hydrogels purifiés présentant différentes surfaces spécifiques. Le lavage peut être réalisé soit dans des lits fixes, soit dans des pâtes, de manière continue ou discontinue. L'hydrogel formé a une structure continue, se présentant comme un réseau tridimensionnel de pores remplis d'eau. Le volume total des pores par unité de masse est nommé « porosité ». Il s'agit d'une caractéristique spécifique du type de gel.

5.2.2.3.3 Séchage

Bien que la silice puisse être utilisée sous forme d'hydrogel pour quelques applications, le gel doit dans la plupart des cas être séché. Durant le procédé de séchage, la tension de surface du solvant dans les pores peut réduire le volume de l'hydrogel. Lors d'un séchage lent, la structure s'effondre graduellement au fur et à mesure de l'évaporation de l'eau d'un hydrogel de silice, en raison de la tension de surface de l'eau. Un point est finalement atteint où, même si de l'eau continue à être évaporée, la structure du gel ne rétrécit plus. À ce point, le gel est nommé xérogel. Un séchage rapide peut minimiser le rétrécissement. L'élimination de l'eau par échange de solvant suivi d'un séchage a le même effet. Les matériaux séchés avec une perte négligeable de porosité sont nommés aérogels. Des conditions de séchage sous- ou surcritiques peuvent également être appliquées pour maintenir la porosité, mais ces techniques ne présentent pas d'intérêt industriel. Les produits d'hydrogel commerciaux présentent généralement une teneur en eau comprise entre 50 et 70 %. En outre, l'élimination de l'eau des pores sera contrôlé par diffusion (nécessitant donc des durées de séchage plus longues ou des températures plus élevées), ce qui contribue au besoin d'un procédé de séchage très efficace mais consommant une quantité importante d'énergie. Le choix de l'équipement de séchage ayant une influence sur la porosité du xérogel, diverses techniques de séchage sont utilisées à l'échelle industrielle, p. ex. des séchoirs à plateaux, des séchoirs à bande, des séchoirs à recyclage, des séchoirs à lit fixe et des séchoirs éclair. Les suspensions de silice peuvent par ailleurs être séchées par atomisation.

5.2.2.3.4 Post-séchage

Le xérogel peut alors être tamisé, si un matériau grossier est requis pour des applications d'adsorption, ou broyé pour d'autres applications. Selon la taille de particules et la distribution de tailles de particules requises, les gels de silices sont broyés en utilisant des broyeurs à jet ou des broyeurs mécaniques.

5.2.2.3.5 Stockage

Le gel de silice doit être stocké dans des contenants scellés afin de maintenir la qualité du produit, notamment pour éviter l'adsorption ou la désorption d'humidité.

5.2.2.4 Paramètres clé du procédé - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice

5.2.2.4.1 Étape humide du procédé

L'étape humide du procédé consiste essentiellement en une déstabilisation d'une solution aqueuse de silicate de sodium par ajout d'acide sulfurique pour obtenir la silice synthétique. Selon l'ordre de l'ajout, le pH, la température et les concentrations, le produit résultant est soit une silice précipitée, un gel de silice ou un produit composite. La pâte de silice précipitée ou le gel de silice est ensuite lavé et concentré, soit dans des unités consécutives, soit dans des unités combinées.

L'impact principal sur l'environnement de l'étape humide du procédé est l'eau résiduaire générée. Les caractéristiques de l'eau résiduaire ayant des effets potentiels sur l'environnement sont :

- le volume de l'effluent
- les solides en suspension
- le pH
- la température
- la teneur en sulfate de sodium.

L'eau utilisée, et donc la quantité d'eau résiduaire générée, dépendent largement des propriétés requises du produit. Les concentrations (dilution) du silicate de sodium et de l'acide sulfurique doivent être contrôlées de manière précise pour obtenir le produit de silice requis. Le sous-produit de sulfate de sodium formé dans la réaction est néfaste pour la plupart des applications pour lesquelles la silice est utilisée et doit donc être éliminé par lavage.

Les procédures de contrôles des paramètres environnementaux clés sont décrites ci-dessous.

Volume de l'effluent
Le volume de l'effluent généré dépend du fonctionnement des filtres de lavage/concentration. Le type de silice produite influence également le volume d'effluent généré. La qualité du produit dépend fortement des étapes de lavage pour atteindre la pureté requise de silice. La teneur en sulfate de sodium est par exemple un facteur limitant pour l'utilisation de silice dans l'industrie alimentaire. Na_2SO_4 doit donc être éliminé avec une grande efficacité.

Solides en suspension
Un fonctionnement et une maintenance corrects des filtres de lavage/concentration jouent un rôle important dans l'élimination des solides en suspension dans l'effluent de la production de silice. Des réductions supplémentaires de la quantité de solides en suspension dans l'effluent peut, si nécessaire, être obtenue en utilisant des technologies classiques de traitement des effluents : sédimentation, floculation, filtration, etc.

Ajustement du pH
Le pH de l'eau résiduaire générée par l'étape humide du procédé de production de silice dépend du type de silice produite. Avant un déversement de l'effluent dans des cours d'eau naturels ou dans la mer, le pH peut être ajusté au niveau requis par addition d'acides/d'alcalis.

Température
La température de l'effluent de l'étape humide du procédé de production de silice est suffisamment élevée pour qu'ils soient utilisés pour le chauffage de l'eau du procédé, ce qui constitue un procédé économiquement viable de récupération de chaleur. Afin d'améliorer l'efficacité du lavage, l'eau de lavage peut être chauffée par le gaz d'échappement issu du procédé de séchage. Des températures plus élevées du gâteau de filtration peuvent également permettre d'économiser de l'énergie dans l'étape de séchage.

Sulfate de sodium
La concentration en sulfate de sodium est généralement trop faible pour que sa récupération doit économiquement viable. La plupart des techniques de récupération ou de minimisation présentent des problèmes, comme l'indique le paragraphe 5.4.2.1.

5.2.2.4.2 Étape sèche du procédé

Avant le séchage, la pâte de silice est concentrée par filtration. Le lavage et la concentration de la pâte sont souvent réalisés dans la même unité de procédé, généralement un filtre-presse ou un filtre à tambour/à disque. La pâte ou le gâteau de filtration issu des étapes humides du procédé est séché, broyé et emballé lors d'opérations constituant des étapes sèches distinctes. La pâte de silice ou le gâteau de filtration est introduit dans un séchoir (atomisation, lit fluidisé, tambour, etc.) dans lequel l'eau est évaporée pour obtenir un produit de silice essentiellement sec.

La quantité d'eau à évaporer par tonne de produit de silice sec dépend :

- du type de silice (pouvoir absorbant)
- de la séparation liquide/solide
- de la technologie de séchage.

L'étape de séchage est suivie par d'autres opérations telles que :

- broyage et/ou granulation
- emballage.

Type de silice
Le type de silice (principalement le pouvoir absorbant de la silice) est le principal facteur affectant les émissions du procédé de séchage. La quantité d'eau à évaporer peut atteindre 4 à 6 tonnes par tonne de produit de silice. Il faut noter que la structure des différents types de silice constitue une propriété spécifique au produit et ne peut pas être changée sans affecter les fonctions du produit.

Séparation liquide/solide
Le filtre de concentration dans le procédé humide est utilisé pour déshydrater la pâte de silice, afin de réduire la quantité d'eau devant être évaporée pour obtenir un produit sec. Différents types de filtres auront une efficacité de déshydratation plus ou moins bonne. Les filtres-presses produisent généralement des niveaux d'eau inférieurs dans le gâteau de filtration que les filtres à vide. Le choix du filtre est donc directement lié à la consommation d'énergie à l'étape de séchage. Le choix du type de filtre et du type de séchoir est lié du fait que certains séchoirs ne peuvent être alimentés qu'en pâte, alors que d'autres fonctionnent mieux avec le gâteau de filtration. Les séchoirs alimentés avec le gâteau de filtration peuvent bénéficier des niveaux d'eau plus faibles du gâteau de filtration obtenus avec les filtres-presses. Le fonctionnement du filtre doit être optimisé pour chaque produit de silice afin d'obtenir un gâteau de filtration présentant le niveau d'eau le plus bas possible. L'entretien de l'installation de filtration est un autre élément clé dans la maintenance de performances optimales de l'unité de filtration.

Technologie de séchage
Tel que décrit précédemment, les séchoirs peuvent être alimentés en pâte ou en gâteau de filtration. Un équipement de séchage moderne fonctionnant correctement et utilisant des températures d'entrée élevées permettra d'obtenir un niveau élevé d'efficacité thermique. Certains produits de silice sont toutefois formés dans le procédé de séchage pour obtenir une distribution de tailles de particules contrôlée, ce qui peut avoir un effet sur l'efficacité thermique globale. Sur le plan général, l'étape de séchage est un procédé très affiné et les forces motrices de l'économie du procédé conduisent automatiquement à des émissions réduites, ainsi qu'à des coûts de séchage optimum. Les volumes d'émissions et les niveaux de CO_2 sont fortement influencés par le type de séchoir et par son fonctionnement. Pour les particules, les séchoirs sont toujours équipés d'un équipement de récupération de la poussière, généralement des filtres à sac. D'autres techniques de contrôle comprennent les laveurs venturi et les cyclones suivis d'un épurateur ou d'un filtre à sac. L'inconvénient de l'utilisation de systèmes d'épurateur est la génération d'une eau résiduaire contaminée qui peut alors elle-même nécessiter un traitement. Pour les émissions dans l'air ayant une teneur élevée en humidité, les laveurs venturi constituent la seule solution efficace d'épuration.

Broyage et/ou granulation
Des broyeurs et des granulateurs sont utilisés pour contrôler la taille des particules du produit de silice fini. Les broyeurs sont utilisés pour réduire la taille des particules, et sont généralement des variantes de broyeurs à marteau ou de broyeurs à jet. Ces unités sont des consommateurs majeurs d'énergie dans une installation de production de silice. Les granulateurs sont utilisés pour accroître la taille des particules de silice, principalement pour faciliter la manipulation et réduire les poussières. L'alimentation et le déchargement des broyeurs et des granulateurs sont souvent pris en charge par des systèmes de voies d'air équipées de filtres à sac destinés à la récupération du produit et l'extraction de la poussière.

Emballage
L'emballage est généralement réalisé en utilisant des machines automatiques ou manuelles remplissant des sacs en papier ou en plastiques de 5 à 25 kg, des grands sacs de 100 à 1 000 kg ou des silos, selon les besoins du client. Ces ensacheuses sont toujours équipées de leurs propres systèmes de contrôle et d'extraction de la poussière afin de minimiser les émissions de particules. Des zones d'emballage closes et bien ventilées sont toutefois recommandées.

5.2.3 Manipulation et transport de la silice synthétique amorphe

Le produit final est pneumatiquement transporté vers un silo où il est stocké, puis expédié en vrac ou en sacs. Le transport requiert de l'air, mais les volumes nécessaires dépendent du produit manipulé. Selon le cas, un système de transport à phase dense ou diluée peut être plus approprié, selon la qualité et les frais d'investissement et de fonctionnement. Moins la quantité d'air requise pour le transport est importante, plus petite peut être l'aire des filtres individuels des silos.

Les filtres des silos peuvent être des filtres-bougies à jet ou des filtres à sac, les deux réduisant les émissions globales de poussières. En plus de l'air utilisé pour le transport, de l'air est également utilisé dans les silos pour refluidiser la poudre après une longue période de stockage. Les tuyauteries métalliques et les silos pour le transport et le stockage sont selon les normes de l'industrie.

L'ensachage de silice dans des sacs en plastique ou des sacs en papier multicouches est réalisé en utilisant des ensacheuses de poudres classiques, telles que : des ensacheuses à turbine, des ensacheuses à air, des ensacheuses à vide, des ensacheuses à vis, etc. munies d'un équipement approprié pour minimiser l'exposition des employés. Outre les sacs, le produit est également ensaché dans des contenants en vrac (p. ex. des grands sacs) ou expédié dans des véhicules de chemins de fer ou des camions. La silice synthétique amorphe est couramment transportée par route, chemin de fer et mer dans des sacs, des grands sacs, des contenants en vrac et des camions-citernes de silos. Les unités standard d'expédition sont les sacs sur palettes. Afin de limiter la prise d'eau, les palettes sont emballées sous film plastique rétractable, p. ex. dans une feuille de PE. Selon les réglementations internationales, la silice synthétique amorphe n'est pas classée en tant que matériau dangereux.

5.2.4 Tendances en matière de procédé et produit

À l'échelle industrielle, la silice synthétique amorphe en rendue hydrophobe par une modification de surface avec des composés de Si organiques. La silice synthétique amorphe à surface modifiée peut être obtenue par un traitement physique ou chimique. Les procédés de modifications chimiques de la surface des particules de silice, c'est à dire la silylation, sont à la fois nombreux et variés. Les agents de traitement les plus courants sont les composés d'organosilicone, tels que les fluides de diméthyldichlorosilane, hexaméthyldisilazane et polydiméthylsiloxane.

5.3 Consommation et niveaux d'émission actuels

5.3.1 Silice pyrogénée synthétique amorphe

Le contenu de ce paragraphe est associé à la figure 5.8 dans laquelle les principales unités du procédé de production sont présentées.

5.3.1.1 Consommation de matières premières et d'énergie

5.3.1.1.1 Matières premières

Des silanes, de l'hydrogène et de l'air sont requis pour la production de silice pyrogénée. Les quantités types de matières premières utilisées sont présentées au tableau 5.5 :

Matières premières	Demande par tonne de silice
Silane	2 500 - 2 900 kg
Hydrogène	~ 1 000 Nm^3

Tableau 5.5 : Consommation de matières premières - silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.1.2 Consommation d'énergie

De l'énergie est consommée pour chauffer l'hydrogène gazeux et l'air de combustion, pour l'évaporation des chlorosilanes (et/ou des méthylchlorosilanes), ainsi que pour l'élimination de l'hydrochlorure résiduel de la surface de la silice. Les valeurs de consommation d'énergie données au tableau 5.6 ci-dessous incluent l'énergie de récupération de HCl.

Consommation d'énergie	GJ/tonne de silice
Valeur type	15-18

Tableau 5.6 : Consommation d'énergie - silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.2 Niveaux d'émission

5.3.1.2.1 Émissions dans l'air

Les points d'émission sont principalement le gaz d'échappement quittant le système d'épuration d'absorption et la purge de l'air de transport des silos de stockage dans l'atmosphère. Ces points sont donnés au tableau 5.7 ci-dessous :

Concentrations de l'émission	mg/Nm^3	kg/tonne of silice
Particules	<50	<0,3
CO (*)	<3 500	
NO_x	<50	<0,1
Cl_2	<10	<0,05
HCl	<10	<0,1
COV	<50	<0,3
CO_2 directement du procédé (**)		<640
(*) dépend de la conception du procédé (**) dépend de la matière première silane. Pour certains alkylsilanes <750 kg/t de silice. Remarques : 1) Selon TA Luft 2002, les concentrations de particules et de Cl_2 sont nettement inférieures. particules <20 mg/Nm^3 et Cl_2 <3 mg/Nm^3. 2) Les niveaux d'émission de COV sont <20 mg/Nm^3 et 0,1 kg/t silice. 3) Se référer également au paragraphe 8.2.3 et au BREF sur CWW.		

Tableau 5.7 : Concentrations des émissions et valeurs d'émission - silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.2.2 Émissions dans l'eau

En ce qui concerne le procédé de production de silice pyrogénée, les émissions dans l'eau sont un souci limité. L'eau résiduaire consiste principalement en des solutions aqueuses de NaCl générées par le traitement de l'hypochlorite avec de faibles quantités d'autres matériaux, fournissant des contributions mineures en particules et DCO à l'effluent. Les températures de déversement de l'eau résiduaire dans les cours d'eau nationaux sont d'environ 30 °C.

5.3.1.2.3 Déchets solides

Selon les procédés individuels de production de silice pyrogénée, seules de très faibles quantités de déchets solides sont générés, comme le montre le tableau 5.8 ci-dessous. Le produit lui-même n'est pas classé comme déchet dangereux.

Classification des déchets	Quantités
Déchets dangereux*	<2 kg/t
Déchets non dangereux	<10 kg/t
* Fondé sur la classification du CED, comprenant p. ex. le pétrole, les matières premières résiduelles	

Tableau 5.8 : Classification des déchets - silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.3 Aspects environnementaux

5.3.1.3.1 Récupération des déchets et de l'énergie

Le recyclage de l'acide chlorhydrique, de l'eau et de l'énergie fait partie intégrante de l'installation de production de silice pyrogénée, permettant de réduire l'impact environnemental du procédé et les coûts de production. Le recyclage des matériaux d'emballage (palettes, grands sacs) est également réalisé, si possible. La récupération d'énergie dépend des conditions locales, y compris de la configuration des installations, du programme de production, des types de matières premières requises pour la fabrication des produits et de leur disponibilité pour les installations, du marché local pour la vente/l'utilisation d'énergie, ainsi que des dispositions locales et de la topographie, comme le montre le tableau 5.9. Dans chaque cas, la viabilité des aspects économiques globaux doit être pris en considération.

Recyclage	Quantité
Récupération des emballages	<10 kg/t
Récupération de l'énergie	jusqu'à 6 GJ/t

Tableau 5.9 : Recyclage des emballages et de l'énergie - silice pyrogénée synthétique amorphe [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2 Silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice

5.3.2.1 Consommation de matières premières et d'énergie

Dans les paragraphes suivants, des informations sont données concernant les plages de valeurs et les valeurs moyennes des paramètres clés d'entrée/de sortie associés à la production de silice précipitée et de gel de silice.

Le recyclage des matières premières, de l'eau et de l'énergie fait partie intégrante du procédé de production de silice, et est réalisé pour réduire non seulement l'impact environnemental du procédé, mais également les coûts de production.

5.3.2.1.1 Alimentation en eau et matières premières

Deux matières premières, ainsi que de l'eau (pour le procédé de lavage) sont utilisées dans la production de silice précipitée et de gel de silice, comme le montre le tableau 5.10 ci-dessous.

Matières premières	Demande par tonne de silice
Acide sulfurique (96 %)	0,66 t
Verre soluble (27 % SiO_2)	3,90 t
Eau	~40 m^3

Tableau 5.10 : Demande en matières premières - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.1.2 Consommation d'énergie

La demande principale d'énergie correspond à l'étape de séchage de la production de silice. Selon la technologie utilisée (séchoirs directs fonctionnant au gaz naturel, séchoirs indirects utilisant de l'air chaud), l'énergie requise est produite par des procédés de combustion ou des procédés d'échange thermique en utilisant de la vapeur à pression élevée. L'énergie utilisée dans la production de silice est récapitulée au tableau 5.11 :

Consommation d'énergie	GJ/tonne de silice
Valeur type	15-24

Tableau 5.11 : Consommation d'énergie - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.1.3 Déchets solides

En raison des procédés de production utilisés pour la silice précipitée et le gel de silice, seules de faibles quantités de déchets solides sont générés, comme le montre le tableau 5.12. La génération de déchets dangereux (généralement huile lubrifiante, nettoyage des réservoirs, etc.) n'est pas considérée comme significative pour la production de silice amorphe et ses procédés associés (moins de 0,2 % par tonne de silice produite). Le recyclage des déchets dans le procédé de production est également réalisé si possible.

Classification des déchets	Quantité (kg/tonne de silice)
Déchets non dangereux pour décharges moyenne maximum	29 99*
Pour incinération (moyenne)	0,5 **
* Comprend les renversements de matériaux, les déchets d'emballage et les boues humides issues des stations d'épuration des eaux usées sur le site. ** Matériaux d'emballage	

Tableau 5.12 : Génération de déchets - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.1.4 Émissions dans l'eau

Comme cela a été décrit précédemment, la silice produite doit être lavée pour éliminer les sels solubles (p. ex. Na_2SO_4). L'eau résiduaire issue de ce procédé est normalement déversée dans les cours d'eau naturels (fleuves, mer) après un passage dans des stations d'épuration des eaux usées. L'eau résiduaire générée est présentée au tableau 5.13 ci-dessous.

Génération d'eau résiduaire	m^3 par tonne de silice
moyenne	35
maximum	46
minimum	21

Tableau 5.13 : Génération d'eau résiduaire - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.2 Niveaux d'émission

Deux émissions principales sont générées par la production de silice précipitée et de gel de silice.

5.3.2.2.1 Émissions dans l'air

Les émissions de poussières ont principalement lieu durant le procédé de séchage. Le volume d'émission de gaz à la sortie de l'unité de séchage et la quantité de particules libérées dépendent de la technologie de séchage utilisée (direct/indirect) et sont présentés au tableau 5.14 et au tableau 5.15.

Émissions de poussières	Quantité (kg/tonne of silice)
Émissions moyennes de particules	1,3
Procédé de séchage lent et indirect utilisant des volumes importants d'air, vieillissement du gel de silice	3,3
Procédé de séchage rapide de la silice précipitée, p. ex. séchoirs par atomisation ou séchoirs éclair	0,7
Remarques : 1) Lorsque des volumes types d'émission sont pris en considération, tel que dans le tableau 5.15 ci-dessous, les concentrations résultantes en poussières sont : pour le gel de silice ~37 mg/m^3 d'air de sortie et pour la silice précipitée ~28 mg/m^3 d'air de sortie. 2) Selon TA Luft 2002, les concentrations de particules sont nettement inférieures, à savoir <20 mg/Nm^3. 3) Une installation néerlandaise a des standards d'émissions pour les particules <10 mg/Nm^3, mais doit se conformer à la nouvelle norme de la NeR, qui pour les poussières est <5 mg/Nm^3. 4) Se référer également au paragraphe 8.2.3 et au BREF sur CWW.	

Tableau 5.14 : Émissions de poussières - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Il faut noter que le procédé de séchage en lui-même a une forte influence sur les propriétés du produit et ne peut pas facilement être changé sans affecter la qualité du produit.

Détails du procédé	Volume (m^3/tonne of silice)
Gel de silice (séchage lent et indirect)	~90 000
Silice précipitée (procédé de séchage rapide)	~25 000

Tableau 5.15 : Volumes types d'émissions - silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Dans les procédés de séchage directs fonctionnant au gaz naturel, du CO et des NO_x sont également émis. Si d'autres combustibles (pétrole ou charbon) étaient utilisés, du SO_2 serait également généré.

Les émissions issues d'unités de combustion directement associées au procédé de production de silice précipitée synthétique amorphe et de gel de silice sont données au tableau 5.16 ci-dessous.

Émissions		Quantité (kg/tonne of silice)
CO	moyenne	0,825
	maximum	1,5
NO_x	moyenne	0,723
	maximum	2,375

Tableau 5.16 : Émissions issues d'unités de combustion dans la production de silice précipitée et gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Il faut noter (comme cela est le cas en Finlande), que les émissions de CO ne sont pas rapportées par toutes les installations de production de silice précipitée [85, EIPPCB, 2004-2005].

5.3.2.2.2 Émissions dans l'eau

Dans le procédé au silicate de sodium/acide sulfurique, les émissions principales sont des sous-produits du procédé, normalement du Na_2SO_4 aqueux et de faibles quantités d'autres matériaux, p. ex. des particules, des polluants caractérisés par la DCO, et, dans certains cas, des chlorures. Les températures de l'eau résiduaire déversée dans les cours d'eau naturels sont comprises entre 30 et 40 °C. Les valeurs de pH des eaux résiduaires déversées sont généralement comprises entre 5,5 et 9,0 et, dans la plupart des cas, un traitement du pH est nécessaire.

Le paramètre moyen pour la DCO est de 1,2 kg/t de silice, provenant d'impuretés organiques dans les matières premières ou les additifs destinés à éliminer les ions métalliques durant le procédé de lavage.

Le déversement de particules dans les cours d'eau naturels est, en moyenne, de 6,6 kg/t de silice. Toutefois, comme cela est rapporté par la Finlande (qui produit plus de silices abrasives ayant des propriétés de sédimentation bien meilleures et peut donc atteindre des valeurs plus basses en comparaison d'une installation normale), avec un volume moyen d'eau résiduaire de 35 m^3/t de silice et une teneur en solides de 50 mg/l après élimination des solides, le déversement de particules peut être de 1,75 kg/t de silice [85, EIPPCB, 2004-2005].

Les sulfates, normalement sous forme de sulfate de sodium, sont présents dans l'eau résiduaire jusqu'à 588 kg/t de silice car ils sont générés durant la synthèse de la silice en tant que sous-produit [49, CEFIC-ASASP, 2002]. L'élimination de ce polluant n'est normalement pas faisable économiquement (voir paragraphe 5.4.2.1).

5.3.2.3 Aspects environnementaux

Recyclage des produits
Les produits de silice sont utilisés en tant qu'ingrédients pour de nombreux types de produits et de préparations (voir paragraphe 5.1.3, p. ex. les pneus, le caoutchouc, les peintures, le papier, le dentifrice, etc.). La récupération de la silice pour un recyclage direct n'est donc généralement pas une option viable. Les matériaux hors spécifications peuvent, dans une certaine mesure, être recyclés dans le procédé, mais les solides séparés de l'eau résiduaire sont beaucoup plus difficiles à recycler car le matériau est une combinaison de différents produits et peut contenir des impuretés.

Pollution accidentelle
La manipulation de produits chimiques présente toujours un risque de pollution accidentelle. Les produits de silice précipitée et de gel de silice présentent toutefois un risque très faible. Ils sont classés comme non dangereux pour les êtres humains et pour l'environnement. La silice consiste essentiellement en 100 % de SiO_2, qui est un matériau courant dans les sols et dans notre environnement. Bien qu'il n'y ait pas de soucis concernant les produits finis, il existe toutefois des risques associés aux procédures de manipulation des matières premières, l'acide sulfurique et le verre soluble. Ces risques sont toutefois bien connus et toutes les entreprises prennent des mesures appropriées pour sécuriser la manipulation de ces matériaux.

5.4 Techniques à prendre en considération pour la détermination de la MTD

Ce paragraphe décrit les techniques généralement considérées comme pouvant potentiellement atteindre un niveau élevé de protection environnementale dans les industries dans le cadre de ce document. Les systèmes de gestion, les techniques intégrées aux procédés et les mesures en fin de canalisation sont incluses, mais un certain recoupement existe entre ces trois systèmes lors de la recherche des résultats optimums.

Les procédures de prévention, de contrôle, de minimisation et de recyclage sont prises en compte, ainsi que la réutilisation des matériaux et de l'énergie.

Les techniques peuvent être présentées individuellement ou de manière combinées pour atteindre les objectifs de l'IPPC. L'annexe IV de la directive liste un nombre de considérations générales à prendre en compte lors de la détermination des MTD. Les techniques décrites dans ce paragraphe se réfèreront à une ou plusieurs de ces considérations. Dans la mesure du possible, une structure standard est utilisée pour décrire chaque technique, afin de permettre la comparaison des techniques et une évaluation objective selon la définition de la MTD donnée dans la directive.

Le contenu de ce paragraphe est une liste non exhaustive de techniques. Il est possible que d'autres techniques existent ou soient développées, également valides dans le cadre des MTD.

En règle générale, une structure standard est utilisée pour décrire chaque technique, telle que présentée au tableau 5.17 :

Type d'informations pris en considération	Type d'informations incluses
Description	Description technique de la technique
Bénéfices environnementaux obtenus	Principaux impacts environnementaux pris en compte par la technique (procédé ou réduction), y compris les valeurs d'émission obtenues et les performances d'efficacité. Aspects environnementaux de la technique par rapport aux autres.
Effets croisés	Tout effet secondaire et inconvénient entraîné par la mise en oeuvre de la technique. Détails des problèmes environnementaux de la technique par rapport aux autres.
Données opérationnelles	Données de performance concernant les émissions/déchets et la consommation (matières premières, eau, énergie). Toute autre information utile concernant le fonctionnement, la maintenance et le contrôle de la technique, y compris la sécurité, les contraintes de fonctionnement de la technique, la qualité du produit obtenu, etc.
Applicabilité	Prise en considération des facteurs impliqués dans l'application et l'adaptation de la technique (p. ex. disponibilité d'espace, spécificité du procédé)
Aspect économique	Informations sur les coûts (investissement et fonctionnement) et toute économie possible (p. ex. consommation réduite en matière première, quantités de déchets) ainsi que la capacité de la technique.
Force motrice pour la mise en oeuvre	Raisons de la mise en oeuvre de la technique (p. ex. autres législations, amélioration de la qualité de production)
Exemples d'usines	Référence à une usine où la technique est rapportée comme utilisée
Références dans la littérature	Littérature pour plus d'informations détaillées sur la technique

Tableau 4.12 : Analyse des informations pour chaque technique décrite dans ce paragraphe

Une référence doit également être faite au paragraphe 8.9, qui fournit des informations clés sur le système de gestion de l'environnement (SGE) qui constitue un outil pour les installations IPPC que les opérateurs peuvent utiliser pour traiter de manière systématique les problèmes de conception, de construction, de maintenance, de fonctionnement et de déclassement.

Les techniques applicables de manière générale dans l'industrie chimique, décrites dans le BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique, ne sont pas incluses dans ce paragraphe (se référer au BREF sur CWW).

5.4.1 Silice pyrogénée synthétique amorphe

La fabrication de silice pyrogénée utilise une alimentation en hydrogène, air et divers mélanges de silanes chlorés (vois paragraphe 5.2.1). Après un refroidissement rapide, l'équilibre thermodynamique favorise la formation de chlorure d'hydrogène (HCl). Toutefois, en raison de la présence d'oxygène en excès et de limitations cinétiques, 6 à 10 % du total des atomes de chlore présents dans le gaz d'échappement sont sous forme de chlore (Cl_2). La réaction de Deacon qui contrôle le rapport entre le chlore et le chlorure d'hydrogène est présentée ci-dessous :

$$4\ HCl + O_2 \rightarrow 2\ Cl_2 + 2\ H_2O$$

La masse totale de HCl transformée dépend du rapport des types de matières premières mis en réaction. Elle est toutefois toujours significative. Elle représente en effet environ le double de la silice pyrogénée produite. Elle doit être récupérée afin de rendre le procédé acceptable économiquement et environnementalement. Selon les exigences de la production de silice et le mélange de matières premières utilisé, le gaz d'échappement du procédé contient, immédiatement après la réaction, de 10 à 20 % de chlorure d'hydrogène et de 1 à 3 % de chlore [49, CEFIC-ASASP, 2002]. Le HCl soluble est récupéré du gaz d'échappement du procédé après sa séparation de la silice par un procédé d'absorption par voie humide. Ce procédé primaire d'absorption de HCl est considéré comme une étape faisant intégralement partie de la fabrication de silice pyrogénée (mesure intégrée aux procédés). Toutefois, il a une influence sur la réduction de l'impact de la production de silice sur l'environnement et est donc traité au paragraphe 5.4.1.4. Le chlore est à peine soluble dans l'eau et passe au travers du procédé d'absorption. Il est présent en quantités et concentrations trop faibles pour une récupération directe, mais en raison de ses effets indésirables potentiels sur l'environnement, la concentration en chlore est réduite à un maximum d'environ 10 mg/m^3 dans le gaz d'échappement du procédé avant d'être libéré dans l'atmosphère. Il existe plusieurs techniques viables de réduction des niveaux d'émission de chlore, selon la conception exacte de l'installation de production de silice pyrogénée. Les techniques les plus couramment adoptées sont répertoriées ci-dessous :

Mesures intégrées aux procédés pour la réduction des niveaux d'émission de chlore

- injection d'hydrogène
- injection de méthane et d'hydrogène
- incinération.

L'élimination du chlore peut avoir lieu soit avant, soit après l'absorption primaire de HCl. Les mesures d'injection d'hydrogène et de méthane/hydrogène ont lieu avant l'absorption primaire de HCl et sont décrites respectivement aux paragraphes 5.4.1.1 et 5.4.1.2. L'incinération est utilisée après l'absorption primaire de HCl et nécessite un procédé secondaire d'absorption pour récupérer le HCl formé durant l'incinération. Cette mesure est décrite au paragraphe 5.4.1.3. Le tableau 5.18 fournit une comparaison des options intégrées aux procédés de réduction du chlore.

	Injection de H_2	Injection de CH_4/H_2	Incinération
Chlore résiduel (mg/m^3)	300	300 - 1200	40
Chlorométhanes résiduels (mg/m^3)	0	25 - 50	0
CO résiduel (mg/m^3)	0	<3500	0
CO_2 résiduel (mg/m^3) (*)	0	3 000 - 11 000	5 000 - 14 000
Consommation d'hydrogène (kg/tonne de silice)	10	0 - 6	0
Consommation de méthane (kg/tonne de silice)	0	15 - 40	300
Consommation d'azote (kg/tonne de silice)	50	0	0
Investissement	**Faible**	**Faible**	**Élevé**
(*) Les chiffres ne comprennent pas la contribution en CO_2 des matières premières.			

Tableau 5.18 : Comparaison des options intégrées aux procédés de réduction du chlore [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Après l'utilisation d'une ou de plusieurs mesures intégrées aux procédés pour réduire les niveaux d'émission de Cl_2, tous les fabricants utilisent un épurateur caustique en fin de canalisation afin de réduire les concentrations en chlore.

Mesures en fin de canalisation
L'épuration du gaz d'échappement et le traitement de l'hypochlorite de sodium sont utilisés - voir paragraphe 5.4.1.5.

5.4.1.1 Réduction du chlore en utilisant l'injection d'hydrogène

Description
L'injection d'hydrogène est utilisée pour transformer le chlore dans le gaz d'échappement en chlorure d'hydrogène. Elle présente une efficacité de conversion d'environ 99 %. Elle présente également un avantage en ce que la transformation en HCl a lieu dans l'unité de refroidissement immédiatement après la réaction de formation de la silice, une seule étape d'absorption du chlorure d'hydrogène est nécessaire, et la récupération du HCl est donc facilitée. La réaction entre l'hydrogène et le chlore est présentée ci-dessous :

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$$

La réaction a lieu entre 550 et 650 °C, résultant en une concentration finale de chlore d'environ 300 mg/m^3 dans le gaz d'échappement. Ainsi, en utilisant l'injection d'hydrogène, la concentration finale en chlore est encore suffisamment élevée pour justifier un traitement « en fin de canalisation » supplémentaire, avant la libération du gaz d'échappement dans l'atmosphère (se référer au paragraphe 5.4.1.5).

La réaction a lieu très rapidement et nécessite un mélange extrêmement rapide et total pour obtenir une efficacité de conversion élevée. Ceci peut être difficile à réaliser avec l'hydrogène seul en raison de la très faible masse moléculaire d'une molécule d'hydrogène qui, par nature, possède une quantité de mouvement très faible. Cet obstacle est surmonté en mélangeant de l'azote, une molécule beaucoup plus lourde, avec l'hydrogène. Ce mélange de gaz permet d'obtenir un mélange beaucoup plus complet dans le courant gazeux du procédé.

Bénéfices environnementaux obtenus
Réduction des émissions de chlore (réduction de la teneur en chlore du gaz d'échappement par transformation en HCl, qui est beaucoup plus facile à éliminer en une seule étape d'absorption).

Effets croisés
De l'énergie supplémentaire est requise pour la production de l'hydrogène et de l'azote utilisés dans cette technique.

Données opérationnelles
La technologie d'injection d'hydrogène permet de réduire les niveaux de chlore dans le gaz d'échappement du procédé de fabrication de silice pyrogénée d'environ 1 à 3 % à 300 mg/m^3. Voir également les données au tableau 5.18 ci-dessus.

Applicabilité
Applicable à toutes les installations produisant de la silice pyrogénée synthétique amorphe.

Aspect économique
Aucune donnée détaillée n'a été rapportée, outre celles présentées au tableau 5.18 ci-dessus.

Force motrice pour la mise en oeuvre
La protection de l'environnement (réduction substantielle de la teneur en Cl_2 du gaz d'échappement).

Exemples d'usines
Aucune donnée rapportée. Cette technique est utilisée dans certaines installations de production de silice pyrogénée répertoriées au tableau 5.4.

Références dans la littérature
[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.2 Réduction du chlore en utilisant l'injection de méthane et d'hydrogène

Description
L'avantage de la réaction de méthane (gaz naturel) avec le chlore pour former du chlorure d'hydrogène immédiatement après la réaction est à nouveau qu'une seule étape d'absorption du chlorure d'hydrogène est nécessaire, et la récupération du HCl est facilitée. La réaction est présentée ci-dessous :

$$CH_4 + 2\ Cl_2 + O_2 \rightarrow 4\ HC1 + CO_2$$

Comme le montre l'équation ci-dessus, il est nécessaire qu'une quantité significative d'oxygène soit présente dans le courant de gaz d'échappement pour que la réaction ait lieu. La réaction doit avoir lieu entre 650 et 750 °C, mais en raison de la formation de plusieurs espèces de chlorométhanes (chlorométhane - CH_3Cl, chlorure de méthylène - CH_2Cl_2, chloroforme - $CHCl_3$ et tétrachlorure de carbone - CCl_4) aux températures les plus basses, il est préférable d'utiliser une plage de température d'environ 700 à 750 °C.

L'utilisation de cette méthode permet de transformer de 98 à 99 % du chlore en chlorure d'hydrogène. Des taux de conversion plus élevés sont possibles, mais au dépend d'une formation plus importante de chlorométhane. Un maintien soigneux de la température de fonctionnement dans la plage optimale peut limiter la génération totale de chlorométhane à environ 100 mg/m^3. Les chlorométhanes formés durant la transformation de chlore en chlorure d'hydrogène sont eux-mêmes transformés en chlorure d'hydrogène par injection d'un courant d'hydrogène « de polissage » alors que le gaz d'échappement est refroidi plus en aval. Ceci permet de réduire le niveau de chlorométhane dans le gaz d'échappement à moins de 50 mg/m^3.

Une nouvelle technologie de contrôle consiste en l'installation et l'utilisation précise de multiples points d'injection de méthane et d'hydrogène, conjointement avec un balayage automatique et une sélection des points optimaux pour les conditions de fonctionnement. Ceci pourrait permettre d'atteindre des niveaux plus bas de chlore, tout en ne générant que de très faibles niveaux de chlorométhanes. La théorie de cette réaction prévoit la formation de très faibles niveaux de monoxyde de carbone (CO). Toutefois, en pratique, un manque de radicaux hydrogène empêche la formation de radicaux HCO par réaction des premiers avec CO, et par conséquent, l'oxydation peut ne pas être totale et la formation de dioxyde de carbone (CO_2) être affectée. De telles conditions de réaction peuvent conduire à des teneurs plus élevées en CO, mais un contrôle soigneux de la température et des débits d'injection peut permettre de limiter la formation de CO à environ 2 000 à 3 500 mg/m^3.

Pour résumer, il est possible avec la technologie d'injection de méthane et d'hydrogène de réduire les niveaux de chlore dans le gaz d'échappement du procédé de fabrication de silice pyrogénée d'environ 1 à 3 % à 300 à 1 200 mg/m^3.

Des réductions significatives du chlore dans le gaz d'échappement sont obtenues par ce procédé de réduction en le transformant en chlorure d'hydrogène, permettant ainsi de le récupérer et de le réutiliser. Toutefois, la quantité résiduelle de chlore est encore suffisante pour justifier un traitement « en fin de canalisation » supplémentaire, avant qu'il soit acceptable de libérer le gaz d'échappement dans l'atmosphère.

Bénéfices environnementaux obtenus
Réduction des émissions de chlore (réduction de la teneur en chlore du gaz d'échappement par transformation en HCl, qui est beaucoup plus facile à éliminer en une seule étape d'absorption).

Effets croisés
De l'énergie supplémentaire est requise pour la production du méthane et de l'hydrogène utilisés dans cette technique. En outre, l'application de cette technique augmente l'émission de chlorométhane.

Données opérationnelles
L'utilisation de cette technique permet de transformer de 98 à 99 % du chlore en chlorure d'hydrogène. Ceci résulte en une concentration en chlore dans le gaz d'échappement après traitement d'environ 300 à 1 200 mg/m^3. Voir également les données au tableau 5.18 ci-dessus.

Applicabilité
Cette technique nécessite de l'oxygène pour que la réaction ait lieu. Par conséquent, elle convient le mieux aux procédés avec système de trempe de la réaction principale en un passage, car le gaz d'échappement du procédé contient environ 10 à 12 % d'oxygène après la réaction de la silice.

Aspect économique
Aucune donnée détaillée n'a été rapportée, outre celles présentées au tableau 5.18 ci-dessus.

Force motrice pour la mise en oeuvre
La protection de l'environnement (réduction substantielle de la teneur en Cl_2 du gaz d'échappement).

Exemples d'usines
Aucune donnée rapportée. Cette technique est utilisée dans certaines installations de production de silice pyrogénée répertoriées au tableau 5.4.

Références dans la littérature
[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.3 Réduction du chlore en utilisant l'incinération

Description
La réduction du chlore dans le courant de gaz d'échappement du procédé par combustion thermique a lieu après que l'essentiel du HCl ait déjà été récupéré (voir paragraphe 5.4.1.4 ci-dessous). Le gaz d'échappement, qui peut contenir jusqu'à 3 % de chlore, est chauffé avec du méthane dans un fourneau entre 900 et 1 300 °C ; la température optimale étant d'environ 1 000 °C pour un gaz d'échappement type d'un procédé dans l'industrie de la silice. Le mécanisme réactionnel est le même que pour l'injection de méthane, mais le procédé est plus efficace, le courant de gaz d'échappement résiduel ne contenant qu'environ 40 mg/m^3 de chlore et des niveaux très bas de chlorométhanes et de monoxyde de carbone. Ceci est dû au fait que le procédé est réalisé avec un excès d'oxygène à une température élevée, permettant à la réaction de transformation du chlore en HCl de se réaliser préférentiellement.

$$CH_4 + 2\ Cl_2 + O_2 \rightarrow 4\ HCl + CO_2$$

Lors de la conception et de l'installation d'un incinérateur, il est important de garantir un temps de séjour suffisant pour une réaction totale. La chambre de combustion doit également être dimensionnée de manière à avoir le rendement maximal en gaz d'échappement, c'est à dire environ 10 tonnes/tonne de silice. Ce type d'équipement est généralement conçu avec un temps de séjour d'environ 0,5 secondes, ce qui est au moins cinq fois supérieur à la durée théoriquement nécessaire pour la réalisation de la réaction. Un tel temps de séjour permet d'utiliser une température effective de fonctionnement aussi faible que 850 °C, tout en obtenant toujours une transformation totale du chlore. Plus le temps de séjour est long, plus la température peut être basse, ce qui présente l'avantage d'abaisser les coûts de fonctionnement et de prolonger la durée de vie du revêtement intérieur réfractaire du fourneau. Ceci est cependant être compensé par un investissement plus élevé en raison de la plus grande taille de l'incinérateur. Après la combustion, le courant de gaz d'échappement passe par une seconde étape d'absorption afin de récupérer le chlorure d'hydrogène produit dans l'incinérateur. Bien que ce procédé soit plus efficace que les deux premières méthodes (voir paragraphes 5.4.1.1 et 5.4.1.2), un post-traitement d'épuration du gaz d'échappement est encore nécessaire pour réduire la concentration finale en chlore du gaz d'échappement à moins de 10 mg/m^3 avant sa libération dans l'atmosphère.

Bénéfices environnementaux obtenus

Réduction substantielle de la teneur en chlore toxique dans le gaz d'échappement par conversion en HCl, ce dernier étant facilement éliminé et récupéré dans l'étape finale d'épuration.

Effets croisés

Un des inconvénients du procédé est l'inefficacité du réchauffage de l'ensemble du courant de gaz d'échappement à sa température de combustion après son refroidissement à des niveaux proches de la température ambiante dans le premier procédé d'absorption. Ceci augmente la demande en gaz naturel à 300 kg par tonne de silice.

Toutefois, une partie de l'énergie est généralement récupérée par incorporation d'une chaudière pour générer de la vapeur à partir du courant de gaz d'échappement, qui peut être utilisée soit pour vaporiser la matière première silice, soit pour produire de l'acide chlorhydrique anhydre.

Données opérationnelles

La technologie d'incinération permet de réduire les niveaux de chlore dans le gaz d'échappement du procédé de fabrication de silice pyrogénée d'environ 1 à 3 % à 40 mg/m^3. Voir également les données au tableau 5.18 ci-dessus.

Applicabilité

L'incinération est utilisée dans des installations de silice pyrogénée uniquement après l'étape d'absorption primaire de HCl et nécessite donc une étape secondaire d'absorption pour récupérer le HCl formé durant l'incinération.

Aspect économique

Les exigences en matière d'investissement de ce procédé de réduction du chlore sont extrêmement élevées, en raison du besoin de matériaux de construction spéciaux pour supporter l'environnement rude, ainsi qu'en raison de la nécessité d'une seconde étape d'absorption du chlorure d'hydrogène. Les exigences totales en matière d'investissement pour une installation de production de silice pyrogénée utilisant cette technologie sont généralement de l'ordre de 6 à 10 % plus élevées que celles pour une installation utilisant les technologies alternatives de réduction du chlore. En retour, un avantage de l'efficacité accrue d'élimination du chlore par incinération est que les coûts de fonctionnement associés à l'opération finale d'épuration sont environ 10 fois moindres que pour les deux premières méthodes.

Force motrice pour la mise en oeuvre

La protection de l'environnement (réduction de la teneur en Cl_2 du gaz d'échappement).

Exemples d'usines

Aucune donnée rapportée. Cette technique est utilisée dans certaines installations de production de silice pyrogénée répertoriées au tableau 5.4.

Références dans la littérature

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.4 Élimination de chlorure d'hydrogène du gaz d'échappement

Description

Comme mentionné au paragraphe 5.4.1, le gaz d'échappement du procédé contient de 10 à 20 % de chlorure d'hydrogène selon les conditions de fonctionnement de l'installation. Ces conditions comprennent des facteurs tels que le type de matières premières, le mélange de matières premières, la qualité, les exigences totales de production, l'ajout d'eau, l'efficacité de la réduction du chlore, etc. Pour des raisons environnementales et commerciales, il est important de récupérer autant de chlorure d'hydrogène que possible.

Avec des conditions et des volumes variables du gaz d'échappement, la technologie actuelle utilise l'absorption aqueuse de l'acide chlorhydrique du gaz d'échappement. Un avantage de ce procédé est que le gaz d'échappement consiste essentiellement en des gaz qui ne sont que faiblement solubles dans l'eau, mis à part le chlorure d'hydrogène, qui doit être éliminé. En utilisant cette technologie, des efficacités de récupération de 99,5 à 99,9 % sont prévues.

En théorie, dans des conditions idéales, il est possible d'obtenir 99,99 % de récupération, tout en minimisant l'accumulation d'eau dans le système. Toutefois, en pratique, les installations fonctionnent dans des conditions continuellement changeantes, en raison de la nécessité de varier les charges, les matières premières et la qualité de la silice fabriquée. Ceci résulte en des fluctuations dans le système d'absorption et par conséquent, les efficacités de récupération de HCl sont en pratique de l'ordre de 97 %.

Des systèmes de procédés à contre-courant et à cocourant sont utilisés par l'industrie. En théorie, les systèmes à cocourant devraient être plus efficaces car les courants devraient atteindre un équilibre plus rapidement. Toutefois, en pratique, en raison de la quantité de gaz inertes dans le procédé, aucune configuration n'est préférable car c'est la vitesse de diffusion au travers des gaz inertes qui contrôle la vitesse d'absorption. De ce fait, les deux systèmes de procédé réalisent des récupérations comparables.

L'équipement d'absorption a une tendance importance à l'encrassement. La première étape dans le procédé de récupération est donc généralement l'élimination de toute silice entraînée ayant une taille de particule comprise entre 0,5 et 10 microns en dispersion aqueuse, soit par laveur venturi, soit par filtration. Il est important d'éliminer ces particules car l'absorption de chlorure d'hydrogène dans l'eau génère environ 1 900 kJ/kg de HCl (1,9 à 3,8 GJ/tonne de silice) de chaleur qui doit être éliminée du système afin de garder des efficacités de récupération élevées. Une quantité significative de silice entraînée encrasserait les échangeurs thermiques et bloquerait l'équipement d'absorption.

Il est souhaitable et plus efficace de produire de l'acide chlorhydrique aussi concentré que possible afin de minimiser les coûts de traitement, de manipulation et de transport. En pratique, il s'agit de HCl à environ 32 %, correspondant à l'acide chlorhydrique le plus fort stable à des températures ambiantes. Afin d'obtenir un acide de cette force, un minimum de deux étapes d'absorption est normalement requis. Les procédés à passage unique débutent généralement avec de l'eau, ce qui est généralement le cas si de l'acide chlorhydrique aqueux est exporté du procédé et utilisé dans une autre opération ou vendu à des clients externes. Selon une alternative, de l'acide recyclé à environ 20 % est utilisé si de l'acide chlorhydrique anhydre doit être généré. La force de l'acide n'est pas abaissée très en dessous de ce niveau durant la production d'acide chlorhydrique anhydre car plus la concentration de l'acide approche de la force azéotropique de 20 %, plus il est difficile d'éliminer le gaz chlorhydrique. La chaleur qui est libérée dans le procédé de récupération doit être éliminée afin de réaliser des efficacités de récupération acceptables. Pour cela, une méthode efficace consiste à faire de la seconde étape une étape d'absorption adiabatique. Ceci minimise le nombre d'échangeurs thermiques nécessaires au total, la chaleur générée étant utilisée pour évaporer l'eau du système introduite par le gaz d'échappement. Divers types d'équipement d'absorption peuvent être utilisés pour la première étape, tels que des tours à pulvérisation, des tours à garnissage fixe et des échangeurs à film.

Après le passage du gaz d'échappement par un procédé d'absorption à deux étapes, il contient généralement encore jusqu'à 150 mg/m^3 d'acide chlorhydrique. Ces niveaux résiduels d'acide chlorhydrique sont généralement récupérés en passant le gaz d'échappement soit par une colonne d'absorption finale, soit par un laveur venturi, soit pas un épurateur à jet, selon le niveau maximum d'acide chlorhydrique résiduel acceptable dans le gaz d'échappement. La solution d'acide faible contenant de 1 à 2 % d'acide chlorhydrique générée par ce procédé de récupération, est ensuite utilisée en tant que courant d'alimentation dans le procédé d'absorption principal.

Après la réalisation des étapes individuelles d'absorption, l'ensemble de l'acide chlorhydrique aura virtuellement été récupéré, laissant moins de 10 mg/m^3 de HCl dans le gaz d'échappement du procédé.

Bénéfices environnementaux obtenus
Élimination substantielle du chlorure d'hydrogène du gaz d'échappement libéré dans l'atmosphère.

Effets croisés
Aucune donnée rapportée.

Données opérationnelles
Le gaz d'échappement du procédé contient de 10 à 20 % de chlorure d'hydrogène. En utilisant cette technique, une efficacité de récupération de HCl de 97 % est atteinte en pratique et, après l'étape finale d'épuration, il reste moins de 10 mg/m^3 de HCl dans le gaz d'échappement du procédé.

Applicabilité
Applicable à toutes les installations produisant de la silice pyrogénée synthétique amorphe.

Aspect économique
Aucune donnée rapportée.

Force motrice pour la mise en oeuvre
Protection de l'environnement (réduction substantielle de la teneur en HCl du gaz d'échappement).
Production d'acide chlorhydrique commercialisable.

Exemples d'usines
Les installations de production de silice pyrogénée synthétiques amorphes répertoriées au tableau 5.4.

Références dans la littérature
[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.5 Épuration du chlore du gaz d'échappement et traitement de l'hypochlorite de sodium

Description
L'épuration du chlore du gaz d'échappement, et le traitement subséquent de l'hypochlorite de sodium, est une technique intégrée, à deux étapes, en fin de canalisation, utilisée dans la production de silice pyrogénée synthétique amorphe. Selon le type de technologie utilisée pour minimiser les émissions de chlore dans l'air, le gaz d'échappement aura généralement une teneur en chlore comprise entre 40 et 1 200 mg/m^3 après l'élimination effective du HCl.

Il est obligatoire de réduire cette concentration à environ 10 mg/m^3 avant que le gaz d'échappement ne soit libéré dans l'atmosphère. Ceci est réalisé en mettant le gaz d'échappement en contact avec une solution de soude caustique faible dans une tour à garnissage fixe. Selon la concentration de l'alimentation en chlore, la tour consistera en une ou deux unités à garnissage fixe. La solution de soude caustique, généralement d'une force comprise entre 2 et 4 %, est recyclée à des taux élevés autour de la tour et maintenue dans une gamme de pH de 8,0 à 9,0 par ajout constant de solution caustique fraîche. Le chlore est transformé en hypochlorite et en sel, comme le montre la réaction ci-dessous :

$$2\ NaOH + Cl_2 \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

Un avantage de ce procédé est que tout chlorure d'hydrogène non récupéré et transporté dans l'épurateur est également transformé en chlorure de sodium :

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

L'hypochlorite de sodium n'est formé qu'avec une force de 0,5 à 1 %. Il n'est pas viable d'utiliser ce courant dans d'autres procédés car il devrait être concentré de manière significative avant de pouvoir être utilisé commercialement. Ce courant résiduel d'hypochlorite de sodium issu de l'épurateur, qui représente généralement de 500 à 1 500 kg/tonne de silice, nécessite un traitement supplémentaire avec de pouvoir être déversé dans un cours d'eau.

Il existe principalement deux autres voies de « fixation » du chlore dans le courant résiduel. La première est de le faire réagir avec un agent réducteur tel que le peroxyde d'hydrogène et la seconde est de convertir catalytiquement l'hypochlorite de sodium en chlorure de sodium.

Lors de la réaction de l'hypochlorite de sodium avec du peroxyde d'hydrogène, une solution faible de H_2O_2, généralement à environ 2 %, est mélangée avec le courant d'effluent issu de l'épurateur, puis entre dans une cuve pour permettre à la réaction d'avoir lieu. L'oxygène produit est purgé du système vers l'atmosphère. La réaction est présentée ci-dessous :

$$H_2O_2 + NaOCl \rightarrow NaCl + H_2O + O_2$$

Ceci permet de réduire l'hypochlorite de sodium d'environ 0,5 à 1 % à un niveau bien inférieur à 10 mg/l dans l'effluent final (eau résiduaire traitée) déversé dans un cours d'eau local.

Selon une alternative, un procédé de conversion catalytique hétérogène peut être utilisé. Le courant d'effluent est passé au travers d'un réacteur à lit catalytique fixe dans lequel l'hypochlorite de sodium est directement réduit en chlorure de sodium et hydrogène. L'efficacité est semblable à celle obtenue avec le peroxyde d'hydrogène, mais le système a toutefois moins tendance à entraîner des réactions secondaires et est donc considéré comme plus robuste. Certaines précautions doivent également être prises afin de maintenir l'efficacité maximale et la durée de vie du catalyseur, qui est d'environ trois ans.

Bénéfices environnementaux obtenus

Réduction finale de la teneur en chlore toxique dans le gaz d'échappement par fixation du chlore dans le courant d'effluent sous forme d'un sel faible de saumure.

Effets croisés

Aucune donnée détaillée n'a été rapportée. Toutefois, dans le cas de l'utilisation d'un procédé catalytique de conversion de NaOCl en NaCl, des précautions doivent être prises pour éviter les déversements de catalyseur à base de nickel dans l'effluent du procédé.

Données opérationnelles

La mise en contact du gaz d'échappement avec une solution de soude caustique faible dans une tour à garnissage fixe permet de réduire la concentration en chlore de 40 à 1 200 mg/m^3 à environ 10 mg/m^3 avant la libération du gaz d'échappement dans l'atmosphère. Une des deux technologies de suivi de traitement de l'hypochlorite de sodium est ensuite utilisée pour fixer le chlore dans le courant d'effluent en le transformant en une solution faible de saumure d'un maximum de 2 % de NaCl avant une dilution supplémentaire.

Applicabilité

Technique en fin de canalisation, applicable à toutes les installations produisant de la silice pyrogénée synthétique amorphe.

Aspect économique

Aucune donnée rapportée.

Motivation pour la mise en oeuvre
La protection de l'environnement.

Exemples d'usines
Aucune donnée rapportée. Cette technique est utilisée dans certaines installations de production de silice pyrogénée répertoriées au tableau 5.4.

Références dans la littérature
[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.2 Silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice

La production de silice précipitée synthétique amorphe et de gel de silice peut être divisée en deux phases distinctes :

- étape humide du procédé
- étape sèche du procédé.

Étape humide du procédé
Lors de l'étape humide du procédé, une solution aqueuse de silicate de sodium est mise en réaction avec de l'acide sulfurique pour obtenir la silice synthétique. Selon les conditions du procédé, le produit résultant est soit une silice précipitée, soit un gel de silice, soit un produit composite. Le gel de silice ou la pâte de silice précipitée est ensuite lavée et concentrée. Le sulfate de sodium formé lors de la réaction de précipitation, lavé et dilué dans l'eau résiduaire constitue un souci principal de l'étape humide du procédé. L'eau résiduaire est le principal impact sur l'environnement. En pratique, toute l'eau résiduaire générée à l'étape de lavage/filtration est déversée dans des cours d'eau naturels ou dans la mer. Les volumes moyens des effluents et leurs propriétés sont décrits aux paragraphes 5.2.2.4.1 et 5.3.

Étape sèche du procédé
Le gâteau de filtration ou la pâte de silice issue de l'étape humide est introduite dans un séchoir (atomisation, lit fluidisé, tambour, etc.) dans lequel l'eau est évaporée pour obtenir un produit de silice essentiellement sec.

La quantité d'eau à évaporer par tonne de produit de silice sec dépend de :

- du type de silice (pouvoir absorbant)
- de la séparation liquide/solide
- de la technologie de séchage.

L'impact principal sur l'environnement de l'étape sèche du procédé de production de silice précipitée et de gel de silice est constitué par les émissions dans l'air, présentées au paragraphe 5.3.1.2.1. En ce qui concerne la production de silice précipitée et de gel de silice, les deux techniques suivantes sont décrites et analysées ci-dessous :

- un groupe de méthodes ayant pour objectif d'éliminer le sulfate de sodium de l'eau résiduaire (procédé par voie humide)
- le séchage de la silice précipitée et du gel de silice (procédé par voie sèche).

5.4.2.1 Élimination du sulfate de sodium de l'eau résiduaire

Description
Le sous-produit de sulfate de sodium formé dans la réaction de précipitation est néfaste pour la plupart des applications pour lesquelles la silice est utilisée et doit donc être lavé afin de l'éliminer de la silice produite. La teneur en sulfate de sodium est par exemple un facteur limitant pour l'utilisation de silice dans l'industrie alimentaire. Na_2SO_4 doit donc être éliminé avec une grande efficacité. Le sulfate de sodium, éliminé par lavage dans le procédé de production de silice précipitée et de gel de silice, est un sous-produit potentiel à récupérer.

Toutefois, selon l'industrie de la silice, la concentration en sulfate de sodium des eaux résiduaires issues de la production de silice précipitée et de gel de silice est généralement considérée comme trop faible pour que sa récupération soit viable économiquement. La plupart des techniques de récupération ou de minimisation dans l'industrie de la silice précipitée présentent des problèmes comme l'indiquent les prochains paragraphes de la « Description ».

Le séchage par pulvérisation de l'eau résiduaire est inefficace en raison de la consommation importante d'énergie requise et de la génération de CO_2. La cristallisation présente également ces problèmes. En outre, si l'installation de production de silice n'est pas située au bord de la mer, le sel de sulfate de sodium doit être transféré dans des décharges spéciales en raison des risques environnementaux (il est toxique pour le sol, l'eau et les organismes aquatiques). Les coûts opérationnels pour ce type de traitement sont d'environ 700 EUR/t de silice (données et prix de 2002), partagés approximativement entre la consommation d'énergie (40 %) et les frais d'élimination (60 %). S'il existe un marché pour le sous-produit sulfate de sodium, les frais d'élimination peuvent être soustraits et les coûts opérationnels (qui représenteraient essentiellement la consommation d'énergie) pourraient être réduits à environ 0,4 x 700 EUR/t de silice ~ 280 EUR/t de silice.

Lors de la précipitation du gypse, la teneur en sulfate de l'eau résiduaire pourrait être réduite à un niveau compris entre 3 000 et 5 000 mg/l par génération de gypse (par ajout d'oxyde de calcium ou d'hydroxyde de calcium). Ce traitement est toutefois coûteux et le gypse produit doit de préférence pouvoir être utilisé en tant que matière première dans d'autres industrie, son élimination pouvant sinon poser des problèmes. Les coûts de fonctionnement de l'élimination du sulfate par génération de gypse sont de l'ordre de 225 EUR/t de silice, les coûts étant répartis approximativement entre la consommation d'énergie (50 %), l'alimentation en oxyde de calcium (25 %) et les frais d'élimination/recyclage (25 %). S'il existe un marché pour le sous-produit gypse, les frais d'élimination peuvent être soustraits et les coûts opérationnels pourraient être réduits à environ de -25 %, soit environ 170 EUR/t de silice.

Il faut toutefois noter que les volumes de gypse généré dépasseraient le volume de production de silice d'un facteur d'au moins 2.

La précipitation organique comprend généralement de l'éthanol, ce qui pose des problèmes de manipulation, de procédé et de toxicité.

En ce qui concerne la dialyse par membrane, les membranes seraient suffisantes pour des solutions pures de sulfate de sodium, mais la présence de silice colloïdale dans l'eau résiduaire entraînerait le blocage des membranes qui perdraient alors leur efficacité. Il n'existe pas à l'heure actuelle sur le marché de solution technique à ce problème.

Lors d'un échange ionique, la concentration en sulfate dans l'effluent a effectivement été générée par une réaction d'échange ionique. Le sodium et sulfate étant tous les deux des ions courants, il est clair qu'aucun autre produit de valeur que le sulfate de sodium ne pourrait être produit par des réactions supplémentaires d'échange.

Bénéfices environnementaux obtenus

La plupart des techniques de récupération ou de minimisation du sulfate de sodium présentent des problèmes, comme indiqué ci-dessus. À la vue de ces difficultés, le déversement de solutions diluées dans la mer, le sulfate de sodium étant un composant naturel des océans, peut constituer la meilleure option environnementale d'élimination, après un ajustement approprié des autres paramètres.

Effets croisés

Bien que l'industrie de la silice affirme que le déversement d'eau résiduaire contenant du sulfate de sodium dans les cours d'eau naturels, tels que les fleuves et les mers, n'a pas ou peu d'impact sur l'environnement aquatique, il est nécessaire de réaliser dans chaque cas une évaluation du déversement de solutions diluées de sulfate de sodium dans la mer et de son impact sur l'environnement aquatique (fleuve, estuaire ou mer).

Données opérationnelles

La silice produite doit être lavée pour éliminer les sels solubles (principalement Na_2SO_4). Le volume d'eau résiduaire générée varie entre 21 et 46 m^3 par tonne de silice. Elle est généralement déversée dans des cours d'eau naturels (fleuves, mers) après un passage dans des stations d'épuration des eaux usées.

La teneur en sulfate de sodium dans l'eau résiduaire pouvant atteindre 588 kg/t de silice produite (voir paragraphe 5.3.2.2.2), ceci signifie que la concentration de Na_2SO_4 dilué dans les eaux résiduaires varie entre 13 et 28 g/l. Toutefois, pour les usines de production de silice utilisant moins d'eau pour le lavage, la concentration de Na_2SO_4 dans les eaux résiduaires peut atteindre 40 g/l. Ceci offre de meilleures perspectives de récupération du sulfate de sodium, à condition que la qualité du produit de soit pas affectée. Se référer également aux informations incluses dans la « Description » ci-dessus.

Applicabilité
Il a été rapporté que les techniques décrites d'élimination de sulfate de sodium ne peuvent pas être utilisées dans les circonstances actuelles. Toutefois, après des développements supplémentaires, certaines méthodes présentées dans la « Description » pourraient potentiellement devenir disponibles, notamment pour les installations produisant de la silice précipitée et du gel de silice, ce qui développerait une niche du marché pour le sous-produit.

Aspect économique
Aucune donnée n'a été rapportée, outre celles présentées dans la « Description » ci-dessus.

Motivation pour la mise en oeuvre
La protection de l'environnement et la récupération potentielle du sulfate de sodium en tant que sous-produit.

Exemples d'usines
Aucun exemple d'usine n'a été mentionné en ce qui concerne cette technique.

Références dans la littérature
[49, CEFIC-ASASP, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

5.4.2.2 Séchage de la silice précipitée et du gel de silice

Description
Selon le type de silice produite, la quantité d'eau à évaporer peut atteindre 4 à 6 tonnes par tonne de silice (se référer au paragraphe 5.2.2.4.2).

Les techniques de séparation liquide/solide appliquées en amont du séchoir de silice sont directement liées à la consommation d'énergie à l'étape de séchage. Le choix du type de filtre et du type de séchoir est lié au fait que certains séchoirs ne peuvent être alimentés qu'en pâte, alors que d'autres fonctionnent mieux avec le gâteau de filtration.

La pâte de silice ou le gâteau de filtration est introduit dans un séchoir (atomisation, lit fluidisé, tambour, etc.) dans lequel l'eau est évaporée pour obtenir un produit de silice essentiellement sec. Un équipement de séchage moderne permettra d'obtenir un niveau élevé d'efficacité thermique. Sur le plan général, l'étape de séchage est un procédé très affiné et les forces motrices de l'économie du procédé conduisent automatiquement à des émissions réduites, ainsi qu'à des coûts de séchage optimaux. Le procédé de séchage en lui-même a une forte influence sur les propriétés du produit et ne peut pas facilement être changé sans affecter la qualité du produit.

Selon la technologie utilisée (séchoirs directs fonctionnant au gaz naturel, séchoirs indirects utilisant de l'air chaud), l'énergie requise est produite par des procédés de combustion ou des procédés d'échange thermique en utilisant de la vapeur à pression élevée.

Le volume d'émission des gaz à la sortie de l'unité de séchage et la quantité de particules libérées dépendent de la technologie de séchage utilisée (direct/indirect). Pour les particules (voir également paragraphe 5.4.3, ci-dessous), les séchoirs sont toujours équipés d'un équipement de récupération de la poussière, généralement des filtres à sac. La poussière recueillie dans les filtres à

sac peut être récupérée pour minimiser les pertes de matériaux et augmenter l'efficacité totale du procédé. D'autres techniques de contrôle comprennent des laveurs venturi et des cyclones suivis d'un épurateur ou d'un filtre à sac - se référer au paragraphe 5.2.2.4.2, au BREF sur CWW et au chapitre 8 de ce document.

Bénéfices environnementaux obtenus
Un choix et une intégration corrects des techniques de séparation liquide/solide et de séchage de la silice permettent une réduction substantielle de l'énergie utilisée pour le séchage de la silice et donc des émissions de CO_2, SO_x et NO_x, qui résulteraient sinon de la génération d'une quantité additionnelle d'énergie requise pour le séchage de la silice.

Effets croisés
Dans les procédés de séchage directs fonctionnant au gaz naturel, du CO et des NO_x sont également émis. Si d'autres combustibles (pétrole ou charbon) étaient utilisés, du SO_2 serait également généré.

Données opérationnelles
Le procédé de séchage ne peut pas facilement être modifié. Il a en effet une influence considérable sur la forme et les performances du produit. La principale demande en énergie correspond à l'étape de séchage de la production de silice, avec une consommation d'énergie comprise entre 15 et 24 GJ par tonne de silice produite. Les volumes d'émissions et les niveaux de dioxyde de carbone sont fortement influencés par le type de séchoir et par son fonctionnement. Les volumes moyens d'émission du séchoir et ses caractéristiques sont décrites au paragraphe 5.3.

Applicabilité
Cette technique est applicable à toutes les installations produisant de la silice précipitée et du gel de silice.

Aspect économique
Aucune donnée détaillée rapportée.

Force motrice pour la mise en oeuvre
Amélioration de la qualité des produits de silice. Réduction de la demande en énergie du procédé. Minimisation de l'impact de la production de silice précipitée et de gel de silice sur l'environnement (émissions dans l'air).

Exemples d'usines
Cette technique est couramment utilisée dans les installations de production de silice précipitée et de gel de silice répertoriées au tableau 5.4.

Références dans la littérature
[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.3 Mesures de séparation/élimination de la poussière

Description
Les mesures de séparation/élimination de la poussière concernent la production de silice synthétique amorphe, y compris à la fois la silice pyrogénée et la silice précipitée/gel de silice (se référer également au paragraphe 5.4.2.2). Afin d'éliminer les particules de silice synthétique amorphe de l'air avant sa libération dans l'environnement, les techniques suivantes doivent être envisagées :

- les précipitateurs électrostatiques
- les cyclones
- les filtres en tissu.

Ces techniques sont décrites en détails dans le BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique (CWW) et il n'est donc pas nécessaire de les décrire ici. Il faut toutefois noter que la poussière de silice pyrogénée est

caractérisée par des particules submicroniques et est donc plus difficile à récupérer du courant gazeux.

Bénéfices environnementaux obtenus
Élimination substantielle de la poussière de silice des gaz d'échappement du procédé libérés dans l'atmosphère.

Effets croisés
Dans certains cas, des laveurs venturi ou des épurateurs sont utilisés pour le dépoussiérage dans l'industrie de la silice. L'inconvénient de l'utilisation de systèmes d'épurateur est la génération d'une eau résiduaire contaminée qui peut alors elle-même nécessiter un traitement.

Données opérationnelles
Les cyclones sont couramment utilisés dans l'industrie de la silice, souvent conjointement à des filtres en tissu. Les filtres en tissu ont une efficacité de recueillement élevée (>99,5 %). Lors d'un fonctionnement efficace, le courant gazeux contiendra après un passage dans un filtre en tissu moins de 50 mg de poussière de silice/m^3 de gaz. Des valeurs plus faibles, de <5 à 20 mg de silice par m^3 de gaz sont toutefois également rapportées. Se référer au tableau 5.7, au tableau 5.14 et aux remarques suivantes :

- Selon TA Luft 2002, les concentrations de particules sont <20 mg/Nm^3.
- L'installation néerlandaise de production de silice précipitée a des standards d'émission de particules <10 mg/Nm^3, mais doit se conformer à la nouvelle norme de la NeR, qui pour la poussière est <5 mg/Nm^3.

Applicabilité
Les techniques de séparation/élimination des poussières dans lesquelles des cyclones sont utilisés conjointement à des filtres en tissu sont couramment applicables dans l'industrie de la silice.

Aspect économique
Aucune donnée rapportée.

Force motrice pour la mise en oeuvre

- la protection de l'environnement.
- la récupération de poussière de silice.

Exemples d'usines
Cette technique est couramment utilisée dans les installations de production de silice répertoriées au tableau 5.4.

Références dans la littérature
[49, CEFIC-ASASP, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

5.5 Meilleures techniques disponibles pour la production de silice synthétique amorphe

Pour comprendre ce paragraphe et son contenu, l'attention du lecteur est ramenée à la préface de ce document, et notamment au cinquième paragraphe de la préface : « Comment comprendre et utiliser ce document ». Les techniques et les niveaux associés d'émission et/ou de consommation, ou les gammes de niveaux, présentés dans ce paragraphe ont été évalués par un processus itératif comprenant les étapes suivantes :

- identification des problèmes environnementaux clés du secteur, y compris :
  - en ce qui concerne la production de silice pyrogénée synthétique amorphe par voie thermale, le problème environnemental clé est de réduire les niveaux d'émission de chlore en appliquant des mesures intégrées aux procédés (injection d'hydrogène, injection de méthane et d'hydrogène, incinération), suivies de l'élimination du chlorure d'hydrogène du gaz d'échappement et enfin, de la technique en fin de canalisation d'épuration du chlore résiduel du gaz d'échappement et le traitement du courant résultant d'hypochlorite de sodium, soit avec du peroxyde d'hydrogène, soit par transformation catalytique pour obtenir du chlorure de sodium
  - en ce qui concerne la production de silice précipitée synthétique amorphe et de gel de silice par voie humide, le problème environnemental le plus important est le choix et l'intégration corrects de techniques de séparation liquide/solide et de séchage de la silice afin d'économiser de l'énergie et de réduire les émissions associées de CO_2, SO_x et NO_x
  - les mesures d'élimination de la poussière (utilisation de PES, cyclones et filtres en tissu) sont pertinentes à la fois pour la production de silice pyrogénée et de silice précipitée et de gel de silice.
- examen des techniques les plus appropriées pour traiter ces problèmes clés
- identification des meilleurs niveaux de performance environnementale, en se fondant sur les données disponibles dans l'Union européenne et dans le monde
- examen des conditions dans lesquelles ces niveaux de performance ont été atteints ; telles que les coûts, les effets croisés et les principales forces motrices pour la mise en oeuvre des techniques
- sélection des meilleures techniques disponibles (MTD) et des niveaux associés d'émission et/ou de consommation dans ce secteur au sens général, selon l'article 2(11) et l'annexe IV de la directive.

Les avis d'experts du Bureau européen IPPC et du Groupe de travail technique (TWG) approprié ont joué un rôle clé dans chacune de ces étapes et dans la manière dont les informations sont présentées ici.

En se fondant sur cette évaluation, les techniques, et dans la mesure du possible les niveaux d'émission et de consommation associés à l'utilisation des MTD, présentées dans ce paragraphe sont considérées comme appropriées pour le secteur dans son intégralité. Elles reflètent dans de nombreux cas les performances actuelles de certaines installations dans le secteur. Lorsque des niveaux d'émissions ou de consommation « associés aux meilleures techniques disponibles » sont présentés, il faut comprendre que ces niveaux représentent les performances environnementales ayant pu être anticipées en résultat de l'application, dans ce secteur, des techniques décrites, en gardant à l'esprit l'équilibre des coûts et des avantages inhérents à la définition des MTD. Ils ne correspondent pas à des valeurs limites d'émission ou de consommation et ne doivent pas être interprétés comme tels. Il peut dans certains cas être techniquement possible d'atteindre de meilleurs niveaux d'émission ou de consommation. Cependant, en raison des coûts impliqués ou de considérations des effets croisés, ils ne sont pas considérés comme appropriés en tant que MTD pour l'ensemble du secteur. De tels niveaux peuvent toutefois être considérés comme justifiés dans des cas plus spécifiques pour lesquels il existe des forces motrices particulières.

Les niveaux d'émission et de consommation associés à l'utilisation des MTD doivent être considérés conjointement à toute condition de référence spécifiée (p. ex. périodes d'étalement).

Le concept de « niveaux associés avec les MDT » décrit ci-dessus doit être distingué du terme « niveau atteignable » utilisé ailleurs dans ce document. Lorsqu'un niveau est décrit comme

« atteignable » en utilisant une technique particulière ou une combinaison de techniques, il faut comprendre qu'il peut être prévu d'atteindre le niveau sur une durée substantielle dans une installation bien entretenue et fonctionnant correctement ou un procédé utilisant ces techniques.

Lorsqu'elles sont disponibles, les données relatives aux coûts ont été données avec la description des techniques présentées dans le paragraphe précédent. Ces données fournissent une indication approximative de l'amplitude des coûts impliqués. Toutefois, les coûts réels d'application d'une technique dépendent fortement de la situation spécifique, par exemple les taxes, les frais et les caractéristiques techniques de l'installation concernée. Il n'est pas possible d'évaluer dans ce document de manière intégrale de tels facteurs spécifiques aux sites. En l'absence de données relatives aux coûts, des conclusions sur la viabilité économique des techniques sont tirées des observations sur les installations existantes.

Il est prévu que les MTD générales décrites dans ce paragraphe constituent un point de référence pour évaluer les performances actuelles d'une installation existante ou pour évaluer une proposition d'une nouvelle installation. De cette manière, elles permettront de faciliter la détermination de conditions appropriées « fondées sur les MDT » pour l'installation ou pour l'établissement de règlements généraux exécutoires sous l'article 9(8). Il est prévu que les nouvelles installations pourront être conçues pour fonctionner aux niveaux généraux des MTD présentés ici, voire à de meilleurs niveaux. Il est également envisagé que des installations existantes puissent se rapprocher des niveaux généraux des MTD, voire les dépasser, selon l'applicabilité technique et économique des techniques dans chaque cas.

Bien que les documents de référence décrivant les MTD ne mettent pas en place de normes légalement exécutoires, ils ont pour but de fournir des informations destinées à guider l'industrie, les États membres et le public sur les niveaux d'émission et de consommation atteignables lors de l'utilisation de techniques spécifiques. Les valeurs limites appropriées pour tout cas spécifique devront être déterminées en prenant en compte les objectifs de la directive IPPC et les considérations locales.

Pour les installations de production de silice synthétique amorphe dans l'UE-25, les techniques suivantes sont les MTD :

5.5.1 Silice pyrogénée synthétique amorphe

1. Application de l'une des trois techniques primaires intégrées aux procédés disponibles de réduction du chlore (injection de H_2, injection de H2/CH4, incinération), suivie de l'épuration finale du chlore du gaz d'échappement avec une solution de soude caustique afin de diminuer les émissions de Cl_2 du gaz d'échappement à un niveau compris entre 3 et 10 mg Cl_2/Nm^3 - voir les paragraphes 5.3.1.2.1, 5.4.1, 5.4.1.1, 5.4.1.2, 5.4.1.3 et 5.4.1.5.

2. Élimination du chlorure d'hydrogène du gaz d'échappement par application de l'absorption aqueuse, suivie de l'épuration finale du chlorure d'hydrogène du gaz d'échappement avec une solution de soude caustique afin de diminuer les émissions de HCl à un niveau <10 mg HCl/Nm^3 dans le gaz d'échappement - voir les paragraphes 5.3.1.2.1, 5.4.1, 5.4.1.1, 5.4.1.2, 5.4.1.3, 5.4.1.4 et 5.4.1.5.

3. Traitement du courant résiduaire de solution d'hypochlorite de sodium, soit par réaction avec du peroxyde d'hydrogène, soit pas transformation catalytique hétérogène, afin de réduire la teneur en hypochlorite de sodium dans l'effluent final à un niveau maximum <10 g de NaOCl par m^3 d'effluent liquide (eau résiduaire traitée) déversé dans un cours d'eau local - voir paragraphes 5.3.1.2.2 et 5.4.1.5.

4. Application de techniques d'élimination de la poussière, y compris filtres en tissu, afin de réduire la teneur en matière particulaire libérée dans l'air dans la plage <20 à 50 mg de silice par m^3 d'air - voir les paragraphes 5.3.1.2.1 et 5.4.3.

   Il faut également noter que la poussière de silice pyrogénée est caractérisée par des particules submicroniques et est donc plus difficile à récupérer du courant gazeux - se référer au paragraphe 5.4.3.

5. La consommation nette type en vapeur et en électricité est comprise entre 15 et 18 GJ par tonne de silice pyrogénée synthétique amorphe produite à la capacité totale de l'usine de production, y compris l'absorption d'acide chlorhydrique, mais en excluant tout équipement de commodités, le traitement de l'eau résiduaire et du gaz résiduaire, en supposant l'utilisation de tétrachlorosilane et d'hydrogène en tant que matières premières - voir paragraphes 5.3.1.1.2, 5.3.1.3.1 et 5.4.1.4.

5.5.2 Silice précipitée synthétique amorphe et gel de silice

1. Conception et fonctionnement optimisés de la séparation liquide/solide de la silice précipitée et du gel de silice, des systèmes de séchage et de recueillement de la poussière, afin d'obtenir les propriétés voulues, d'économiser de l'énergie et de réduire les émissions de poussière - voir paragraphes 5.2.2.2.4, 5.2.2.3.3, 5.2.2.4.2, 5.3.2.1.2, 5.3.2.2.1, 5.4.2.2 et 5.4.3.

2. Application de techniques d'élimination de la poussière, y compris filtres en tissu, afin de réduire la teneur en matière particulaire libérée dans l'air dans la plage <10 à 20 mg de silice par m^3 d'air. Pour certaines qualités de produits, des valeurs pouvant atteindre 40 mg/m^3 sont prévues - voir les paragraphes 5.3.2.2.1, 5.4.2.2 et 5.4.3.

3. La consommation nette type en vapeur, électricité et gaz naturel est comprise entre 15 et 24 GJ par tonne de silice précipitée synthétique amorphe ou gel de silice produit à la capacité totale de l'usine de production, en excluant tout équipement de commodités, le traitement de l'eau résiduaire et du gaz résiduaire, en supposant l'utilisation d'une solution aqueuse de silicate de sodium (verre soluble) et d'un acide minéral en tant que matières premières - voir paragraphes 5.2.2.4.2, 5.3.2.1.2 et 5.4.2.2.

6 PHOSPHATES INORGANIQUES

6.1 INTRODUCTION

Les principales applications des phosphates inorganiques (en volume) se trouvent dans :

- les engrais,
- les aliments pour animaux : les phosphates de calcium, en particulier le phosphate dicalcique (PDC), et d'autres phosphates,
- les détergents, en particulier le tripolyphosphate de sodium (STPP),
- l'alimentation humaine ou les ingrédients pharmaceutiques : en particulier le tripolyphosphate de sodium (STPP), d'autres phosphates de sodium et d'autres phosphates non Na, basés sur des cations différents.

L'application des phosphates inorganiques en tant qu'engrais est traitée dans le document de référence BREF sur les Produits Chimiques Inorganiques en Grands Volumes - Ammoniac, Acides et Engrais (PCIGV - AAE), tandis que le présent document recouvre la production des trois derniers groupes de phosphates inorganiques, dans l'ordre suivant :

- les phosphates utilisés dans la détergence dans la Section 6.2,
- les phosphates utilisés dans l'alimentation dans la Section 6.3, et
- les phosphates utilisés dans l'alimentation animale dans la Section 6.4.

Les phosphates utilisés dans l'alimentation sont traités brièvement dans la Section 6.3, mais en réalité la production de phosphates pour l'alimentation, qui sont produits soit à partir d'acide phosphorique purifié soit à partir d'acide phosphorique pur par voie thermique, n'est traitée que séparément dans le présent document dans une moindre mesure.

Le STPP est non seulement le principal phosphate inorganique utilisé dans la détergence, mais également le phosphate inorganique utilisé dans l'alimentation de volume le plus important produit en Europe. Le procédé de production du STPP utilisé dans l'alimentation est similaire à celui du STTP utilisé dans la détergence par la voie à partir d'acide purifié, et c'est pour cette raison qu'il est traité dans la Section 6.2.

En termes généraux, on peut observer que tous les phosphates inorganiques sont essentiellement dérivés de phosphate de calcium minéral, $Ca_5(PO_4)_3F$.

On peut schématiquement observer que le procédé à partir de phosphate de calcium minéral jusqu'au produit final implique quatre étapes majeures :

- la dissolution du phosphate à partir du minéral pour donner l'acide phosphorique,
- la purification de l'acide phosphorique jusqu'à un degré de pureté variable,
- la neutralisation de l'acide phosphorique par réaction avec des ions sodium, calcium, ammonium et/ou d'autres ions pour produire le phosphate inorganique requis,
- la déshydratation, le séchage ou la calcination plus un finissage facultatif pour donner un produit dans la forme requise (par exemple, une poudre sèche).

Il est possible d'exécuter ces étapes dans un même lieu, mais très couramment, les produits intermédiaires sont utilisés en tant que matériaux de départ pour les étapes en aval. C'est pour cette raison que, lorsqu'on compare plusieurs voies de production pour fabriquer un produit de phosphate inorganique donné, il est important de prendre en

considération les différentes stratégies, les limites du procédé et les points de départ de la production.

Il convient de souligner que tous les sites de production de phosphates européens fabriquent une gamme de différents produits de phosphates inorganiques (par exemple, différents phosphates de sodium incluant le STPP, différents phosphates de calcium, et d'autres phosphates), recouvrant parfois une gamme de produits pour un type d'application (industriel, détergent, alimentation animale, alimentation humaine), et recouvrant parfois plusieurs applications pour les phosphates inorganiques qui sont des produits chimiquement similaires.

Les relations entre les différents secteurs de l'industrie des phosphates inorganiques sont illustrées sur la figure 6.1 ci-dessous, tandis que les étapes-clés sont décrites dans les paragraphes suivants.

Figure 6.1 : Relations entre les différents secteurs de l'industrie des phosphates inorganiques [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Phosphate de calcium minéral, phosphate osseux ou phosphates recyclés
Phosphates pour l'alimentation
HCl
Solution de phosphate monocalcique
Sources de PDC, Ca, Mg, NH_2, Na
Source de Na (telle que la chaux)
Acide phosphorique purifié
Filtration et séchage
Mélange et séchage
PDC utilisé dans l'alimentation
Autres phosphates utilisés dans l'alimentation

Acide phosphorique (impur) utilisé dans les produits de marchandise
Engrais NPK
Acides et engrais
Désulfatation, neutralisation et purification par précipitation
Par addition de NaOH / Na_2CO_3
Impuretés
Concentration
Solution d'orthophosphate acide de sodium
Séchage / calcination / broyage
STPP utilisé dans la détergence
STPP utilisé dans la détergence

Impuretés
Désulfatation et concentration
Purification par extraction et concentration
Acide phosphorique pur
Acide phosphorique thermique
Neutralisation par addition de NaOH / Na_2CO_3
STPP utilisé dans l'alimentation et autres phosphates utilisés dans l'alimentation

Phosphore élémentaire
Autres utilisations
Impuretés
Autres utilisations

Autres phosphates de qualité technique et de sodium
Note : * pour les phosphates autres que de Na, remplacer le Na par le cation approprié dans l'agent neutralisant ; les voies sont très identiques.

Bien que de puissants acides minéraux, tels que l'acide sulfurique, chlorhydrique et nitrique puissent être utilisés pour la dissolution du phosphate à partir du phosphate de calcium minéral, celui qui est de loin le plus couramment utilisé est l'acide sulfurique. L'acide phosphorique non purifié (utilisé dans les produits de marchandise), habituellement désigné par « vert », est un produit de marchandise commercial utilisé par de nombreux producteurs comme point de départ pour d'autres procédés de traitement.

Invariablement, le flux d'acide phosphorique résultant contient des impuretés ayant pour origine le minéral, incluant un certain nombre de métaux et du fluorure. Pour la plupart des applications, il est nécessaire d'éliminer ces impuretés à partir de l'acide afin d'obtenir un certain niveau de pureté du produit. Le niveau de pureté requis est déterminé pour une grande part par l'utilisation finale du produit acide phosphorique.

Dans quelques cas, la purification se déroule dans une installation spécialisée en employant l'extraction au solvant, qui conduit à la production d'un acide phosphorique de haute qualité (non traitée dans le présent document, voir le document « Complément d'informations transmis durant l'échange d'informations sur l'industrie PCIGV - S », accessible sur le site Web EIPPCB). Éventuellement, il est possible d'appliquer des techniques supplémentaires (pour l'élimination de l'arsenic, du sulfate ou du fluorure).

En fonction du degré de pureté requis du produit final, celui-ci peut constituer un stock d'alimentation pour la production des phosphates utilisés dans la détergence, dans l'alimentation animale ou dans l'alimentation humaine.

En conséquence, la purification de l'acide phosphorique « vert » peut s'avérer très superficielle (par exemple, un prétraitement de l'acide « vert », virtuellement par désulfatation uniquement) ou profonde (concentration, désulfatation, élimination du fluorure et de l'arsenic, et la purification de l'acide « vert » par extraction au solvant dans un certain nombre d'étapes, pas nécessairement dans cet ordre).

Dans d'autres cas (par exemple dans quelques-uns des sites produisant des phosphates utilisés dans la détergence), la purification (en commençant à partir d'acide phosphorique « vert » non purifié, de type produits de marchandise commerciaux) se déroule dans le même procédé que la production d'un phosphate inorganique donné.

Les acides phosphoriques de divers degrés de pureté sont disponibles sous forme de produits de marchandise commerciaux mondiaux ou, dans quelques cas, peuvent être produits dans le même site dans lequel à la fois les installations de purification de l'acide et les usines de production de phosphates inorganiques sont situées. Les opérateurs achèteront l'acide purifié du degré de pureté requis pour la gamme des phosphates inorganiques qu'ils fabriquent, ou bien ils purifieront l'acide phosphorique sur site jusqu'au degré de pureté requis dans des opérations en aval. En fonction de la pureté de l'acide utilisée, quelques sites peuvent fabriquer des acides inorganiques pour différentes applications (détergence, alimentation animale, alimentation).

Il est également possible d'obtenir un acide phosphorique de haute pureté par la voie thermique. Le phosphore blanc, dérivé par réduction thermique à partir de phosphate de calcium minéral ou d'autres sources de phosphate, est brûlé dans l'air, opération suivie par l'absorption de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) dans l'eau (voir le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE).

En règle générale, cette voie de procédé est rarement utilisée en Europe Occidentale pour la production de STPP utilisé dans la détergence ou pour la production de phosphates inorganiques dans l'alimentation animale, étant donné que l'acide phosphorique produit à partir du phosphore élémentaire est de haute qualité qui n'est pas nécessaire pour les applications de détergence ou d'alimentation animale.

Quelques produits de phosphates inorganiques offrent une gamme d'utilisations qui requièrent différents niveaux de pureté : par exemple le STPP, qui est utilisé dans les détergents et dans les produits de nettoyage, mais également en tant qu'alimentation humaine et ingrédient pharmaceutique qui requiert des niveaux de pureté plus élevés.

Dans quelques cas, la même installation peut être utilisée pour fabriquer un produit de phosphate inorganique à diverses fins ; différents niveaux de qualité étant obtenus en utilisant des stocks d'alimentation de différentes qualités (acide phosphorique ou phosphate de calcium minéral de différents niveaux ou de différentes puretés) et/ou par des étapes de purification supplémentaires appliquées éventuellement au sein du procédé de production.

L'acide phosphorique purifié est également utilisé comme base pour la fabrication d'une grande variété d'autres produits contenant du phosphore [87, Ullmann, 2001]. Les exemples des domaines dans lesquels les produits de qualité technique contenant du phosphore sont utilisés sont illustrés dans le tableau 6.1.

Nettoyage industriel	Lavage de voitures, locaux d'alimentation, autre nettoyage
Produits de toilette	Dentifrice, autres produits de nettoyage
Produits pharmaceutiques	Intermédiaires ; suppléments et tampons
Industries des eaux et des eaux usées	
Industrie des métaux	Nettoyage de surface, traitements, agents anticorrosion ; extraction et affinage
Production, lavage des textiles	
Fabrication de peintures	
Ignifugeants	
Pétrolerie	Additifs lubrifiants
Céramiques, argile	Céramique, argile
Industrie papetière	

Tableau 6.1 : Exemples de produits de qualité technique contenant du phosphore [92, EU DG Environnement, 2002].

6.2 Phosphates utilisés dans la détergence

6.2.1 Informations générales

Les phosphates de sodium sont une famille de sels préparée à partir d'acide phosphorique et d'hydroxyde de sodium ou de carbonate de sodium. En fonction du rapport molaire Na_2O/P_2O_5 et des conditions du procédé, des substances ayant une acidité variable et un poids moléculaire variable sont obtenues. Celles-ci sont principalement appliquées en tant qu'agents dispersants (alimentation, forage, boues, ciment, pulpe et papier) ou en tant qu'agents séquestrants (système d'eau de refroidissement, détergents).

Les informations fournies dans la Section 6.2.1.1 traitent essentiellement de la production de tripolyphosphate de sodium (STPP), qui est utilisé pour les poudres détergentes pour le

linge, pour les poudres pour lave-vaisselle automatique et pour les détergents industriels [6, CEFIC, 2002].

Les détergents sont des substances ou des préparations contenant, entre autres, du savon et/ou d'autres tensioactifs destinés aux procédés de lessive ou de lave-vaisselle à base d'eau. Les produits détergents peuvent se présenter dans une forme quelconque (liquide, poudre, pâte, barre, gâteau, pièce moulée, façonnée, etc.) et être utilisés pour les besoins de ménage, dans des applications institutionnelles ou industrielles. La fonction des détergents consiste à laver et/ou nettoyer le linge, les tissus, les plats ou les ustensiles de cuisine, ainsi que les surfaces dures.

Un détergent est une combinaison de divers ingrédients pour une fonction spécifique, selon l'objectif à atteindre, le matériau à nettoyer, les propriétés de l'eau, et ainsi de suite. Il se peut également qu'une formulation de détergent diffère d'une région à l'autre en fonction des habitudes de lavage de la population [92, EU DG Environnement, 2002].

Au niveau mondial, le STPP est utilisé en tant que constituant des détergents plus que les zéolites : 4,7 millions de tonnes comparées à 1 million de tonnes ou un peu plus. Les zéolites sont utilisées aux États-Unis d'Amérique, au Canada, au Japon, en Suisse et dans de nombreux pays de l'Union Européenne des 15 États membres, tandis que le STPP est essentiellement utilisé dans les détergents pour le linge principalement dans le reste du monde. Les zéolites ne peuvent pas être utilisés dans les détergents pour les lave-vaisselles.

La nouvelle réglementation sur les détergents de l'Union européenne (Réglementation CE N° 648/2004), publiée le 8 avril 2004 (OJ L 104, 8,4 , 2004, page 1), entre autres dans son Article 16 sollicite la Commission pour évaluer à la date du 8 avril 2007, soumettre un rapport et, lorsque cela sera justifié, présenter une proposition de législation sur l'utilisation des phosphates dans l'optique de leur élimination progressive ou restriction à des applications spécifiques [97, Le Conseil de l'UE, 2004].

Comme illustré dans le tableau 6.2, le STPP utilisé dans la détergence est actuellement fabriqué dans six lieux en Europe Occidentale.

Lieu	**Pays**	**Capacité maximale de STPP utilisé dans la détergence (kt par an)**
UL20 (Usine 1)	Espagne	150
UL20 (Usine 2)		150
Engis	Belgique	130
Vlissingen	Pays-bas	165
Ladenburg Budenheim	Allemagne	30 30
Six lieux	**Quatre États membres**	**655**
Note : ce tableau n'inclue pas les capacités pour la production de STPP utilisé dans l'alimentation		

Tableau 6.2 : Données CEFIC sur les capacités de fabrication de STPP en Europe Occidentale (2004) [92, EU DG Environnement, 2002] [85, EIPPCB, 2004-2005]

Comme le tripolyphosphate de sodium, STPP, $Na_5P_3O_{10}$, est le principal phosphate inorganique présent dans les détergents, le reste de la présente section traite de la production de STPP utilisé dans la détergence.

6.2.1.1 Production de phosphates utilisés dans la détergence (STPP)

Pour la production de STPP, il est crucial d'avoir une faible quantité d'impuretés présente dans les matériaux de départ. La soude caustique et le carbonate de sodium sont normalement purs, mais la forme la plus abondamment disponible d'acide phosphorique, l'acide dit vert, est contaminée dans une mesure considérable par du fluorure et de métaux tels que le magnésium, le fer et l'aluminium. Elle contient également un excès d'acide sulfurique provenant de la phase de production. L'acide vert est produit à partir de phosphate de calcium minéral par attaque d'acide sulfurique (voir le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE). Les impuretés dans l'acide vert ont besoin d'être éliminées avant que le STPP ne soit produit. Il existe deux manières de procéder, qui donnent naissance à deux voies de production distinctes jusqu'à la solution d'orthophosphate des stocks d'alimentation pour le procédé STPP adéquat.

Ces deux voies sont :

1. la production de stock d'alimentation de STPP en commençant directement à partir de l'acide vert non purifié.
2. la production de stock d'alimentation de STPP à partir d'acide phosphorique purifié par extraction au solvant ou à partir d'acide phosphorique thermique, qui sont tous deux des produits de marchandise commerciaux mondiaux [85, EIPPCB, 2004-2005].

L'acide phosphorique thermique, produit à partir de phosphore élémentaire (obtenu directement à partir de phosphate de calcium minéral par le procédé de réduction thermique), peut également être utilisé comme stock d'alimentation pour la production de STPP qui n'est pas utilisé dans la détergence. Étant donné qu'il offre une haute pureté, il est uniquement utilisé pour quelques applications d'alimentation (STPP utilisé dans l'alimentation) ou pour quelques applications techniques spéciales.

6.2.1.1.1 Production de stock d'alimentation de STPP à partir d'acide vert non purifié

Dans ce procédé, l'acide vert est traité afin d'éliminer l'acide sulfurique, et ensuite neutralisé avec de la soude caustique ou du carbonate de sodium, ce qui provoque la précipitation des impuretés persistantes. Celles-ci sont filtrées en un gâteau de filtration. Dans cette voie de procédé, la première étape de production de STPP garantit également la purification de l'acide dans la même réaction. Le filtrat est ensuite concentré, donnant une solution d'orthophosphate considérablement purifiée comparable à celle obtenue par le procédé (2), mais la purification, telle qu'elle est effectuée actuellement, n'est pas suffisante pour produire des phosphates de qualité alimentation sans d'autres étapes. C'est pour cette raison que cette voie de procédé a actuellement pour résultat le STPP de qualité technique pour une utilisation dans les détergents.

6.2.1.1.2 Production de stock d'alimentation de STPP à partir d'acide phosphorique purifié

La présente section concerne la production de stock d'alimentation de STPP à partir d'acide phosphorique vert, qui a été purifié par extraction au solvant et concentré. Cette purification et cette concentration se déroulent dans une installation spécialisée, sur le même site que la production de STPP ou ailleurs (par exemple, dans le pays d'extraction du phosphate de calcium minéral). Une technique alternative pour obtenir l'acide phosphorique très pur, parmi les autres applications également utilisées pour la production de STPP pour l'alimentation, est la combustion du phosphore élémentaire. La voie de procédé jusqu'à un acide phosphorique très pur est traitée dans le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE (voir également la Section 6.3). Pour les deux types d'acides,

une étape de mélange simple avec de la soude caustique ou du carbonate de sodium garantit la neutralisation voulue, donnant une solution d'orthophosphate acide de sodium concentrée utilisée dans la seconde étape de la production de STPP. La voie de procédé basée sur l'acide phosphorique purifié (en fonction du degré de purification obtenu) a pour résultat un STPP adapté pour une utilisation à la fois dans l'alimentation et/ou dans les détergents.

6.2.1.2 Comparaison des deux voies de procédé pour produire le STPP

Les deux voies de procédé mentionnées ci-dessus pour la production de STPP utilisent différentes matières premières (acide phosphorique vert ou purifié) et ont pour résultat différents niveaux de STPP, et ne peuvent pas de ce fait être comparées en termes des émissions globales, de la consommation énergétique, etc. Une consommation énergétique sur site, des émissions, et des flux de déchets inférieurs pour la voie à l'acide purifié, sont pour une grande part la conséquence du fait que les émissions pertinentes se produisent en amont dans l'étape de purification d'acide.

Le STPP résultant de la voie (2), utilisant l'acide phosphorique complètement purifié comme matière première, est de qualité alimentation et correspond aux conditions requises de pureté pour une utilisation comme additif dans les produits alimentaires pour les êtres humains et les animaux, toutefois, il peut également être utilisé dans des applications de détergence.

Le STPP résultant de la voie (1) telle qu'elle est appliquée aujourd'hui, est de qualité non alimentation et est utilisé pour des applications de détergence. La voie (2) offre donc actuellement l'avantage de la souplesse commerciale pour l'exploitation en usine / les applications de produit, tandis que la voie (1) offre l'avantage de ne pas purifier le produit plus rigoureusement que cela est nécessaire pour les applications de détergence. Il est également possible d'utiliser la voie (2) avec un procédé de purification moins complète afin de produire un STPP utilisé dans la détergence uniquement (pureté non alimentaire), et il se peut que des procédés soient développés à l'avenir pour obtenir un STPP de pureté pour l'alimentation par la voie (1).

L'acide phosphorique purifié est un produit de marchandise du marché mondial, dont une grande partie est utilisée pour des produits autres que le STPP (les phosphates de qualité technique tels que les ignifugeants, les aliments pour animaux, les phosphates pour l'alimentation autres que le STPP, voir également les Sections 6.3 et 6.4).

Comme décrit ci-dessus, l'acide phosphorique purifié peut être fabriqué soit à partir d'acide vert (en utilisant l'extraction au solvant ou d'autres procédés de purification) soit à partir de phosphore élémentaire (produit directement à partir de phosphate de calcium minéral par le procédé de réduction thermique). Pour des raisons économiques et environnementales, la voie du phosphore élémentaire à haute entrée énergétique, à coût comparativement élevé, est principalement réservée à la fabrication de produits chimiques P industriels autre que l'acide phosphorique. Le phosphore élémentaire est également converti en acide phosphorique de haute pureté qui peut être utilisé pour la fabrication de phosphates utilisés dans l'alimentation et d'autres phosphates de haute pureté. Puisque l'acide phosphorique pur est un produit de marchandise commercial en lui-même, sa production est incluse dans le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE. Une comparaison des émissions globales, de la production de déchets et de l'utilisation d'énergie pour les deux voies de procédé mentionnées ci-dessus jusqu'au STPP devrait nécessairement inclure le procédé de purification d'acide, et prendre le matériau de départ commun acide vert à titre de point de référence pour une telle évaluation.

C'est pour cette raison que la présente section, relative à la production de STPP, traite à la fois :

(1) de la production de STPP utilisé dans la détergence directement à partir d'acide vert, et
(2) de la production de STPP utilisé dans la détergence et pour l'alimentation, utilisant l'acide phosphorique purifié comme matière première (voir également la Section 6.3).

Une telle définition des limites pour le procédé de production de STPP correspond aux réalités commerciales et techniques de l'industrie et de la structure d'usine, recouvrant ces opérations d'usine qui sont réservées exclusivement à la production de STPP [93, CEFIC-CEEP, 2004].

Pour le schéma des limites du procédé de production de STPP, voir la figure 6.1 ci-dessus.

6.2.2 Procédés et techniques appliqués

6.2.2.1 Description générale du procédé de production de STPP

Les phosphates, (et plus précisément les orthophosphates de définition discutés dans le présent document, qui sont les sels de l'acide orthophosphorique H_3PO_4, voir l'Annexe 1, Classe de base des composés inorganiques), sont des composés de phosphore contenant l'anion PO_4^{3-} dans lequel chaque atome de phosphore est entouré par quatre atomes d'oxygène situés au niveau des sommets d'un tétraèdre.

La base des orthophosphates est la simple unité monomère PO_4^{3-} du tétraèdre. Ce groupe de composé inclut le phosphate monosodique (PMS, NaH_2PO_4), le phosphate disodique (PDS, Na_2HPO_4) et le phosphate trisodique (PTS, Na_3PO_4 ¼ NaOH 12 H_2O). Ces sels de sodium sont obtenus par neutralisation d'acide phosphorique purifié (c'est-à-dire, l'acide orthophosphorique) en ajustant le carbonate de sodium ou l'hydroxyde de sodium, dans des proportions moléculaires adéquates.

Si les orthophosphates PMS ou PDS sont chauffés, les unités d'orthophosphate PO_4^{3-} sont condensées, formant des chaînes courtes ou longues avec des liaisons P-O-P. Chaque tétraèdre PO_4^{3-} partage désormais des atomes d'oxygène avec ses voisins. À partir du PDS, un maximum de deux unités peut être produit (pyrophosphate, P_2O_7), tandis que le PMS peut donner de très longues chaînes. En utilisant l'un des deux, ou un mélange des deux, il est possible d'obtenir une longueur de chaîne voulue quelconque. Le tripolyphosphate de sodium, (STPP, $Na_5P_3O_{10}$) est le plus important de ces phosphates condensés. Dans le STPP, trois unités PO_4^{3-} sont reliées ensemble.

Pour produire le STPP, une solution d'orthophosphate avec un mélange de PMS et PDS est nécessaire, avec un rapport molaire Na/P de 5/3. Celui-ci correspond à un rapport PMS/PDS de 1/2. Cette solution est ensuite chauffée pour produire le sel de tripolyphosphate, soit directement dans une tour de pulvérisation soit par une étape intermédiaire de séchage des orthophosphates. Un procédé STPP quelconque comporte ces deux étapes : préparation de la solution, et ensuite calcination des orthophosphates pour former le STPP.

Le tripolyphosphate de sodium (STPP) est utilisé en tant que constituant dans les poudres détergentes, agissant comme un agent séquestrant pour piéger le calcium et le magnésium dans le lot de lavage provenant de la dureté et de la saleté de l'eau, permettant ainsi aux tensioactifs détergents de fonctionner, voir également le document [92, EU DG Environnement].

Dans le but de produire le STPP, l'acide phosphorique et une source d'oxyde de sodium, habituellement de la soude caustique (NaOH) ou du carbonate de sodium (Na_2CO_3), sont nécessaires.

L'acide phosphorique le plus rapidement disponible de qualité adéquate est l'acide vert, l'un des produits chimiques les plus abondamment disponibles. Celui-ci est produit à partir de phosphate de calcium minéral par attaque de celui-ci avec de l'acide sulfurique (voir le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE). L'acide résultant contient la plupart des impuretés provenant du minéral, dont les plus remarquables sont le fluorure, le magnésium, le fer et l'aluminium. De même, une partie de l'acide sulfurique nécessaire pour sa production est toujours contenue dans l'acide.

Tandis que ces impuretés permettent la production d'engrais à partir d'acide vert (l'application de loin la plus importante de l'acide vert) sans son autre traitement, il est nécessaire de les éliminer considérablement dans le but de produire un STPP utilisé dans la détergence. Pour le STPP de qualité alimentation, les conditions requises pour la pureté sont encore plus rigoureuses [84, A. Davister, 1981].

L'acide vert, initialement produit à partir de phosphate de calcium minéral, contient environ 25 à 30 % de P_2O_5. Avant d'être transporté et vendu sur le marché mondial, il est habituellement concentré jusqu'à environ 52 à 54 % de P_2O_5, c'est-à-dire « l'Acide utilisé dans les produits de marchandise » (MGA).

Une technique permettant d'obtenir la pureté d'acide requise consiste à nettoyer l'acide vert dans un procédé d'extraction. Dans un tel procédé, l'acide vert est mis en contact avec un solvant dans une série d'étapes. L'acide est mélangé avec le solvant et est ensuite réextrait à partir du mélange de solvant-acide dans de l'eau. La plupart des impuretés persistent dans la vapeur dite de raffinat, qui retient également une partie de l'acide.

Puisque ce procédé requiert l'addition d'eau, il est nécessaire de concentrer la vapeur du produit nettoyé. L'acide phosphorique purifié résultant est vendu pour de nombreuses applications. En fonction du type de procédé de purification utilisé et du niveau de purification, l'acide est désormais approprié soit pour la production de STPP utilisé dans la détergence, soit pour la production de STPP utilisé aussi bien pour l'alimentation que dans la détergence (voir la figure 6.1).

Une autre voie aboutissant au STPP prend l'acide vert comme stock d'alimentation. Le procédé tire profit d'un effet secondaire, puisque l'acide phosphorique a besoin d'être neutralisé avec du carbonate de sodium ou de la soude caustique dans tous les cas. Lorsque ceci est effectué, l'augmentation résultante de la valeur de pH de la solution provoque la précipitation de nombreuses impuretés. Celles-ci sont filtrées, donnant une solution d'orthophosphate considérablement purifiée. Puisque le procédé de précipitation requiert l'addition d'eau pour la dilution et pour le lavage du gâteau de filtration, la solution a besoin d'être concentrée avant qu'elle ne soit introduite dans l'étape de calcination de STPP. La qualité du STPP dérivé de cette voie n'est pas suffisante pour l'application dans les denrées alimentaires sans d'autres étapes de procédé, et c'est pour cette raison que ce STPP est uniquement utilisé dans la détergence.

Pour cette voie, dans laquelle l'acide vert non purifié est utilisé comme stock d'alimentation, on peut utiliser soit l'acide vert concentré (MGA), si l'acide est acheté ou transporté depuis l'extérieur du site de production de STPP, soit l'acide vert non concentré dérivé directement du phosphate de calcium minéral, si le procédé d'acide phosphorique est utilisé au site dans le cadre d'un complexe chimique intégré. En fonction de la voie de procédé utilisée, la consommation énergétique du procédé STPP pourra varier considérablement selon la concentration de l'acide vert matière première.

Pour les deux procédés, le sulfate contenu dans l'acide vert n'est pas suffisamment éliminé par les voies de nettoyage. C'est pour cette raison que les deux voies comprennent habituellement une étape séparée d'élimination du sulfate avant l'opération de nettoyage. Bien que les deux voies puissent différer un peu selon la technologie appliquée, elles comportent les mêmes étapes clés, c'est-à-dire l'élimination du sulfate, l'élimination des autres impuretés et la concentration.

Comme indiqué dans la section 6.2.1.1 ci-dessus, la purification de l'acide par extraction donne un produit commercial acide phosphorique concentré pur, qui présente également une large gamme d'applications autres que le STPP uniquement. C'est pour cette raison que cette voie est exclue du présent document. La voie de précipitation est, en revanche, exclusivement réservée à la production de STPP et, c'est pour cette raison qu'elle est incluse dans le présent document (voir la figure 6.1 sur laquelle les limites du procédé de production de STPP sont indiquées par les lignes pointillées).

La figure 6.2 illustre les étapes du procédé appliquées dans la production de STPP. Celles-ci sont relatives aux voies de procédé présentées sur la figure 6.1.

Neutralisation of concentrated pure phosphoric acide :	Neutralisation de l'acide phosphorique pur concentré
Concentrated sodium hydrogen orthophosphate solution :	Solution d'orthophosphate acide de sodium concentrée
Fine tuning of Na/P ratio in orthophosphate solution :	Réglage minutieux du rapport Na/P dans la solution d'orthophosphate
Spray drying and reaction tower :	Séchage par pulvérisation et tour de réaction
Spray dryer :	Séchoir par pulvérisation
Calciner :	Four de calcination
Off gas to cyclone :	Effluent gazeux vers le cyclone
Fines to production unit or cooling :	Fines vers l'usine de production ou le refroidissement
Cooling :	Refroidissement
Lumps screening :	Tamisage des grumeaux
Hydrating :	Hydratation
Milling :	Broyage
Additional screening and sieving (optional)	Criblage et tamisage supplémentaires (facultatifs)
Transport, storage, packaging :	Transport, stockage, emballage
Bag filter (dust) :	Filtre à manches (poussière)
Sodium orthophosphate solution from MGA route :	Solution d'orthophosphate de sodium par la voie MGA
(Vaccum) concentration using steam as the energy source :	Concentration (sous vide) utilisant la vapeur comme source d'énergie
Concentration against off gas :	Concentration par rapport à l'effluent gazeux
Clean gases to stack :	Gaz propres vers la cheminée
Off gas scrubber :	Epurateur d'effluents gazeux
Effluent :	Effluent

Figure 6.2 : Voies de procédé et étapes du procédé appliquées dans la production de STPP [93, CEFIC-CEEP, 2004]

L'application d'un épurateur d'effluents gazeux, un cyclone d'effluents gazeux, et d'un filtre à manches dans ce procédé n'est pas universelle.

6.2.2.2 Voie de procédé : de l'acide vert jusqu'à la solution d'orthophosphate de sodium

6.2.2.2.1 PRÉTRAITEMENT DE L'ACIDE VERT

L'objectif de l'étape de prétraitement ou de purification consiste fondamentalement à éliminer les impuretés liées à l'acide sulfurique générées durant la fabrication d'acide phosphorique. Celle-ci est effectuée par addition de chaux, de phosphate de calcium minéral ou de phosphates de calcium recyclés. Le principal précipité est le sulfate de calcium (gypse) ainsi que des quantités mineures de précipités d'autres métaux dans la forme de composés fluorés complexes. Il est possible d'éliminer la matière organique simultanément par addition de charbon actif. La principale réaction dans cette étape est la suivante :

$$3\ H_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow 3\ CaSO_4 + 2\ H_3PO_4$$

Le précipité est séparé par des opérations de sédimentation et de filtration. Le produit résultant est un acide vert appauvri en sulfate qui est ensuite traité dans l'étape de neutralisation (purification secondaire et principale).

6.2.2.2.2 Neutralisation de l'acide vert prétraité

Le schéma du procédé de neutralisation et de purification de l'acide vert est présenté sur la figure 6.3. L'application d'un traitement des effluents gazeux dans ce procédé n'est pas universelle.

'Green' H_3PO_4:	H_3PO_4 « vert »
Desulphation:	Désulfatation
'CaO':	« CaO »
Gypsum:	Gypse
Neutralisation:	Neutralisation
$NaOH/Na_2CO_3$:	$NaOH/Na_2CO_3$
Neutralisation precipitate:	Précipité de neutralisation
Concentration :	Concentration
Sodium phosphate solution :	Solution de phosphate de sodium
Gypsum :	Gypse
Gas treatment :	Traitement des gaz
Stack :	Cheminée

Figure 6.3 : Schéma du procédé : neutralisation et purification de l'acide vert [93, CEFIC-CEEP, 2004].

L'étape de neutralisation implique l'addition d'hydroxyde ou de carbonate de sodium à l'acide vert prétraité, dans le but d'obtenir un rapport molaire Na/P d'environ 5/3, c'est-à-dire la proportion finale de ces éléments dans le STPP. Le choix du type des alcalis à ajouter dépend de la disponibilité sur le marché. Lorsque l'hydroxyde de sodium est utilisé, il se présente avec une teneur en eau de 50 %, conduisant à une consommation énergétique plus élevée durant l'étape de concentration.

La neutralisation/précipitation est effectuée en plusieurs étapes aussi bien pour améliorer le rendement de P_2O_5 que pour éliminer les impuretés. La configuration exacte du procédé utilisée dépend de la nature et de la quantité des impuretés dans l'acide vert. La quantité de

gâteau de filtration précipitée dépend également de celles-ci. La plupart des impuretés ont pour origine le phosphate de calcium minéral utilisé pour produire l'acide vert, lequel varie considérablement en composition d'une source à l'autre.

L'acide phosphorique est converti en une solution d'orthophosphate avec un rapport molaire Na/P adéquat, qui augmente depuis la première étape jusqu'à la seconde. Dans ces deux étapes de neutralisation, certains précipités sont formés et ensuite éliminés par les opérations de filtration correspondantes qui sont habituellement effectuées avec de filtres rotatifs ou des filtres-presses. Un traitement supplémentaire du gâteau de filtration peut avoir lieu.

Les gâteaux de filtration qui sont finalement obtenus, avec habituellement moins de 20 % de P_2O_5 et une teneur en fluor variable, sont constitués par des phosphates métalliques insolubles et des composés fluorés métalliques complexes, qui entraînent une élimination importante des impuretés provenant de la matière première initiale. Il est possible de déplacer ce résidu dans des bassins de décantation conjointement au gypse obtenu lors de l'étape de purification, ou il est possible de l'utiliser ailleurs. Le filtrat résultant, c'est-à-dire la solution d'orthophosphate de sodium, est passé pour la clarification. Le produit intermédiaire est un orthophosphate de sodium pur dilué, composé de phosphate monosodique et disodique dans un rapport molaire de 1/2.

6.2.2.2.3 Concentration de la solution d'orthophosphate de sodium

L'étape de concentration entraîne l'élimination de la teneur en eau de l'orthophosphate de sodium pour le convertir en orthophosphate concentré, augmentant la concentration depuis un niveau initial de P_2O_5 d'environ 18,5 % jusqu'à 29 à 31 %. Ceci est nécessaire pour garantir une opération régulière dans l'étape suivante (soit dans un four de calcination, soit une tour de pulvérisation).

Si une vapeur vierge est utilisée dans l'étape de concentration, elle peut être effectuée dans des évaporateurs à simple, double ou triple action, ce dernier mode étant le plus écoénergétique. En variante, il est possible d'utiliser diverses sources de chaleur disponibles localement, telles que les effluents gazeux du four de calcination provenant de la phase de procédé suivante.

6.2.2.3 Voie de procédé : de l'acide purifié jusqu'à la solution d'orthophosphate

6.2.2.3.1 Neutralisation de l'acide purifié

Puisque l'acide utilisé dans cette voie est déjà purifié, cette étape consiste en une réaction simple à base d'acide, notamment la réaction chimique qui est équivalente au procédé décrit dans la Section 6.2.2.2.2, mais aucun gâteau de filtration n'est formé et l'addition d'eau n'est pas requise. L'étape de neutralisation implique l'addition d'oxyde de sodium dans la forme d'hydroxyde ou de carbonate, dans le but d'obtenir un rapport molaire Na/P d'environ 5/3, qui est la proportion finale de ces éléments dans le STPP.

Le choix concernant le type d'oxyde de sodium à ajouter dépend de la disponibilité sur le marché (voir la Section 6.2.2.2.2). La neutralisation est effectuée en discontinu en deux étapes. Dans la première étape, la préneutralisation, une solution de phosphate de sodium ayant un rapport molaire Na/P d'environ 1/6 est produite. Consécutivement, cette solution est transférée dans l'un de deux réacteurs post-neutralisation où son rapport molaire est minutieusement ajusté jusqu'à 1/666. Cette opération est effectuée par plusieurs additions d'hydroxyde de sodium ou d'acide phosphorique. Elle est surveillée en continu par un

analyseur en ligne. Le produit résultant est une solution d'orthophosphate de sodium pur concentrée ayant un rapport molaire du phosphate monosodique au disodique de 1/2.

6.2.2.4 Voie de procédé : de la solution d'orthophosphate jusqu'au STPP

6.2.2.4.1 Calcination

Dans cette étape, la solution d'orthophosphate est séchée pour former des orthophosphates solides. Ceux-ci sont en outre traités pour permettre une polycondensation. Il est possible d'effectuer ces étapes en une seule opération ; d'autres configurations du procédé comportent deux étapes séparées. Habituellement, le procédé est continu.

La réaction chimique du procédé de calcination pour fabriquer le STPP est basée sur une réaction de condensation d'un mélange d'une molécule de PMS et de deux molécules de PDS, qui libère deux molécules d'eau pour former le STPP. Lorsque ce mélange des phosphates est chauffé entre 300 et 500 °C pendant une durée de temps et ensuite lentement refroidi, la totalité du produit sera dans une forme tripolyphosphate.

L'étape de calcination est basée sur la réaction suivante :

$$NaH_2PO_4 + 2\ Na_2HPO_4 \rightarrow Na_5P_3O_{10} + 2\ H_2O$$

Il est possible d'utiliser soit une tour de pulvérisation soit un four rotatif pour effectuer les étapes de séchage et de condensation.

Les configurations d'usine de STPP possibles sont :

- un seul four rotatif, dans lequel une solution d'orthophosphate chaude est pompée à l'intérieur à une extrémité du four. Le long de l'étendue du four, il existe une zone d'évaporation, une zone de séchage et une zone de calcination, la solution s'écoulant simultanément au, ou à contre-courant du flux des gaz chauds entrant dans le four. La solution d'ortho s'évapore lors de son évolution à travers le four, et à environ mi-chemin constitue alors un risque en formant un gâteau de filtration qui peut adhérer à la surface intérieure du four, entraînant des problèmes significatifs. Ce risque est réduit au minimum par le maintien du gradient adéquat de température, ainsi que par la forme géométrique à l'intérieur du four et un ensemble de marteaux qui frappent sur l'extérieur de l'enveloppe, de sorte que le nouveau produit est granulé sur le lit circulant et peut être transporté dans la zone de calcination. Les deux configurations, avec un seul passage et une recirculation des solides, sont connues. Il est possible de prolonger le four avec une cuve de vieillissement, et garantir ainsi que la réaction aboutissant au STPP est complète ;
- une tour de pulvérisation pour le séchage de la solution d'ortho, dans laquelle la solution est atomisée dans des gaz chauds, garantissant le séchage de la solution en une poudre, opération suivie ensuite par la calcination dans un four rotatif dans lequel l'orthophosphate de sodium sec est converti en STPP. Le four est alimenté avec des solides secs qui sont prélevés dans la tour de pulvérisation. Dans ce cas également, il est possible d'inclure une étape de vieillissement après le four ;
- une tour de pulvérisation dans laquelle la solution est séchée et les solides sont polycondensés (calcinés) dans la tour elle-même, exécutant ainsi le procédé essentiellement en une étape dans une tour de pulvérisation uniquement. Un temps de résidence adéquat au fond de la tour à des températures élevées garantit un vieillissement complet jusqu'au STPP.

En fonction de la configuration de l'usine de STPP, on obtient des poudres fines ou grossières, ou un produit granulaire. Les configurations à four rotatif unique peuvent

inclure la circulation des contenus aussi bien par des étapes de broyage que de criblage, si nécessaire. Un gaz naturel est utilisé comme combustible dans la plupart des cas, bien que d'autres gaz combustibles puissent être utilisés lorsqu'ils sont localement disponibles et lorsque leur usage est plus aisé que celui d'un gaz naturel.

En aval de ces étapes du procédé de calcination ou d'atomisation/calcination, des cyclones peuvent éliminer les solides résiduels du flux gazeux, et un système d'épurateur est utilisé pour épurer les gaz de la cheminée qui peuvent contenir des fluorures, des gouttelettes d'orthophosphate, ou de fines particules/aérosols d'orthophosphate et de STPP. L'eau de lavage de ce système d'épurateur peut être utilisée pour la production de la solution d'orthophosphate de sodium purifié.

La chaleur des effluents gazeux peut éventuellement être utilisée pour concentrer la solution d'orthophosphate d'arrivée.

La calcination peut être effectuée à des températures variables, qui déterminent laquelle des deux phases cristallographiques (I ou II) du STPP est formée. Des températures plus élevées donnent naissance à une teneur en phase I plus élevée. Les deux ont leurs propres domaines d'application spécifiques, qui diffèrent principalement par le comportement du STPP durant la mise en bouillie/dissolution dans des applications consécutives.

Il est possible de recycler des éléments du produit hors spécification toujours dans le procédé sous forme de solides ou par la solution.

6.2.2.4.2 Refroidissement et hydratation

Dans toutes ces trois options du procédé, l'étape de vieillissement est suivie par une étape de refroidissement. Celle-ci peut avoir lieu dans un cylindre rotatif à eau refroidie ou dans un dispositif de refroidissement avec un débit d'air. Le produit STPP final existe à une température d'environ 40 à 80 °C.

Il est également possible d'hydrater le STPP par l'addition d'eau déminéralisée durant ou après ces étapes du procédé. L'hydratation permet la conversion d'une partie du produit en phase I ou en phase II en un STPP hexahydraté, ce qui améliore la performance du STPP dans un certain nombre d'applications de détergence (vitesse de dissolution accrue).

6.2.2.4.3 Broyage et criblage

Après refroidissement, et l'étape d'hydratation facultative, il est possible de broyer ou de cribler le produit afin d'obtenir diverses tailles de particules. Le produit STPP broyé et criblé est transporté soit pneumatiquement soit par un transporteur à courroie jusqu'aux silos de stockage et ensuite dans des conteneurs appropriés ou est emballé dans des sacs. Afin d'empêcher la libération de poussières dans l'atmosphère, un système de cyclone et de filtre à manches est utilisé pour retenir toutes les particules et garantir que les conditions requises pour les émissions de poussières sont satisfaites.

6.2.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

Les principaux aspects environnementaux et agents contaminants générés dans le procédé de production de tripolyphosphate de sodium conformément aux voies de procédé analysées ci-dessus, sont illustrés dans les sections suivantes 6.2.3.1, 6.2.3.2 et 6.2.3.3.

6.2.3.1 À partir de l'acide vert jusqu'à la solution d'orthophosphate

Étape	Problème environnemental	Effet
Désulfatation	Consommation	Réactifs : acide phosphorique et oxyde/hydroxyde/phosphate de calcium Réactifs secondaires facultatifs : charbon actif Alimentation électrique : mélangeurs et pompes
	Contamination atmosphérique	Effluents gazeux : vapeurs de fluorure et gouttelette de solution d'orthophosphate
	Déchet liquide	-
	Déchet solide	Gypse (précipité de sulfate de calcium)
	Contamination par le bruit	Non quantifié
Neutralisation et filtration	Consommation	Réactifs : acide vert désulfatisé et carbonate de sodium et/ou soude caustique Réactifs secondaires facultatifs : additifs (agents anti-mousse, charbon actif s'il est utilisé, agents filtrants) Alimentation électrique : mélangeurs et pompes
	Contamination atmosphérique	Gouttelette de solution de phosphate ou particules de poussière
	Déchets liquides	-
	Déchets solides	Gâteaux de filtration ayant une teneur en phosphate insoluble, sachets de papier pour le charbon actif s'il est utilisé, tissu de filtration utilisé, sachets pour d'autres additifs
	Contamination par le bruit	Non quantifié
Concentration	Consommation	Réactifs : orthophosphate de sodium dilué Réactifs secondaires : Énergie : vapeur et alimentation électrique et autre chaleur secondaire disponible localement
	Contamination atmosphérique	
	Déchets liquides	Facultative : eau de refroidissement
	Déchets solides	
	Contamination par le bruit	Non quantifié

Tableau 6.3 : Aspects environnementaux : procédé STTP : à partir de l'acide vert jusqu'à la solution d'orthophosphate [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

6.2.3.2 À partir de l'acide purifié jusqu'à la solution d'orthophosphate

Étape	Problème environnemental	Effet
Neutralisation	Consommation	Réactifs : acide phosphorique purifié et carbonate de sodium et/ou soude caustique Réactifs et additifs secondaires : nitrate de sodium Énergie : - vapeur - alimentation électrique : mélangeurs et pompes
	Contamination atmosphérique	-
	Déchets liquides	-
	Contamination par le bruit	Non quantifié

Tableau 6.4 : Aspects environnementaux : procédé STPP : à partir de l'acide purifié jusqu'à la solution d'orthophosphate [93, CEFIC-CEEP, 2004]

6.2.3.3 À partir de la solution d'orthophosphate jusqu'au STPP

Étape	Problème environnemental	Effet
Calcination (atomisation) vieillissement et refroidissement	Consommation	Réactifs : solution d'orthophosphate de sodium concentrée Réactifs secondaires : oxydants (facultatifs) Énergie : gaz naturel ou combustible et alimentation électrique (four, ventilateurs, pompes)
	Contamination atmosphérique	Particules de STPP, des fluorures, CO_2, NO_X, SO_X
	Déchets liquides	Facultatif : effluent de l'épurateur
	Déchets solides	-
	Contamination par le bruit	Non quantifié en décibels
Broyage et emballage	Consommation	Réactifs : tripolyphosphate de sodium Alimentation électrique : broyeurs, sous vide, et transporteurs à courroie/souffleurs
	Contamination atmosphérique	Particules de poussière
	Déchets liquides	-
	Déchets solides	Filtres à manches utilisés
	Contamination par le bruit	Non quantifié en décibels

Tableau 6.5 : Aspects environnementaux : procédé STPP : à partir de la solution d'orthophosphate jusqu'au STTP sec [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

6.2.3.4 Consommations d'électricité pour le procédé complet : les deux voies

La consommation d'électricité dans le procédé complet basé sur la voie à l'acide vert et la voie à l'acide purifié (à partir de l'acide jusqu'au STTP sec) est indiquée dans le tableau 6.6 ci-dessous.

Voie de procédé	Entrée énergétique	Unités	Plage
Voie à l'acide vert	Électricité	kWh/tonne de STTP sec	160 à 200
Voie à l'acide purifié	Électricité	kWh/tonne de STTP sec	90 à 180

Tableau 6.6 : Consommation d'électricité dans le procédé complet basé sur la voie à l'acide vert et la voie à l'acide purifié (à partir de l'acide jusqu'au STPP sec) [93, CEFIC-CEEP, 2004]

À leur tour, les entrées et les émissions relatives à la production de STPP sont indiquées dans les sections suivantes 6.2.3.5, 6.2.3.6 et 6.2.3.7 ci-dessous, dans lesquelles les données sont en conséquence réparties entre les deux voies de procédé facultatives conduisant à la solution d'orthophosphate, suivies par la partie finale du procédé conduisant depuis la solution d'orthophosphate jusqu'au produit STPP sec.

6.2.3.5 Consommations et émissions : acide vert jusqu'à la solution d'orthophosphate

Consommation	Unités	Plage	Concentration des émissions gazeuses
Acide phosphorique « vert »	Équivalent P_2O_5 en kg/tonne de STPP sec	580 à 605	
$NaOH/Na_2CO_3$	Équivalent NaOH en kg/tonne de STPP sec	570 à 600	
Électricité	kWh/tonne de STTP sec	Voir tableau 6.6	
Énergie thermique / vapeur***	GJ/tonne de STPP sec	1,1 à 5,1	
Eau de refroidissement +	m^3/tonne de STPP sec	0 à 0.5	
Eau de procédé +	m^3/tonne de STPP sec	0 à 4	
Autres ingrédients			
Charbon actif	kilo/tonne de STPP sec	< 1	
Oxyde de calcium*	Équivalent CaO en kg/tonne de STPP sec	10 à 26	
Sulfures		Données confidentielles	
Produit : solution d'orthophosphate de sodium introduite dans la phase suivante du procédé			
Émissions			
Émissions solides			
Gâteau de filtration de gypse (sulfates)	Matières sèches en kg/tonne de STPP sec	40 à 80	
Gâteau de filtration des autres impuretés	Matières sèches en kg/tonne de STPP sec	65 à 150	
Émissions gazeuses			
CO_2**	kg/tonne de STPP sec	0 à 335	0 à 765 000 mg/ Nm^3 sec
Fluor	kg/tonne de STPP sec	< 0,2	4,5 à 20 mg/Nm^3 sec
Phosphate	kg/tonne de STPP sec	< 0,05	10 à 33 mg/Nm^3 sec
Sulfures	kg/tonne de STPP sec	Non quantifié	0,8 à 1 mg/Nm^3 sec
* L'oxyde de calcium est habituellement entré sous forme de calcaire ou dans le phosphate de calcium minéral, en fonction de la voie de procédé. ** Les émissions de CO_2 dépendent de l'utilisation de Na_2CO_3 comme agent de neutralisation par opposition à l'utilisation de NaOH. *** La consommation énergétique dépendra directement de la concentration d'acide vert qui est utilisé comme matière première et de la concentration de la solution d'orthophosphate qui est produite en résultat, et varie par conséquent considérablement. Les chiffres « zéro » + pour la consommation d'eau de refroidissement et de procédé correspondent au recyclage de ces eaux dans des systèmes fermés ou à leur réutilisation dans des épurateurs de gaz ou d'autres installations relatives à la production de STPP ou ailleurs dans des sites intégrés.			

Tableau 6.7 : Niveaux de consommation et d'émission : à partir de l'acide vert jusqu'à la solution d'orthophosphate [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

6.2.3.6 Consommations et émissions : à partir de l'acide purifié jusqu'à la solution d'orthophosphate

Consommation	Unités	Plage

Acide phosphorique purifié	kg de P_2O_2/tonne de STPP sec	581 à 588
$NaOH/Na_2CO_3$	NaOH équivalent en kg/tonne de STPP sec	545 à 550
Électricité	kWh/tonne de STTP sec	*
Énergie thermique / vapeur***	GJ/tonne de STPP sec	0,6 à 0,8
Produit : solution d'orthophosphate de sodium introduite dans la phase suivante du procédé		
Émissions gazeuses		
CO_2**	kg/tonne de STPP sec	0 à 335
* Voir la section 6.2.3.4 ci-dessus. ** Les émissions de CO_2 dépendent de l'utilisation de Na_2CO_3 comme agent de neutralisation par opposition à l'utilisation de NaOH. *** La consommation énergétique dépendra directement de la concentration d'acide purifié qui est utilisé comme matière première et de la concentration de la solution d'orthophosphate qui est produite en résultat, et varie par conséquent considérablement.		

Tableau 6.8 : Niveaux de consommation et d'émission : à partir de l'acide purifié jusqu'à la solution d'orthophosphate [93, CEFIC-CEEP, 2004]

6.2.3.7 Consommations et émissions : à partir de la solution d'orthophosphate jusqu'au STPP sec

Consommation	Unités	Plage	Concentration des émissions gazeuses
Solution d'orthophosphate de sodium provenant des procédés ci-dessus			
Électricité	kWh/tonne de STTP sec	◊	
Énergie thermique***	GJ/Tonne de STPP sec	4,2 à 7,5	
Eau de refroidissement +	m^3/tonne de STPP sec	0 à 50	
Eau de procédé +	m^3/tonne de STPP sec	0 à 0,6	
Additifs			
Agents oxydants*	kg/tonne de STPP sec	< 5	
Agents anti-mousse, agents filtrants	kg/tonne de STPP sec	< 5	
Émissions gazeuses			
CO_2**	kg/tonne de STPP sec	250 à 465	30 000 à 200 000 mg/Nm^3 sec
CO	kg/tonne de STPP sec	1 à 9,2	300 à 3 600 mg/Nm^3 sec
COV	kg/tonne de STPP sec	0 à 2,4	1 à 2 000mg C/Nm^3 sec
Fluor	kg/tonne de STPP sec	< 0,3	1 à 70 mg/Nm^3 sec
NOx	kg/tonne de STPP sec	< 1,1	50 à 250 mg/Nm^3 sec
SO_2	kg/tonne de STPP sec	0,02 à 0,4	1 à 35 mg/Nm^3 sec
Gouttelettes de P_2O_5 et poussières	kg/tonne de STPP sec	< 0,5	30 à 190 mg/Nm^3 sec
Poussières	kg/tonne de STPP sec	< 0,9	5 à 130 mg/Nm^3 sec
* Différents produits chimiques peuvent être utilisés comme agents oxydants incluant le chlorate de sodium, le nitrate de sodium, etc. ** Les émissions de CO_2 réelles dépendront du combustible utilisé. Pour les besoins du présent tableau, tous les combustibles sont convertis en émissions de CO_2 calculées comme étant équivalentes au gaz naturel. *** La consommation énergétique dépendra directement de la concentration de la solution d'orthophosphate utilisée comme matière première (provenant des procédés précédents), et celle-ci varie significativement. Les chiffres « zéro » + pour la consommation d'eau de refroidissement et de procédé correspondent au recyclage de ces eaux dans des systèmes fermés ou à leur réutilisation dans des épurateurs de gaz ou d'autres installations relatives à la production de STPP ou ailleurs dans des sites intégrés. ◊ Voir la section 6.2.3.4 ci-dessus.			

Note : la nature et les niveaux de rejet aqueux sont en grande partie fonction des systèmes installés de nettoyage du gaz de marque (épuration des gaz de combustion). Les flux aqueux sont réinjectés dans le système (par exemple, par recyclage de l'eau de procédé dans les épurateurs) avant d'être traités dans des systèmes intégrés généraux de traitement des eaux du site.

Tableau 6.9 : Niveaux de consommation et d'émission : à partir de la solution d'orthophosphate jusqu'au STPP sec [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Finalement, il convient de remarquer que la consommation énergétique et les émissions résultants de la production d'orthophosphate et ensuite du STPP basée sur la voie à l'acide vert, ne sont pas comparables à celles résultant de la production de STPP basée sur la voie à l'acide phosphorique purifié, puisque la purification de l'acide, et donc les émissions associées à cette étape, ont eu lieu en amont de ce dernier procédé, et c'est pour cette raison qu'elles s'inscrivent à l'extérieur de la portée du présent document, voir les sections 6.2.3.1 à 6.2.3.7 ci-dessus.

6.2.4 Techniques à prendre en considération pour déterminer les meilleures techniques disponibles (MTD)

La présente section présente les techniques généralement considérées comme ayant le potentiel pour atteindre un haut degré de protection de l'environnement dans les industries concernées par le présent document. Les systèmes de gestion, les techniques intégrées aux procédés et les mesures finales sont inclus, il est cependant à noter que, dans une certaine mesure, ces trois domaines se chevauchent lorsqu'il s'agit d'obtenir des résultats optimaux.

Les procédures de prévention, de contrôle, de minimisation et de recyclage sont également prises en compte, tout comme la réutilisation des matériaux et de l'énergie.

Les techniques peuvent être présentées seules ou combinées entre elles pour atteindre les objectifs fixées par l'IPPC. L'annexe IV de la directive répertorie un certain nombre de considérations d'ordre général dont il faut tenir compte lors de la détermination des MTD et les techniques de la présente section répondent à une ou plusieurs de ces considérations. Dans la mesure du possible, une structure standard a été suivie pour exposer chaque technique, permettre la comparaison entre celles-ci, et pour les évaluer objectivement par rapport à la définition des MTD stipulée dans la directive. La présente section n'est pas une liste exhaustive des techniques possibles, et d'autres peuvent exister ou être développées qui peuvent être tout autant conformes à la définition des MTD.

En règle générale, une structure standard a été suivie pour exposer chaque technique, telle qu'illustrée dans le tableau 6.10 :

Types d'informations considérées	Types d'informations incluses
Description	Description technique de la technique
Avantages pour l'environnement	Les principaux impacts sur l'environnement de la technique considérée (procédé ou réduction), y compris les valeurs d'émission atteintes et les performances. Les avantages pour l'environnement de la technique considérée par rapport aux autres.
Effets inter-milieux	Tous les effets secondaires et les inconvénients provoqués par la mise en œuvre de la technique. Les détails sur les problèmes environnementaux de la

	technique considérée par rapport aux autres.
Données opérationnelles	Les données de performance sur les émissions/déchets et sur la consommation (matières premières, eau et énergie). Toute autre information utile sur l'exploitation, l'entretien et le contrôle de la technique considérée, y compris les aspects relatifs à la sécurité, les contraintes d'exploitation de la technique, la qualité de sortie, etc.
Applicabilité	Les facteurs à prendre en compte lors de l'application et de l'intégration de la technique considérée (par exemple, espace disponible, spécifique au procédé).
Considérations économiques	Les informations sur les coûts (investissement et exploitation) et toutes les économies réalisables (par exemple, réduction de la consommation des matières premières, charges de déchets) également par rapport à la capacité de la technique considérée.
Motivation de la mise en oeuvre	Raisons de la mise en œuvre de la technique considérée (par exemple, nouvelle législation, amélioration de la qualité de la production).
Exemples d'installation	Exemple d'installations dans lesquelles la technique est utilisée.
Références	Documents à consulter pour d'autres informations précises sur la technique considérée.

Tableau 6.10 : Structure des informations pour chaque technique décrite dans la présente section.

Il est également fait référence dans le présent document à la section 8.9, qui fournit des informations clés sur le système de management environnemental (SME) qui est un outil pour les installations IPPC que les exploitants peuvent utiliser pour traiter les problèmes liés à la conception, la construction, la maintenance, l'exploitation et le déclassement de façon systématique et démontrable.

Les techniques applicables de manière globale dans l'industrie chimique, décrites dans le document de référence BREF sur les systèmes communs de gestion et de traitement des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique, ne sont pas incluses dans la présente section (voir le document de référence BREF mentionné).

6.2.4.1 Prétraitement, neutralisation et purification de l'acide vert

Description

L'étape de purification d'acide vert est caractérisée par le fait qu'elle présente l'impact le plus important sur l'environnement dû à la génération d'émissions solides.

Ces émissions solides se produisent inévitablement dans des formes éventuellement différentes dans une voie quelconque à partir d'acide phosphorique non purifié (produit à partir de phosphate de calcium minéral) jusqu'au produit de phosphate. La quantité et la nature des émissions dépendent premièrement de la qualité et de la nature du phosphate de calcium minéral (les niveaux des impuretés) et de la voie à partir du minéral jusqu'au produit de phosphate. En ce qui concerne le présent document, pour la voie produisant le STPP utilisé dans la détergence directement à partir d'acide vert (voir la section 6.2.1.1.1), les émissions solides seront générées et traitées au site de production de STPP, tandis que pour la voie utilisant l'acide phosphorique purifié comme matière première (voir la section 6.2.1.1.2), les émissions seront générées en amont au site de production de l'acide phosphorique purifié.

Toutefois, puisque la voie de la production de STPP utilisé dans la détergence à partir de l'acide phosphorique purifié n'inclue pas l'étape de purification d'acide vert (la purification dans cette voie est effectuée en amont, les émissions solides associées se produisant à cette étape en amont, donc à l'extérieur de la portée du présent document), il n'est pas possible de comparer complètement les deux voies pour produire le STPP utilisé dans la détergence (voir les sections 6.2.1.1.1 et 6.2.1.2) et d'évaluer l'impact global sur l'environnement associé à ces voies dans le présent document.

C'est pour cette raison que la voie pour le prétraitement d'acide vert par la désulfatation et la neutralisation de l'acide vert avec du $NaOH/Na_2CO_3$, ayant pour résultat l'élimination des impuretés, est l'unique voie incluse dans le présent document (voir la figure 6.1).

L'étape de neutralisation implique l'addition d'hydroxyde de sodium ou de carbonate de sodium à l'acide vert prétraité (voir la section 6.2.2.2.2). La neutralisation/précipitation sont effectuées en plusieurs étapes aussi bien pour améliorer le rendement de P_2O_5 que pour éliminer les impuretés. Les gâteaux de filtration qui sont finalement obtenus, avec habituellement moins de 20 % de P_2O_5 et une teneur en fluor variable, sont constitués par des phosphates métalliques insolubles et des composés fluorés métalliques complexes. Ce résidu est habituellement déplacé dans les bassins de décantation conjointement au gypse obtenu lors de l'étape de purification.

Les émissions solides sont le gâteau de filtration de sulfate (gypse) et les gâteaux de filtration de précipitation qui contiennent d'autres impuretés. La quantité de gâteaux de filtration produite durant l'étape de purification dépend de la quantité des impuretés dans l'acide phosphorique vert et de la configuration de la section de précipitation (le nombre des étapes du procédé, ainsi que le pH et les concentrations d'acide dans celles-ci). Chaque usine met en œuvre ses propres méthodes internes spécifiques pour prendre en charge un certain acide vert ou un mélange de divers acides phosphoriques de qualités différentes.

Le filtrat résultant, c'est-à-dire la solution d'orthophosphate de sodium, est passé pour la clarification et ensuite pour la concentration.

Les émissions gazeuses dans cette étape sont les gaz de ventilation/échappement des divers réacteurs de l'usine de purification (voir la figure 6.3). Ces effluents gazeux sont nettoyés dans des épurateurs d'effluents gazeux.

Avantages pour l'environnement

La voie d'acide vert (comme dans la section 6.2.1.1.1) pour la production de STPP utilisé dans la détergence offre l'avantage d'intégrer les étapes de purification et de neutralisation et de ne pas purifier l'acide à un niveau plus élevé que nécessaire pour le produit utilisé dans la détergence, et l'impact global sur l'environnement depuis le phosphate de calcium minéral jusqu'au détergent est donc optimisé dans cette voie.

Toutefois, la comparaison directe avec la voie consistant en la purification d'acide suivie par la production de STPP à partir d'acide purifié (section 6.2.1.1.2) n'est pas possible, parce que d'une part, le procédé de purification peut avoir des impacts très variables sur l'environnement et d'autre part, elle n'est pas incluse dans la portée du présent document.

Effets inter-milieux

La teneur en sulfate dans l'acide phosphorique vert est convertie en gypse, qui peut, dans quelques cas et à condition d'être soumis à un concept et un contrôle de procédé appropriés, être utilisé comme matériau de construction. D'autres impuretés provenant de l'acide vert sont les précipités, qui sont également des déchets solides.

Données opérationnelles
Voir les données soumises dans les tableaux 6.3 à 6.9.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant du STPP utilisé dans la détergence par la voie à l'acide vert.

Considérations économiques
Aucune donnée n'a été soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La qualité du STPP produit.

Exemples d'installation
Deux usines de STPP utilisé dans la détergence à Huelva, en Espagne.
Une usine de STPP utilisé dans la détergence à Vlissingen, aux Pays-Bas.

Références
[93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

6.2.4.2 Concentration de la solution d'orthophosphate de sodium

Description
Lorsque des sources d'énergie vierges sont utilisées sur site et que la chaleur provenant d'autres procédés n'est pas recyclée, le deuxième impact le plus important sur l'environnement concerne l'étape de concentration de la solution d'orthophosphate. Dans ce cas, les plus grandes différences dans la consommation d'énergie se produisent.

Il est possible d'effectuer l'étape de concentration avec une source de chaleur secondaire et avec des évaporateurs à simple, double ou triple action, ce dernier mode étant le plus écoénergétique. L'utilisation de chaleur résiduelle disponible localement est avantageuse pour maintenir la consommation énergétique à un niveau très bas.

Le tableau 6.11 présente les caractéristiques des techniques disponibles pour l'étape de concentration de la solution d'orthophosphate.

Question à évaluer		**Évaporateur à double action**	**Évaporateur à triple action**	**Autres sources de chaleur secondaires disponibles localement**
Consommation de matières	**Matières premières**	Solution d'orthophosphate	Solution d'orthophosphate (18 à 19 % de P_2O_5	Solution d'orthophosphate (18 à 19 % de P_2O_5)

	Vapeur	**0,70 à 0,75 kg/kg d'eau évaporée**	**0,56 – 0,60 kg/kg d'eau évaporée**	**Aucune (utiliser une autre chaleur résiduelle disponible localement)**
	Air	**-**		
Énergie	**Efficacité énergétique**	**Moyenne - haute**	**Haute**	**Très haute**
Aspects environnementaux	**Contamination atmosphérique**	**Fumées (un peu de vapeur d'eau s'échappe)** Eau de refroidissement contaminé	**Fumées** -	**Aucun**
	Dchets liquides	**-**	**-**	**-**
	Contamination par le bruit	**-**	**-**	**-**
	Déchets solides	**-**	**-**	**-**
Influence sur la qualité du produit final				
Coûts	**Investissements**	**Moyens - hauts**	**Hauts**	**Moyens - hauts**
	Coûts d'exploitation	**Moyens - bas**	**Bas**	**Bas**
	Total	**Moyens - hauts**	**Hauts**	**Moyens**
Expérience précédente	**Années sur le marché**			**Plus de 30**
	Nombre d'applications	**1**	**2**	**1**

Tableau 6.11 : Techniques disponibles pour l'étape de concentration de la solution d'orthophosphate [93, CEFIC-CEEP, 2004]

La quantité d'énergie requise durant l'étape de concentration dépend de la concentration de la solution d'orthophosphate (voir la section 6.2.2.2.3).

Si un évaporateur à vapeur/sous vide est utilisé, la sélection peut s'orienter sur un système à écoulement parallèle, un système à écoulement à contre-courant ou une combinaison des deux. Dans une configuration de système à écoulement parallèle, la solution passe depuis un évaporateur jusqu'au suivant dans la même direction que la vapeur. Ceci offre l'avantage que, à mesure que la pression augmente dans les divers évaporateurs, la solution s'écoule depuis un évaporateur jusqu'au suivant par la force de gravité.

L'inconvénient est que la vapeur la plus faible (pression) et la plus froide (température) doit faire évaporer l'essentiel de la solution concentrée, et un vide plus poussé est, par conséquent, nécessaire pour que chaque évaporateur puisse atteindre une augmentation de température suffisante pour un transfert thermique adéquat. Les condensés purs obtenus à partir du contact de vapeur indirect dans l'étape de concentration peuvent être utilisés pour générer la vapeur. Cette configuration peut s'avérer souhaitable lorsque l'équilibre en eau du procédé doit être optimisé. En variante, une source thermique secondaire, disponible localement, peut être utilisée pour concentrer la solution d'orthophosphate.

L'utilisation d'une autre chaleur disponible localement pour concentrer la solution ne produit pas un condensé et, même si l'usine est optimisée en termes d'énergie consommée, elle est également un consommateur avéré de l'eau. Le choix entre les deux options disponibles dépendra des circonstances locales.

Avantages pour l'environnement
Réduction au minimum de l'énergie requise pour la concentration de la solution d'orthophosphate de sodium et, de ce fait, pour la réduction des émissions gazeuses résultant de la combustion des combustibles.

Effets inter-milieux
Aucun effet secondaire n'a été rapporté.

Données opérationnelles
identiques à celles présentées dans le tableau 6.11 ci-dessus. Voir également les données incluses dans les tableaux 6.3 à 6.9.

Applicabilité
À des degrés variables, cette technique est applicable aux usines produisant du STPP (voir le nombre d'applications dans le tableau 6.11 ci-dessus).

Considérations économiques
Voir les données incluses dans le tableau 6.11.

Motivation de la mise en œuvre
Concentration écoénergétique de la solution d'orthophosphate de sodium.

Exemples d'installation
Deux usines de STPP utilisé dans la détergence à Huelva, en Espagne.
Une usine de STPP utilisé dans la détergence à Vlissingen, aux Pays-Bas.

Référence
[93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.2.4.3 Calcination du tripolyphosphate de sodium

Description
Dans cette étape, la solution d'orthophosphate est séchée pour former des solides d'orthophosphate. Ces derniers sont davantage traités pour permettre une polycondensation (voir la section 6.2.2.4.1). Il est possible d'effectuer ces opérations en une seule étape (soit dans une tour de pulvérisation, soit dans un four rotatif) ; d'autres configurations de procédé comprennent deux étapes séparées (une tour de pulvérisation et un four rotatif). La quantité d'énergie consommée durant l'étape de calcination dépend de la concentration de la solution d'orthophosphate concentrée d'entrée, et de la température nécessaire pour produire le produit ayant les spécifications désirées.

La consommation énergétique pour l'évaporation de l'eau persistante plus la polycondensation réelle, sont les principales parties de la consommation énergétique de l'étape de calcination. La température moyenne à laquelle le STPP est produit et les pertes de chaleur dans la configuration d'usine de STPP sont les principales sources des variations dans la consommation énergétique réelle. Les particules de poussière (voir la section 6.2.4.4) dans les effluents gazeux sont les principales émissions dans cette étape.

Avantages pour l'environnement

Réduction au minimum de l'énergie requise pour les calcinations de STPP et, de ce fait, la réduction des émissions gazeuses résultant de la combustion des combustibles.

Effets inter-milieux
Les quantités résiduelles du fluorure dans les effluents gazeux sont les émissions dans cette étape.

Données opérationnelles
Voir la section 6.2.2.4.1 et les données incluses dans les tableaux 6.3 à 6.9.

Applicabilité
À des degrés variables, en fonction de la configuration d'usine de STPP, cette technique est applicable aux usines produisant du STPP.

Considérations économiques
Aucune donnée n'a été soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La qualité du produit STPP utilisé dans les applications finales.

Exemples d'installation
Les usines de STPP répertoriées dans le tableau 6.2 ci-dessus.

Référence
[93, CEFIC-CEEP, 2004]

6.2.4.4 Techniques disponibles pour contrôler les émissions atmosphériques

La présente section concerne une évaluation technico-économique concise des techniques disponibles pour contrôler et réduire au minimum les émissions atmosphériques à partir des usines de fabrication de STPP. Voir également les informations incluses dans le document de référence BREF sur les systèmes communs de gestion et de traitement des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique.

Le tableau 6.12 présente les caractéristiques des techniques de réduction des émissions utilisées dans les usines de STPP.

Technique	Avantages	Inconvénients	Analyse des coûts	Commentaires
Cyclones*	Pertes de pression modérées. Pas de grand espace requis. Capables de fonctionner avec des charges de poussières élevées et dans des conditions de haute pression et température. Disponibles dans une grande variété de matériaux	Faibles efficacités de filtration pour les particules inférieures à 3 µm (< 25 %) ; on peut rencontrer des problèmes avec des particules abrasives	Faibles coûts d'investissement et d'exploitation, incluant la maintenance.	Cette technique est souvent utilisée en amont d'autres systèmes de purification plus coûteux et complexes, dans l'optique d'éliminer les particules plus grosses
Épurateur d'effluents gazeux*	Élimination des particules de haute performance	Consommation énergétique moyenne ou élevée	Voir le document de référence BREF sur les eaux usées	Les épurateurs de gaz par voie humide sont du

		et consommation d'eau variable	communes	type à tirage naturel ou forcé. Ce dernier présente une consommation énergétique plus élevée.
Filtre à manches*	Efficacité d'élimination des particules supérieure à 99 %. Opération à sec	Consommation énergétique plus élevée due aux pertes de pression ; des systèmes de refroidissement de gaz sont nécessaires en amont de l'étape de filtration (températures maximales de 200 à 250 °C). Remplacement régulier des manches nécessaires	Faibles coûts d'investissement pour des conceptions simples ou des applications ne nécessitant pas d'équipement supplémentaire. Coûts de maintenance (réparation et remplacement des manches).	Les coûts dépendent des conditions requises pour les systèmes auxiliaires (refroidisseur de gaz, épurateurs, etc.)
*Voir la section 8.2.3.7				

Tableau 6.12 : Caractéristiques des techniques de réduction des émissions utilisées dans les usines de STPP [93, CEFIC-CEEP, 2004].

Description

Cyclones

Le principe d'exploitation de cet équipement est basé sur l'utilisation de divers types d'actions mécaniques, en particulier, la force centrifuge qui agit sur les particules pour les séparer du flux gazeux. L'effet est obtenu grâce à la forme géométrique et au type d'apport qui génèrent les schémas d'écoulement que l'on observe habituellement dans ces types de systèmes. Les cyclones sont composés d'une chambre cylindrique qui est fuselée vers le bas en direction de la sortie des poussières recueillies. Les cyclones peuvent être des systèmes, soit à efficacité conventionnelle soit à haute efficacité. Le dernier présente un diamètre plus petit, et génère de ce fait une force centrifuge plus importante. Le choix final doit être effectué en prenant en compte les aspects à la fois techniques et économiques, étant donné que les systèmes à plus haute efficacité entraînent des pertes de pression plus fortes, ce qui induit une consommation énergétique plus importante.

Les cyclones sont abondamment utilisés et sont normalement connectés à un autre système plus efficace qui élimine les particules plus grosses, réduisant l'écoulement de ces grosses particules dans l'équipement de purification principal.
Les cyclones peuvent séparer les particules supérieures à 10 µm avec une efficacité maximale de 90 %, bien que l'efficacité pour les tailles de particules inférieures à 2 à 3 µm ne soit pas supérieure à 25 %.

Épurateurs de gaz

Les épurateurs de gaz par voie humide sont des types de dispositifs où un liquide (habituellement de l'eau) est utilisé pour récupérer la poussière et le panache. Pour piéger les particules, du liquide est pulvérisé dans le courant gazeux formant un panache, dont les gouttelettes prélèvent l'essentiel des particules. En fonction de la conception et des conditions d'exploitation, ces épurateurs peuvent être adaptés pour retenir les particules à la fois grosses et fines. Le procédé d'exploitation comprend deux étapes différentes : une de contact, dans laquelle le panache est généré et l'écoulement gazeux poussiéreux vient en contact avec celui-ci, et une seconde étape de séparation par entraînement, dans laquelle le panache et les particules de poussière sont séparés du gaz propre par inertie ou impact.

Les laveurs Venturi sont le type le plus généralement utilisé dans l'industrie en raison de leur simplicité et souplesse. Les conceptions actuelles sont basées sur le courant gazeux descendant à travers le contacteur Venturi. Ils sont utiles en tant qu'absorbants de gaz pour des gaz relativement solubles. D'autres types d'épurateurs consommant moins d'énergie sont également appliqués.

Filtre à manches

L'efficacité de la rétention des particules dans un filtre à manches dépend du choix du filtre adéquat. En règle générale, les filtres à manches se composent d'une série de tubes avec une paroi constituée du milieu de filtration (manches) supporté par une structure adéquate. L'ensemble contient une chambre raccordée cylindrique ou parallèle qui se termine au fond dans un collecteur en forme de trémie. Le flux gazeux à traiter passe à travers le milieu de filtration, où les particules sont retenues à la surface, constituant progressivement une épaisseur qui améliore l'efficacité de la rétention, mais qui augmente la chute de pression. Les filtres sont nettoyés régulièrement par un procédé mécanique (vibration, tapotage) ou par de l'air mis en circulation dans la direction opposée, soit en continu, soit par bouffées. Pour la sélection du matériau de filtration, il convient de prendre en compte la composition et la température des gaz, la nature des particules et leur taille, l'efficacité de dépoussiérage requise, et les considérations économiques du procédé. De hautes températures gazeuses requièrent fréquemment l'utilisation d'un système de refroidissement de gaz, puisque les températures maximales que ces filtres à manches peuvent supporter dépassent rarement 250 °C.

La sélection du matériau de filtration constitue un facteur essentiel du point de vue technique et économique. Ce matériau peut représenter de 5 à 20 % le coût total de l'équipement. De plus, la réparation et le remplacement des manches sont l'une des principales entrées du coût d'exploitation. Les filtres à manches peuvent atteindre des efficacités de rétention des particules supérieures à 99 %. Les plages d'émission possibles pour les filtres à manches sont inférieures à 20 mg/m^3, quelques applications atteignant des niveaux bien inférieurs à cette valeur.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de poussières par la production de STPP.

Effets inter-milieux

Des eaux usées peuvent être générées lorsque des épurateurs de gaz par voie humide sont utilisés. Toutefois, quelques configurations ne génèrent pas d'eaux usées, par exemple parce qu'elles les réutilisent dans l'étape de purification d'orthophosphate de sodium ou qu'elles récupèrent de l'eau relativement propre obtenue par condensation durant l'étape de concentration.

Données opérationnelles

Aucune autre donnée n'a été soumise outre celles qui sont incluses dans le tableau 6.12 ci-dessus.

Applicabilité

Cette technique est applicable aux usines produisant du STPP.

Considérations économiques

Voir les données incluses dans le tableau 6.12. Voir également les données incluses dans les tableaux 6.3 à 6.9.

Motivation de la mise en œuvre

La protection de l'environnement et la récupération des poussières de STPP.

Exemples d'installation

Les usines de STPP répertoriées dans le tableau 6.2 ci-dessus.

Référence

[93, CEFIC-CEEP, 2004]

6.3 Phosphates utilisés dans l'alimentation

6.3.1 Informations générales

Pour plusieurs raisons, les phosphates utilisés dans l'alimentation sont brièvement traités dans la présente section, mais puisque le tripolyphosphate de sodium (STPP) est également le phosphate utilisé dans l'alimentation du plus grand volume produit en Europe, la production des phosphates utilisés dans l'alimentation (phosphates pour l'alimentation humaine ou d'ingrédients pharmaceutiques) est considérablement traitée dans la section 6.2.

Les phosphates utilisés dans l'alimentation sont une famille très importante de substances fabriquées à partir d'acide phosphorique purifié ou d'acide phosphorique pur par voie thermique.

C'est pour cette raison que, du point de vue de la sélection des matières premières et des relations globales au sein du groupe des phosphates inorganiques (voir la figure 6.1), on peut considérer que les phosphates utilisés dans l'alimentation ont des liens distincts à la fois avec les phosphates utilisés dans la détergence et les phosphates utilisés dans l'alimentation animale.

À l'exception de son principal représentant, le tripolyphosphate de sodium utilisé dans l'alimentation ($Na_5P_3O_{10}$), tous les autres produits de phosphates utilisés dans l'alimentation sont des produits de volume plus petit et ne sont pas qualifiés au titre de produits de grand volume à inclure dans la portée du présent document. La famille des phosphates utilisés dans l'alimentation comprend, parmi de nombreux autres [6, CEFIC, 2002] :

- le phosphate tripotassique, K_3PO_4 : un sel de potassium d'acide phosphorique, produit par neutralisation avec du carbonate et/ou de l'hydroxyde de potassium et séchage,
- le phosphate trisodique, Na_3PO_4 : un sel de sodium d'acide phosphorique, produit par neutralisation avec du carbonate et/ou de l'hydroxyde de sodium et séchage,
- le phosphate monopotassique, KH_2PO_4 : un sel de potassium d'acide phosphorique, produit par neutralisation partielle avec de l'hydroxyde/carbonate de potassium et cristallisation,
- le phosphate dipotassique, K_2HPO_4 : un sel de potassium d'acide phosphorique, produit par neutralisation partielle avec du carbonate et/ou de l'hydroxyde de potassium et séchage,
- le phosphate dicalcique, $CaHPO_4$: un sel de calcium d'acide phosphorique, produit par neutralisation avec de l'hydroxyde de calcium et séchage,
- le phosphate tricalcique, $Ca_5OH(PO_4)_3$: un sel de calcium d'acide phosphorique, produit par neutralisation avec de l'hydroxyde de calcium et séchage,
- le phosphate monomagnésique, $Mg(H_2PO_4)_2$: un sel de magnésium d'acide phosphorique, produit par neutralisation partielle avec de l'oxyde/carbonate de magnésium et séchage,
- le diphosphate trisodique, $Na_3HP_2O_7H_2O$: un sel trisodique, produit par l'hydratation de mélanges de diphosphate de sodium.

Comme détergent, les phosphates utilisés dans l'alimentation et dans l'alimentation animale, utilisent la base de matière première similaire et s'inscrivent dans la même catégorie des phosphates inorganiques de qualité non engrais traités dans le présent chapitre (voir la Section 6.1 et la Figure 6.1) ; c'est pour cette raison que la présente section devrait être lue en conjonction à la Section 6.2 sur les phosphates utilisés dans la détergence (puisque ces groupes de phosphates inorganiques partagent le même produit principal : le tripolyphosphate de sodium), et à la Section 6.4 sur les phosphates utilisés dans l'alimentation animale (puisque ces groupes partagent la même matière première principale : l'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais).

6.3.2 Procédés et techniques appliqués

Puisque le procédé de production de STPP utilisé dans l'alimentation est, en principe, le même que celui pour le STPP utilisé dans la détergence par le procédé à partir d'acide purifié, il est donc traité dans la Section 6.2 ci-dessus.

6.3.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

Se reporter à la Section 6.2 ci-dessus.

6.3.4 Techniques à prendre en considération pour déterminer les meilleures techniques disponibles (MTD)

Pour une introduction à la compréhension de la section « Techniques à prendre en considération pour déterminer les meilleures techniques disponibles (MTD) », et de ses contenus, se reporter à la section 6.2.4.

6.3.4.1 Sélection de la matière première pour la production des phosphates utilisés dans l'alimentation

Description

Comparés au phosphate utilisé dans la détergence STPP, fabriqué à partir d'acide phosphorique par voie humide partiellement purifié (purification chimique), et au phosphate utilisé dans l'alimentation animale PDC (voir la Section 6.4 ci-dessous), fabriqué principalement à partir d'acide phosphorique par voie humide sensiblement purifié (impliquant l'extraction au solvant), les phosphates utilisés dans l'alimentation sont l'unique famille de phosphates inorganiques qui sont fabriqués en utilisant soit l'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais, sensiblement purifié, soit l'acide phosphorique pur de qualité thermique, sans arsenic.

Le type et la pureté d'acide phosphorique utilisé dans l'alimentation servant de matière première ont une influence majeure sur la qualité du produit de phosphate final utilisé dans l'alimentation. Les impuretés, les métaux lourds et le fluor devraient être évités dans les matières premières puisqu'ils ne sont pas éliminés dans aucune étape de purification en aval. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'effectuer d'abord une présélection entre l'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais sensiblement purifié et l'acide phosphorique pur de qualité thermique sans arsenic (voir la figure 6.1).

Ces deux acides de haute pureté sont des matières premières marchandises du marché mondial et sont habituellement fabriqués en amont du site de l'usine de phosphate utilisé dans l'alimentation. Toutefois, dans quelques cas, ils sont fabriqués au site de production du phosphate utilisé dans l'alimentation.

Néanmoins, selon les considérations économiques, l'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais sensiblement purifié, est la matière première la plus habituellement utilisée pour la production des phosphates inorganiques utilisés dans l'alimentation. Dans quelques lieux et dans des cas spécifiques, l'utilisation d'acide phosphorique de qualité thermique pur peut s'avérer être une option encore favorable, en particulier lorsqu'il s'agit de satisfaire aux conditions de qualité optimale des produits de phosphates inorganiques utilisés dans l'alimentation.

Avantages pour l'environnement

La sélection entre et l'utilisation soit de l'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais purifié, soit de l'acide phosphorique de qualité thermique pur, offrent l'avantage de ne pas purifier l'acide jusqu'à un niveau plus élevé que nécessaire pour les produits de phosphates utilisés dans l'alimentation, et l'impact global sur l'environnement, depuis le phosphate de calcium minéral jusqu'au phosphate utilisé dans l'alimentation, est donc réduit au minimum.

Effets inter-milieux

La production de phosphates utilisés dans l'alimentation basée sur l'acide phosphorique de qualité thermique à partir de phosphore élémentaire implique de grandes quantités d'énergie nécessaire pour la production de phosphore élémentaire, en amont du site de production de l'acide phosphorique de qualité thermique et du phosphate utilisé dans l'alimentation. À son tour, la production des phosphates utilisés dans l'alimentation basée sur l'acide phosphorique par voie humide purifié implique la génération de grandes quantités de phosphogypse, et d'autres déchets

solides générés dans l'étape de purification d'acide, habituellement en amont du procédé de phosphate utilisé dans l'alimentation, mais dans quelques cas au même site de production.

Données opérationnelles
Aucune détaillée n'a été soumise. Voir, toutefois, la Section 6.2 ci-dessus et la Section 6.4 ci-dessous, car cette technique est, à un certain degré, caractéristique du secteur entier des phosphates inorganiques.

Applicabilité
Applicable aux usines de phosphate utilisé dans l'alimentation, qui utilisent l'acide phosphorique par voie humide purifié ou l'acide phosphorique de qualité thermique pur, et fabriquent des produits de phosphates inorganiques de haute qualité.

Motivation de la mise en œuvre
Réduction au minimum de l'impact de la production des phosphates sur l'environnement, dans la chaîne complète des opérations, commençant depuis la matière première phosphate de calcium minéral, passant par le produit intermédiaire acide phosphorique et finissant au produit de phosphate utilisé dans l'alimentation.
Les conditions requises de qualité optimale des produits de phosphates utilisés dans l'alimentation.

Exemples d'installation
Une usine de phosphates utilisés dans l'alimentation à Huelva, en Espagne (basée sur l'acide phosphorique par voie humide purifié).
Une usine de phosphates utilisés dans l'alimentation à Engis, en Belgique (basée sur l'acide phosphorique par voie humide purifié).
Une usine de phosphates utilisés dans l'alimentation à Vlissingen, aux Pays-Bas (basée sur l'acide thermique pur).
D'autres usines de phosphates utilisés dans l'alimentation dans l'Union Européenne basées sur les approvisionnements d'acide phosphorique par voie humide purifié ou d'acide thermique pur provenant de l'extérieur des sites de production de phosphates utilisés dans l'alimentation.

Références
[65, CEFIC-IFP, 2004], [79, BIPROKWAS, 1985-1995], [84, A. Davister, 1981], [93, CEFIC-CEEP, 2004], [101, RIZA, 2000], [102, UNIDO, 1980], [85, EIPPCB, 2004-2005].

6.4 Phosphates utilisés dans l'alimentation animale

6.4.1 Informations générales

6.4.1.1 Introduction

Les phosphates inorganiques utilisés dans l'alimentation animale comprennent des composés contenant du phosphore provenant de phosphate de calcium minéral $Ca_5F(PO_4)_3$ ou de l'acide phosphorique purifié. Par le biais de la réaction de phosphate avec des cations minéraux, on produit une grande variété de phosphates destinés à différentes utilisations d'alimentation. Les phosphates les plus communément utilisés pour l'alimentation animale sont les phosphates de calcium, le phosphate dicalcique étant le principal représentant dans ce groupe, ainsi que les phosphates de magnésium, les phosphates de sodium, les phosphates d'ammonium et des phosphates de combinaison [6, CEFIC, 2002].

Dans la présente section, onze procédés industriels différents pour la production de phosphates utilisés dans l'alimentation animale sont discutés. Pour chaque produit, une description détaillée du procédé est fournie. Toutefois, les niveaux de consommation et d'émission sont fournis uniquement pour le phosphate dicalcique (PDC) produit par deux procédés différents. La raison

qui le justifie est que de nombreux différents phosphates inorganiques utilisés dans l'alimentation animale sont produits par la voie à l'acide phosphorique et de ce fait le présent document aurait nécessité un très haut niveau d'élaboration s'il avait fallu discuter les émissions pour chaque produit de phosphate individuel. D'autre part, le phosphate dicalcique est caractérisé par le volume de production le plus élevé et, par conséquent, un produit de référence pertinent pour indiquer les émissions dans une usine de production de phosphates [65, CEFIC-IFP, 2004].

Pour une introduction générale concernant les phosphates inorganiques, se reporter à la section 6.1 ci-dessus.

6.4.1.2 Phosphore : une source vitale de nutrition des animaux

Le phosphore est l'un des minéraux les plus importants dans la nutrition des animaux [65, CEFIC-IFP, 2004]. Il est le second élément le plus abondant dans le corps des animaux après le calcium, 80 % du phosphore étant présent dans les os et les dents, le reste étant localisé dans les fluides biologiques et le tissu mou. Le phosphore joue un rôle métabolique clé et assure plus de fonctions physiologiques que tout autre minéral. Ces fonctions impliquent des processus métaboliques majeurs tels que :

- le développement et l'entretien du tissu squelettique,
- l'entretien de la pression osmotique et de l'équilibre acido-basique
- l'exploitation et le transfert de l'énergie,
- la synthèse des protéines, le transport des acides gras, les charges d'acides aminés,
- la croissance et la différenciation cellulaire,
- le contrôle de l'appétit, l'efficacité de l'exploitation des aliments, et la fécondité.

Un approvisionnement adéquat en phosphore est essentiel si l'on veut garantir la santé et la productivité optimales du bétail. Sans un approvisionnement adéquat en phosphore, un animal souffrira de déficience en phosphore, dont les conséquences sont variées, mais qui affectent dans tous les cas le bien-être physique de l'animal, ainsi que sa performance économique.

La haute réactivité chimique du phosphore signifie qu'il n'existe que dans la nature combiné à de l'oxygène ou à d'autres éléments dans la forme de phosphates. Les principales sources de phosphate sont d'origine végétale, animale et inorganique, contenant des quantités variables de phosphore dans plusieurs formes chimiques différentes.

Bien que la matière végétale (les végétaux) joue invariablement le rôle le plus important dans la nutrition des animaux, les niveaux de phosphore fournis par le pâturage normal et la matière végétale ne sont pas suffisants, d'autant plus que l'aptitude à être digéré du phosphore de ces sources est très faible. C'est pour cette raison que du phosphore supplémentaire est nécessaire sur une base régulière afin de satisfaire aux besoins de l'animal.

Les phosphates inorganiques utilisés dans l'alimentation animale de haute qualité offrent la combinaison d'une teneur totale en phosphore logiquement élevée et d'une excellente aptitude à être digéré et sont, de ce fait, abondamment utilisés à titre de phosphore supplémentaire. La plupart des phosphates inorganiques utilisés à cette fin sont dérivés des phosphates de calcium minéral naturels, présents principalement en Afrique, en Europe du Nord, en Asie, au Moyen-Orient et aux États-Unis d'Amérique (voir le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE). Toutefois, dans leur forme naturelle, les phosphates inorganiques sont inappropriés pour une utilisation directe dans l'alimentation animale parce que le phosphore qu'ils contiennent ne peut pas être métabolisé par les animaux. Les phosphates de calcium minéral doivent, donc, être traités chimiquement pour que le phosphore qu'ils contiennent soit modifié en la forme d'orthophosphate digestible (PO_4^{3-}). Lors de ce procédé, un contrôle minutieux des paramètres de production est essentiel pour éviter la détérioration de la molécule d'orthophosphate en des formes inutilisables de phosphore, telles que le pyrophosphate et le métaphosphate, et pour garantir un rapport du calcium au phosphore adéquat pour la nutrition des animaux.

6.4.1.3 Phosphate de calcium minéral : les principaux procédés en aval et produits

Comme illustré sur la figure 6.4, le phosphate de calcium minéral est utilisé comme matière première pour tous les produits industriels à base de phosphore, tels que les engrais, l'acide phosphorique, les phosphates utilisés dans la détergence, les phosphates utilisés dans l'alimentation, les phosphates utilisés dans l'alimentation animale. Pour une introduction générale aux, et pour les relations entre les différents secteurs de l'industrie des phosphates inorganiques, se reporter à la section 6.1 et la figure 6.1.

Sand coke electricity	sable coke électricité
Phosphate rock	phosphate de calcium minéralPhosphorus
production	production de phosphore
Dicalcium phosphate HCl process	procédé de phosphate dicalcique HCl
Phosphoric acid wet process	procédé par voie humide d'acide
phosphorique	
Sulphuric acid	acide sulfurique
Hydrochloric acid	acide chlorhydrique
« Pure » phoshoric acid production (dry process)	production d'acide phosphorique « pur »
(procédé par voie sèche)	
Purification	purification
Sodium hydroxide	hydroxyde de sodium
Sodium calcium magnesium source	source de sodium, calcium, magnésium
Nitrogen, potassium source	source de potassium, azote
Sulphuric acid	acide sulfurique
Phosphorus for further applications	phosphore pour d'autres applications
« Pure » phosphoric acid for further applications	acide phosphorique « pur » pour d'autres
applications	
Detergent phosphates (2)	phosphates utilisés dans la détergence (2)
Food phosphates feed phosphates (1) (2) (4)	phosphates utilisés dans l'alimentation,
phosphates utilisés dans l'alimentation animale (1) (2) (4)	
NPK fertilizers (3)	engrais NPK (3)
Super phosphates	superphosphates

(1) Il existe également d'autres voies pour produire les phosphates utilisés dans l'alimentation animale soit à partir de phosphate de calcium minéral, soit à partir d'os.
(2) La voie par le phosphore élémentaire et l'acide phosphorique « pur » (procédé par voie sèche) n'est plus considérée compétitive.
(3) On obtient des engrais NPK à faible teneur en cadmium en commençant avec du phosphate de calcium minéral à faible teneur en cadmium sélectionné.
(4) On obtient des phosphates utilisés dans l'alimentation et utilisés dans l'alimentation animale en commençant soit avec du phosphate de calcium minéral à faible teneur en cadmium sélectionné soit avec de l'acide phosphorique purifié.

Figure 6.4 : Phosphate de calcium minéral : les principaux procédés en aval et les principales applications [65, CEFIC-ICP, 2004]

Les principaux produits dérivés de phosphate de calcium minéral sont essentiellement divers engrais de phosphate (voir le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE). La consommation des phosphates utilisés dans l'alimentation animale en Europe Occidentale de 1999 jusqu'à 2002 était d'environ 0,49 à 0,53 million de tonnes de P_2O_5 (approximativement 1,2 à 1,3 millions de tonnes de produits de phosphates utilisés dans l'alimentation animale), et ne représente qu'une petite fraction de la consommation des engrais de phosphate, qui était pendant la même période de 3 à 3,6 millions de tonnes de P_2O_5.

En Europe, les phosphates inorganiques utilisés dans l'alimentation animale sont principalement produits de différentes manières. Le mode le plus réputé de production des phosphates utilisés dans

l'alimentation animale est celui de la réaction d'acide phosphorique utilisé dans l'alimentation animale purifié avec une source de calcium, de magnésium, de sodium, d'ammonium ou un mélange de ces sources. De cette manière, on produit une gamme de phosphates pour l'alimentation animale : les phosphates de calcium (le phosphate dicalcique, monocalcique et monodicalcique) ; le phosphate de magnésium, le phosphate de sodium, le phosphate d'ammonium ou des phosphates combinés comme des phosphates de calcium-magnésium et de sodium-calcium-magnésium.

Une seconde technique permettant de produire les phosphates inorganiques utilisés dans l'alimentation animale est celle de la réaction de phosphate de calcium minéral avec de l'acide chlorhydrique. Avec ce procédé, un phosphate dicalcique cristallin se forme.

Les phosphates inorganiques utilisés dans l'alimentation animale sont également produits par défluoration de phosphate de calcium minéral. Celle-ci est effectuée par chauffage (> 1 200 °C) d'un mélange de phosphate de calcium minéral, d'acide phosphorique et d'hydroxyde de sodium ou de carbonate de sodium avec la formation de phosphate de calcium-sodium et de phosphate tricalcique. Le fluor est entraîné et piégé sous forme de fluorure d'hydrogène. Ce procédé est toujours régulièrement utilisé en Russie et aux États-Unis d'Amérique mais n'est pas appliqué dans l'Union Européenne, et c'est pour cette raison qu'il ne sera pas discuté dans le présent document.

À la place du phosphate de calcium minéral inorganique, des phosphates utilisés dans l'alimentation animale peuvent également être produits à partir d'une source organique, c'est-à-dire des os animaux, ou d'une matière première pour la production de gélatine. Le procédé de production est très similaire au procédé de production d'acide chlorhydrique - phosphate de calcium minéral, seules les matières premières sont différentes. Une voie de procédé aboutissant aux phosphates organiques à base d'os est brièvement décrite dans le présent document, mais aucun chiffre n'est fourni sur la consommation et les émissions pour ce procédé (voir le document de référence BREF sur les Abattoirs et les industries de produits intermédiaires pour les animaux).

Le tableau 6.13 indique qu'il existe environ 20 producteurs de phosphates inorganiques utilisés dans l'alimentation animale en Europe. Dans leur ensemble, ils possèdent une capacité estimée entre 2,2 et 2,5 millions de tonnes par an en termes de produits de phosphates utilisés dans l'alimentation animale (0,90 à 1,0 million de tonnes par an de P_2O_5). Les capacités fournies dans le tableau 6.13 sont celles des membres CEFIC et celles de ceux qui ne sont pas des membres, estimées par les membres CEFIC. La proportion la plus importante des phosphates utilisés dans l'alimentation animale est produite dans l'Union Européenne (des capacités d'environ 2,14 à 2,34 millions de tonnes par an). Une analyse des capacités par procédé indique que les phosphates utilisés dans l'alimentation animale sont principalement produits par la voie à l'acide phosphorique. L'autre partie des phosphates utilisés dans l'alimentation animale est produite par la voie à l'acide chlorhydrique, dans laquelle les capacités représentent la somme des phosphates inorganiques (basés sur le phosphate de calcium minéral) et organiques (basés sur les os) utilisés dans l'alimentation animale.

Les capacités de production totales estimées en Europe des phosphates utilisés dans l'alimentation animale sont fournies dans le tableau 6.13.

Pays de production	**Nombre de producteurs**	**Capacités totales estimées min – max de kt par an**
Italie	3	235 à 325
Grèce	1	40 à 60
France	2	220 à 260
Allemagne	2	25 à 30
Royaume-Uni	1	5 à 10
Espagne + Portugal	4	330 à 365
Bénélux	3	860 à 865
Scandinavie	1	425
Europe de l'Est	3	60 à 185
Total estimé pour l'Europe	**20**	**2 200 à 2 525**

		(904 à 1 037 sous forme de P_2O_5)
Total estimé par procédé : Acide phosphorique Acide chlorhydrique (y compris les os)		 1 655 à 1 925 545 à 600

Tableau 6.13 : Capacités de production totales estimées en Europe des phosphates utilisés dans l'alimentation animale [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2 Procédés industriels

6.4.2.1 Procédés à base d'acide phosphorique

6.4.2.1.1 Phosphate dicalcique (PDC)

L'acide phosphorique purifié est mis à réagir avec de la chaux vive et/ou du carbonate de calcium dans des conditions strictement contrôlées. Les principales réactions sont :

$$H_3PO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaHPO_4 + CO_2 + H_2O$$

et/ou

$$H_3PO_4 + CaO \rightarrow CaHPO_4 + H_2O$$

Raw materials	Matières premières
Storage, chalk/limestone , purified H_3PO_4, H_2SO_4	Stockage, craie/calcaire, H_3PO_4 purifié, H_2SO_4
Storage tank warm water	Eau tiède dans la cuve de stockage
Dosing chalk/limestone Purified H_3PO_4, H_2SO_4	Dosage de la craie/calcaire, H_3PO_4 purifié, H_2SO_4
Dust	Poussières
Exhaust	Évacuation
Gas scrubber	Épurateur de gaz
Cyclone	Cyclone
Mixing and réaction	Mélange et réaction
Exhaust	Évacuation
Filter	Filtre
Cyclone	Cyclone
Drying	Séchage
Sieving	Tamisage
Coarse	particules grossières
Crushing	Écrasement
Dust	Poussières
Transport to silo	Transport au silo
Storage in silo	Stockage dans le silo
Final PDC product	Produit PDC final

Figure 6.5 : Schéma de principe : procédé de phosphate dicalcique (DCP) [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.2 Phosphate monocalcique (PMC)

Le phosphate monocalcique de qualité alimentation animale est produit par réaction d'acide phosphorique purifié et d'une source de calcium dans un granulateur dans des conditions précises. Soit le phosphate dicalcique (voir la description ci-dessous) soit le calcaire/la chaux vive (voir la description ci-dessous) peut être utilisé comme source de calcium. Après granulation, le produit est criblé en une taille de granules appropriée, refroidi et stocké.

Réaction avec le phosphate dicalcique

Le phosphate monocalcique est obtenu par une réaction directe d'acide phosphorique défluoré et purifié concentré avec du phosphate dicalcique. Il existe également des signes mettant en évidence la présence d'une petite quantité de phosphate dicalcique n'ayant pas réagi. La réaction globale est:

$$H_3PO_4 + CaHPO_4 + H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2H_2O$$

ou

$$H_3PO_4 + CaHPO_4 2H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2H_2O + H_2O$$

DCP suspension	Suspension PDC
H_3PO_4	H_3PO_4
Granulator	Granulateur
Dryer	Séchoir
Air	Air
Fuel	Combustible
Dust	Poussières
Dust filter	Filtre à poussières
Gas	Gaz
Exhaust	Évacuation
Coarse	particules grossières
Mill	Broyage
Fines + dust	Fines + poussières
Sieve	Tamis
Fine	Fines
Dust	Poussières
Dust bunker	Accumulateur de poussières
Normal	Normal
Storage MCP normal	Stockage de PMC normal
Storage MCP fine	Stockage de fines de PMC

Figure 6.6 : Schéma de principe : procédé de phosphate monocalcique (MCP) [65, CEFIC-IFP, 2004]

Réaction avec du calcaire/de la chaux vive

Le phosphate monocalcique est obtenu par une réaction directe d'acide phosphorique défluoré et purifié concentré avec du calcaire finement moulu ou de la chaux vive. La réaction globale est :

$$2\ H_3PO_4 + CaCO_3 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2H_2O + CO_2$$

ou

$$2\ H_3PO_4 + CaO \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2H_2O$$

En outre, il existe également des signes mettant en évidence la formation de phosphate dicalcique lors du procédé de neutralisation :

$$H_3PO_4 + CaCO_3 \leftrightarrow CaHPO_4 + CO_2 + H_2O$$

$$H_3PO_4 + CaCO_3 + 2\ H_2O \leftrightarrow CaHPO_4\ 2\ H_2O + CO_2$$

6.4.2.1.3 Phosphate monodicalcique (PMDC)

Le phosphate monodicalcique, un intermédiaire granulaire entre le monocalcique et le dicalcique à un rapport du calcium au phosphore d'approximativement 1/1, est produit par réaction d'acide phosphorique purifié et d'une source de calcium dans un granulateur dans des conditions précises. Soit le phosphate dicalcique soit le calcaire peut être utilisé comme source de calcium. Après granulation, le produit est criblé en une taille granulaire appropriée, refroidi et stocké.

La réaction avec le phosphate dicalcique est :

$$H_3PO_4 + 2\ CaHPO_4 + H_2O \rightarrow CaHPO_4Ca(H_2PO_4)_2H_2O$$
ou
$$H_3PO_4 + 2\ CaHPO_4\ 2\ H_2O \rightarrow CaHPO_4Ca(H_2PO_4)_2H_2O + H_2O$$

La réaction avec le calcaire est :

$$3\ H_3PO_4 + 2\ CaCO_3 \rightarrow CaHPO_4\ Ca(H_2PO_4)_2H_2O + 2\ CO_2 + H_2O$$

6.4.2.1.4 Phosphate de calcium-magnésium (PCaMg)

Le phosphate de calcium-magnésium est produit à partir de sources finement moulues de magnésium et de calcium conjointement à de l'acide phosphorique. Toutes les matières premières sont dosées dans un granulateur, où les réactions chimiques ont lieu dans des conditions strictement contrôlées. Après granulation, le produit est criblé, refroidi et stocké. Ce mode opératoire a pour résultat un produit final qui consiste en un complexe chimique contenant tous les macro-éléments ajoutés. La réaction est :

$$H_3PO_4 + CaCO_3 + MgO \rightarrow (Ca, Mg)(H_2PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$$

H_3PO_4	H_3PO_4
Granulator	Granulateur
Dryer	Séchoir
Air	Air
Fuel	Combustible
Dust	Poussières
Dust filter	Filtre à poussières
Gas	Gaz
Exhaust	Évacuation
Coarse	particules grossières
Mill	Broyage
MgO	MgO
$CaCO_3$	$CaCO_3$
Fines + dust	Fines + poussières
Sieve	Tamis
Fine	Fines
Dust	Poussières
Dust bunker	Accumulateur de poussières
Normal	Normal
Storage CaMgP normal	Stockage de PCaMg normal
Storage CaMgM fine	Stockage de fines de PCaMg

Figure 6.7 : Schéma de principe : procédé de phosphate de calcium-magnésium (PCaMg) [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.5 Phosphate de magnésium (PMg)

Le phosphate de magnésium est produit par réaction d'acide phosphorique purifié et d'oxyde de magnésium dans un granulateur dans des conditions précises. Après granulation, le produit est criblé, refroidi et stocké.

La réaction est :

$$nH_3PO_4\ (aq.) + Mg^{2+} \rightarrow (Mg)(H_mPO_4)_n\ x\ H_2O$$
Acide phosphorique + ions magnésium → complexe de phosphate de magnésium

Raw materials	Matières premières
Storage, purified H_3PO_4, MgO	Stockage, H_3PO_4 purifié, MgO

Storage tank warm water	Eau tiède dans la cuve de stockage
Dosing MgO, purified H_3PO_4	Dosage de MgO, H_3PO_4 purifié,
Water, return product	Eau, produit de retour
Mixing and reaction	Mélange et réaction
Filter	Filtre
Exhaust	Évacuation
Dust	Poussières
Return product	Produit de retour
Drying	Séchage
Cyclone	Cyclone
Gas scrubber	Épurateur de gaz
Exhaust	Évacuation
Dust	Poussières
Cooling	Refroidissement
Filter	Filtre
Exhaust	Évacuation
Dust	Poussières
Fine	Fines
Sieve	Tamis
Coarse	Particules grossières
Crushing	Écrasement
Transport to storage	Transport pour stockage
Storage in silos	Stockage dans les silos
Final MgP product	Produit PMg final

Figure 6.8 : Schéma de principe : procédé de phosphate de magnésium (PMg) [65,CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.6 Phosphate de sodium-calcium-magnésium (PNaCaMg)

Le phosphate de sodium-calcium-magnésium est produit à partir de sources finement moulues de magnésium, de sodium et de calcium conjointement à de l'acide phosphorique. Toutes les matières premières sont dosées dans un granulateur, où les réactions chimiques ont lieu dans des conditions strictement contrôlées. Après granulation, le produit est criblé, refroidi et stocké. Ce mode opératoire a pour résultat un produit final qui consiste en un complexe chimique contenant tous les macro-éléments ajoutés. La réaction principale est (toutefois, la formule de la réaction n'est pas équilibrée) :

$$nH_3PO_4\ (aq.) + Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} \rightarrow (Na, Ca, Mg)(H_mPO_4)_n \times H_2O$$

Acide phosphorique + ions Na, Ca et Mg → complexe de phosphate de sodium-calcium-magnésium

Phosphoric acid	acide phosphorique
Water	eau
Granulator	granulateur
Sodium source	source de sodium
Calcium source	source de calcium
Magnesium source	source de magnésium
Dust	poussières
Exhaust gas	échappement gazeux
Dryer	séchoir
Hot air	air chaud
Gas	gaz
Dust filter and scrubber system	système de filtre à poussière et d'épurateur
Sieving and crushing	tamisage et écrasement
Cooler	refroidisseur
Storage in silo	stockage dans un silo

Figure 6.9 : Schéma de principe : procédé de phosphate de sodium-calcium-magnésium (PNaCaMg) [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.7 Phosphate monosodique (PMS)

Le phosphate monosodique est produit par réaction d'acide phosphorique pur et d'une source de sodium dans un granulateur dans des conditions précises. La source de sodium peut être soit de l'hydroxyde de sodium soit du carbonate de sodium. Après granulation, le produit est criblé, refroidi et stocké. La réaction est :

$$H_3PO_4(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

Acide phosphorique + hydroxyde de sodium → phosphate monosodique + eau

ou

$$2\ H_3PO_4(aq) + Na_2CO_3 \rightarrow 2\ NaH_2PO_4 + H_2O + CO_2$$

Acide phosphorique + carbonate de sodium → phosphate monosodique + eau + oxyde de carbone

L'organigramme d'un procédé de production de PMS est très similaire à celui du procédé de PNaCaMg illustré sur la figure 6.9 ci-dessus, mais dans ce cas, seule la source de Na est introduite dans le granulateur (aucune source de Ca ni de Mg).

6.4.2.1.8 Phosphate monoammonique (PMA)

Le phosphate monoammonique est produit par la réaction chimique d'acide phosphorique purifié avec de l'ammoniac dans des conditions strictement contrôlées. Après granulation, le produit est criblé, refroidi et stocké (voir le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE).
La réaction est :

$$H_3PO_4(aq) + NH_3 \rightarrow NH_4H_2PO_4$$

Acide phosphorique + ammonium → phosphate monoammonique

6.4.2.2 Procédés à base d'acide chlorhydrique (phosphate dicalcique)

6.4.2.2.1 À partir de phosphate de calcium minéral

Le phosphate dicalcique est produit conformément aux étapes suivantes :

1) le phosphate de calcium minéral est digéré avec de l'acide chlorhydrique dans des conditions précises, strictement contrôlées, nécessaires pour la production de phosphate monocalcique.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\ HCl \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ CaCl_2$$

2) Le phosphate monocalcique est précipité avec du calcaire ou du lait de chaux, et des cristaux de phosphate dicalcique sont formés :

$$Ca(H_2PO_4)_2 + CaCO_3 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ (CaH(PO_4)\ 2\ H_2O) + CO_2$$
$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ (CaH(PO_4)\ 2\ H_2O).$$

3) Filtration et séchage du phosphate dicalcique.

<u>La production de phosphate dicalcique : description du procédé</u>
Le phosphate de calcium minéral est tamisé et moulu avant d'être digéré avec de l'acide chlorhydrique. Les émissions de poussières dans l'atmosphère sont réduites au minimum grâce à l'utilisation d'un équipement d'élimination des poussières adéquat. La poussière collectée est également expédiée au secteur de digestion. Le phosphate de calcium minéral moulu est digéré dans de l'acide chlorhydrique dilué dans des réacteurs de digestion. Les résidus insolubles sont séparés dans des épaississeurs avec une commande centrale et, après lavage et filtration par les filtres-presses, ils sont stockés dans une décharge contrôlée. Le trop-plein des épaississeurs (solution de phosphate monocalcique) est expédié à la prochaine étape de procédé. Pour prévenir les problèmes d'odeur, l'air des réacteurs de digestion est collecté et traité chimiquement avant

d'être libéré dans l'atmosphère. Dans une section de cristallisation, la solution de phosphate monocalcique est traitée avec du calcaire ou du lait de chaux pour faire précipiter les cristaux de phosphate dicalcique. Les cristaux sont séparés dans les épaississeurs, filtrés (filtration sous vide) et séchés (séchoirs à tambour). L'effluent gazeux des séchoirs est traité dans des dispositifs d'élimination des poussières par voie humide et sèche avant d'être libéré dans l'atmosphère.

Un schéma de principe pour le procédé de phosphate dicalcique basé sur la voie à l'acide chlorhydrique est fourni sur la figure 6.10 ci-dessous.
HCl
HCl dilué
Trop-plein
Lavage
Précipité
Traitement des boues
Précipité
Eau
Digestion
Conditionnement du phosphate de calcium minéral
Stockage du phosphate de calcium minéral
Arrivée de phosphate de calcium minéral
Trop-plein
$CaCO_3$
$Ca(OH)_3$
Cristallisation
Décantation
Trop-plein
Traitement des eaux usées
Précipité
Filtration
Séchage de PDC
Combustible
Stockage de PDC

Figure 6.10 : Schéma de principe : voie de procédé de phosphate dicalcique basée sur l'acide chlorhydrique [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.2.2 À partir des phosphates d'os (phosphate dicalcique)

Le procédé de production pour ce type de phosphates dicalciques est très similaire à celui décrit dans la Section 6.4.2.2.1. La matière première est la principale différence.

Lors de la fabrication de gélatine (voir le document de référence BREF sur les Abattoirs et les Industries des Produits Intermédiaires pour les Animaux), le phosphate tricalcique est retiré des os et dissout avec de l'acide chlorhydrique dans des conditions précises, strictement contrôlées. Les ions phosphate obtenus sont précipités avec du calcaire ou du lait de chaux. Le phosphate dicalcique résultant est séparé du résidu et séché en une poudre.

Les réactions sont les suivantes :

1) les os sont digérés avec de l'acide chlorhydrique dans des conditions précises, strictement contrôlées, avec production de phosphate monocalcique.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\ HCl \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ CaCl_2$$

2) Le phosphate monocalcique est précipité avec du calcaire ou du lait de chaux, et des cristaux de phosphate dicalcique sont formés.

$$Ca(H_2PO_4)_2 + CaCO_3 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ (CaH(PO_4)\ 2\ H_2O) + CO_2$$
$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ (CaH(PO_4)\ 2\ H_2O)$$

6.4.3 Valeurs actuelles de consommation et d'émission

6.4.3.1 Phosphate dicalcique : la voie de procédé à partir d'acide phosphorique

Les valeurs de consommation et d'émission fournies dans le tableau 6.14 et le tableau 6.15 ci-dessous correspondent à la production de phosphate dicalcique (PDC) à partir d'acide phosphorique de qualité alimentation animale purifié.

Comme indiqué sur la figure 6.4, l'acide phosphorique est produit à partir de phosphate de calcium minéral. Ce procédé est décrit dans le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE. Les principaux aspects environnementaux de la production d'acide phosphorique par le procédé par voie humide sont les émissions de composés fluorés gazeux et de poussières, de rejets dans l'eau, de déchets de gypse et de radioactivité. Lors de la production d'acide phosphorique, les impuretés sont distribuées entre l'acide phosphorique et le gypse. C'est pour cette raison que l'acide phosphorique doit être davantage purifié pour devenir de l'acide phosphorique de grade alimentation animale.

La purification d'acide phosphorique n'a pas été décrite dans le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE car, pour la plupart des procédés de production d'engrais, une telle étape n'est pas nécessaire. Les informations précises relatives à la consommation et aux émissions de l'étape de purification d'acide phosphorique ne sont pas disponibles.

Les valeurs de consommation d'énergie et d'eau pour la production de phosphate dicalcique (PDC) basée sur l'acide phosphorique de qualité alimentation animale purifié sont fournies dans le tableau 6.14.

Matières premières	
H_3PO_4 de qualité alimentation animale purifié, sous forme de P_2O_5	0,41 à 0,49 tonne de P_2O_5 par tonne de PDC 18 %
CaO et/ou $CaCO_3$ sous forme de Ca	0,24 à 0,28 tonne de Ca par tonne de PDC 18 %
Énergie	
Électricité	20 à 120 kWh par tonne de PDC 18 %
Pétrole	0 à 0,028 tonne par tonne de PDC 18 %
Gaz naturel	0 à 27,1 m^3 par tonne de PDC 18 %
Consommation énergétique totale	37 à 348 kWh par tonne de PDC 18 %
Eau	0 à 0,45 m^3 par tonne de PDC 18 %

Tableau 6.14 : Valeurs de consommation : production de phosphate dicalcique par la voie à l'acide phosphorique [65, CEFIC-IFP, 2004]

Dans le tableau 6.15, les valeurs des émissions pour la production de phosphate dicalcique (PDC) basée sur l'acide phosphorique de qualité alimentation animale purifié sont fournies.

Émissions dans l'air*	
Volume d'échappement gazeux	1 950 à 7 800 m^3 par tonne de PDC 18 %
Fluor dans l'échappement gazeux (mg de F par m^3 d'échappement)	Sous la limite de détection ou non disponible
Poussières dans l'échappement gazeux	0,13 à 25 mg de poussières par m^3 d'échappement gazeux
Émissions dans l'eau*	
Volume des eaux usées	0 à 0,15 m^3 par tonne de PDC 18 %
Phosphore dans les eaux usées	0 à 5 g de P par m^3 d'eaux usées
Déchets solides*	
Nature des résidus	Poussières provenant du nettoyage des installations et de l'équipement

Quantités de déchets solides	0 à 2 kg par tonne de PDC 18 %
Destination/techniques de réutilisation	Production d'engrais ou élimination
* Excluant la production et la purification d'acide phosphorique	

Tableau 6.15 : Valeurs des émissions : production de phosphate dicalcique par la voie à partir à partir d'acide phosphorique [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.3.2 Phosphate dicalcique : la voie de procédé à partir d'acide chlorhydrique

Les valeurs actuelles de consommation et d'émission fournies dans le tableau 6.16 et le tableau 6.17 ci-dessous correspondent à la production de phosphate dicalcique (DCP) basée sur la voie à l'acide phosphorique (à partir de phosphate de calcium minéral uniquement).

Dans le tableau 6.16, les valeurs de consommation pour la production de phosphate dicalcique (DCP) basée sur l'acide chlorhydrique et le phosphate de calcium minéral, sont fournies.

Matières premières	
Phosphate de calcium minéral	1,3 à 1,5 tonnes de minéral par tonne de PDC 18 %
Acide chlorhydrique (HCl 100 %)	0,60 à 0,80 tonne de HCl 100 % par tonne de PDC 18 %
CaO, $Ca(OH)_2$ ou $CaCO_3$ sous forme de Ca	0,125 à 0,290 tonne de Ca par tonne de PDC 18 %
Énergie	
Électricité	51 à 205 kWh par tonne de PDC 18 %
Pétrole	0 à 0,058 tonne par tonne de PDC 18 %
Gaz naturel	0 à 100 m^3 par tonne de PDC 18 %
Consommation énergétique totale	547 à 1 145 kWh par tonne de PDC 18 %
Eau	19,5 à 33,0 m^3 par tonne de PDC 18 %

Tableau 6.16 : Valeurs de consommation : production de phosphate dicalcique, par la voie à l'acide chlorhydrique [65, CEFIC-IFP, 2004]

Dans le tableau 6.17, les valeurs des émissions pour la production de phosphate dicalcique (PDC) basée sur l'acide chlorhydrique et le phosphate de calcium minéral, sont fournies

Émissions dans l'air	
Volume d'échappement gazeux	2 400 à 9 000 m^3 par tonne de PDC 18 %
Fluor dans l'échappement gazeux (mg de F par m^3 d'échappement gazeux	Sous la limite de détection ou non disponible
Chlorure d'hydrogène	10 à 30 mg de HCl par m^3 d'échappement gazeux
Poussière dans l'échappement gazeux	10 à 50 mg de poussières par m^3 d'échappement gazeux
Émissions dans l'eau	
Volume des eaux usées	20 à 34 m^3 par tonne de PDC 18 %
Phosphore dans les eaux usées	1 à 8 g de P par m^3 d'eaux usées
Chlorure de calcium dans les eaux usées	30 à 70 kg de $CaCl_2$ par m^3 d'eaux usées
Métaux dans les eaux usées	< 1 ppm par m^3 d'eaux usées (la somme de Cd, As, Pb, Hg, Cr, Cu, Ni, Zn)
Déchets solides	
Nature des résidus	Insolubles ; gâteaux de filtration
Quantités des déchets solides	100 à 240 kg par tonne de PDC 18 %
Destination/techniques de réutilisation	Production d'engrais ou stockage contrôlé

Tableau 6.17 : Valeurs des émissions : production de phosphate dicalcique, par la voie à l'acide chlorhydrique [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.4 Techniques à prendre en considération pour déterminer les meilleures techniques disponibles (MTD)

Pour une introduction sur la compréhension de la section « techniques à prendre en considération pour déterminer les meilleures techniques disponibles (MTD) », et de ses contenus, se reporter à la section 6.2.4.

Les phosphates utilisés dans l'alimentation animale, avec leur principal produit phosphate dicalcique (PDC), sont produits dans l'Union Européenne en utilisant deux principales voie de procédé : la voie à l'acide phosphorique et la voie à l'acide chlorhydrique. La troisième voie, basée sur le procédé d'échanges ioniques n'est pas incluse dans le présent document, puisque l'unique usine dans l'Union Européenne qui utilisait ce procédé a fermé. [85, EIPPCB, 2004-2005].

6.4.4.1 Phosphate dicalcique : la voie de procédé d'acide phosphorique

Dans quelques cas, la purification a lieu dans une usine spécialisée en employant l'extraction au solvant qui conduit à la production d'un acide phosphorique de haute qualité. Éventuellement, des techniques supplémentaires peuvent être appliquées (pour l'élimination de l'arsenic, du sulfate ou du fluorure).

Toutefois, en raison de l'absence d'informations suffisantes et de données détaillées, une technique relative aux voies de procédé disponibles pour la purification d'acide phosphorique de qualité non engrais « vert », appartenant à un degré variable à la famille entière des phosphates utilisés dans l'alimentation animale, dans l'alimentation et dans la détergence, n'a pas été incluse dans le présent document. Pour les informations relatives à cette technique, voir le document « Informations supplémentaires soumises lors de l'échange d'informations sur l'industrie PCIGV - S », accessibles sur le site Web EIPPCB. Dans le présent document, la production soit par un procédé chimique soit par un procédé physique (extraction au solvant) est décrite.

6.4.4.1.1 Récupération des déversements à partir du conditionnement acide, de la réaction et de la réutilisation de l'eau

Description
Toutes les opérations de conditionnement de l'acide phosphorique ont lieu dans une enceinte fermée, où tous les déversements peuvent être récupérés. L'eau de drainage récupérée est utilisée pour diluer l'acide. Les gaz, la vapeur d'eau et les poussières provenant du réacteur peuvent être soit lavés dans un épurateur, en utilisant de l'eau pour diluer l'acide, soit expédiés au séchoir. Dans diverses usines de production utilisant ce procédé, il n'y a pas ou très peu de quantité d'eaux usées. Lorsqu'on n'utilise pas d'épurateur à titre d'équipement de dépoussiérage, l'addition d'eau au système n'est pas nécessaire et les eaux usées ne sont pas générées. Lorsqu'on utilise un épurateur, l'eau peut être maintenue dans une boucle fermée. De cette manière, le procédé permet à l'eau d'être réutilisée.

Il est également fait référence dans le présent document en particulier au document de référence BREF sur les systèmes communs de gestion et de traitement des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique.

Avantages pour l'environnement
La récupération des déversements acides, le lavage des gaz et des vapeurs, le dépoussiérage des effluents gazeux, et l'avantage de la réutilisation de l'eau, pour réduire l'impact de la production de PDC sur l'environnement.

Effets inter-milieux
Aucun effet indésirable ni inconvénient n'est provoqué par la mise en œuvre de cette technique.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée n'a été soumise. Voir la Section 6.4.3.1.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant des phosphates utilisés dans l'alimentation animale par la voie à l'acide phosphorique.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement et la réutilisation de l'eau.

Exemples d'installation
Cette technique est utilisée dans plusieurs usines, incluant une usine de phosphates utilisés dans l'alimentation animale et de qualité détergence à Huelva, en Espagne.

Références
[65, CEFIC-IFP, 2004], (93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.4.4.1.2 Dépoussiérage de l'air des opérations de séchage

Description
Si le produit a besoin d'être séché, des séchoirs rotatifs, à lit fluidisé ou instantanés peuvent être utilisés. Tous nécessitent de grandes quantités d'air de séchage. Cet air a besoin d'être dépoussiéré avant d'être libéré dans l'atmosphère. Le gaz naturel ou le pétrole est utilisé comme source d'énergie. Les séchoirs, les convoyeurs, les cribles, les broyeurs et divers points dans le procédé de production sont tous reliés à un système de dépoussiérage.

Un équipement de dépoussiérage, tel que des cyclones, des épurateurs et des filtres, est utilisé à cette fin. La poussière collectée est récupérée et réutilisée dans le procédé de production.

Voir également le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE et le document de référence sur les systèmes communs de gestion et de traitement des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique.

Avantages pour l'environnement
Le dépoussiérage de l'air provenant des systèmes de séchage et de l'équipement pour la manipulation.

Effets inter-milieux
Aucun effet indésirable ni inconvénient n'a été provoqué par la mise en œuvre de cette technique.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée n'a été soumise.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant des phosphates utilisés dans l'alimentation animale par la voie à l'acide phosphorique.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement et la récupération des poussières de PDC.

Exemples d'installation
Cette technique est utilisée dans plusieurs usines, incluant une usine de phosphates utilisés dans l'alimentation animale et de qualité détergence à Huelva, en Espagne.

Références
[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.4.4.2 Phosphate dicalcique : la voie de procédé d'acide chlorhydrique

Les cinq techniques suivantes sont identifiées pour la production de PDC par la voie à l'acide chlorhydrique, dans laquelle le phosphate de calcium minéral est utilisé [65, CEFIC-IFP, 2004].

Il convient de remarquer que les techniques utilisées dans la production de PDC dans lesquelles des os d'animaux sont utilisés sont similaires à celles décrites ci-dessous. La matière première secondaire (les os d'animaux et non pas le phosphate de calcium minéral) est la principale différence.

Pour les informations sur les techniques relatives à la fabrication de gélatine, voir le document de référence BREF sur les Abattoirs et les Industries des Produits Intermédiaires pour les Animaux (SA).

6.4.4.2.1 Production intégrée de phosphate dicalcique et de sulfate de potassium

Description
La production de phosphate dicalcique par la voie de procédé d'acide chlorhydrique est associée, dans la plupart des cas, à la production de sulfate de potassium pour les engrais. L'acide sulfurique réagit avec du chlorure de potassium dans un four avec la formation de sulfate de potassium et d'acide chlorhydrique, ce dernier est ensuite utilisé pour la production de PDC. La production intégrée de PDC et de K_2SO_4, conduit à la réduction au minimum de l'utilisation des matières premières et de l'énergie, et est une technique spécifique pour la production de PDC par la voie à l'acide chlorhydrique.

Avantages pour l'environnement
Au lieu de considérer l'acide chlorhydrique comme un flux de déchets, il est en outre utilisé pour la production de phosphate dicalcique cristallin.

Effets inter-milieux
Les effets en milieux croisés n'ont pas été rapportés, toutefois, lors de l'analyse de cette technique en détail approfondi, il convient de prendre également en compte des facteurs relevés dans l'Annexe IV de la Directive IPPC.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée n'a été soumise. Voir les niveaux de consommation et d'émission inclus dans la section 6.4.3.2.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant des phosphates utilisés dans l'alimentation animale par la voie de procédé d'acide chlorhydrique.

Motivation de la mise en œuvre
L'utilisation du sous-produit HCl dans le but de protéger l'environnement et de diminuer le coût de production de PDC.

Exemples d'installation
Aucune donnée n'a été soumise, toutefois, cette technique est utilisée dans quelques usines.

Référence
[65, CEFIX-IFP, 2004].

6.4.4.2.2. Réduction des émissions dans l'air : poussière, odeur et bruit

Description
La poussière et l'odeur sont les uniques expulsions pertinentes dans l'atmosphère lors de la production des phosphates utilisés dans l'alimentation animale basée sur le procédé de production d'acide chlorhydrique. Dans ce procédé, il n'y a aucune émission de fluorures gazeux dans l'atmosphère. Les émissions de poussières sont générées principalement lors du déchargement, de

la manipulation (acheminement) et du stockage des matières premières et des produits finaux. La poussière est également générée à divers points dans le procédé de production de phosphates utilisés dans l'alimentation animale. Le phosphate de calcium minéral, qui est la matière première solide utilisée pour la production des phosphates inorganiques utilisés dans l'alimentation animale, peut être une matière poussiéreuse. Le phosphate de calcium minéral est normalement transporté par bateau, déchargé par des grues et transféré pour le stockage. Dans le but de limiter les émissions de poussières lors des débarquements de phosphate de calcium minéral, des déchargeurs de bateau spécialement conçus avec un équipement d'élimination des poussières intégré sont utilisés.

Le chargement sans poussière des phosphates inorganiques utilisés dans l'alimentation animale dans ou à partir des camions, des trains et des bateaux, est garanti par l'utilisation de systèmes de chargement avec une élimination des poussières intégrée ou centralisée. Les émissions de poussières à la source sont également maintenues aussi basses que possible par le stockage des matières premières et des produits finaux dans des silos réservés ou des entrepôts fermés. Des chargeurs de baie et des racloirs manipulent la matière dans le stockage. La poussière générée à divers points dans le procédé de production (par exemple, lors de la manipulation des produits poussiéreux et lors du procédé de séchage), demeure limitée du fait de l'installation de filtres à poussières à plusieurs points dans le procédé. La poussière collectée dans ces filtres est récupérée et réutilisée dans le procédé de production. Les gaz de ventilation provenant des réacteurs de digestion du phosphate de calcium minéral sont traités dans des épurateurs par voie humide pour prévenir les émissions d'odeur.

Les liquides d'épuration sont recyclés à nouveau dans le procédé de production. Les broyeurs sont l'unique équipement avéré provoquant du bruit. Pour réduire le bruit, les machines de broyage sont installées à l'intérieur des locaux équipés de murs insonorisés.

Voir également le document de référence BREF sur les PCIGV - AAE et le document de référence BREF sur les systèmes communs de gestion et de traitement des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique.

Avantages pour l'environnement
L'émission réduite de poussières, d'odeurs et de bruits dans l'environnement.

Effets inter-milieux
Aucun effet indésirable ni aucun inconvénient n'a été provoqué par la mise en œuvre de cette technique.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée n'a été soumise, toutefois, il est fait référence dans le présent document aux niveaux de consommation et d'émission inclus dans la section 6.4.3.2.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant des phosphates utilisés dans l'alimentation animale par la voie à l'acide chlorhydrique.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement (réduction des émissions de poussières, d'odeurs et de bruits) et la récupération des poussières de PDC.

Exemples d'installation
Aucune donnée n'a été soumise, toutefois, cette technique est utilisée dans quelques usines.

Références
[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.4.4.2.3 Traitement des effluents liquides

Description

Lors de la production de PDC par la voie de procédé d'acide chlorhydrique, du chlorure de calcium et quelques-unes des impuretés dérivées du phosphate de calcium minéral sont libérés dans les eaux usées. Il a été rapporté que la récupération du chlorure de calcium solide dissout dans les eaux usées n'est pas faisable pour des raisons techniques, économiques et environnementales. La distillation a pour résultat des émissions de CO_2 et requiert une grande quantité d'énergie principalement dans la forme de vapeur pour concentrer la solution diluée en chlorure de calcium solide. De plus, le marché pour le chlorure de calcium est limité et le sel concentré devrait être entreposé. C'est pour ces raisons qu'il n'y a pas d'unité de récupération du chlorure de calcium présente dans les usines de production de phosphates utilisés dans l'alimentation animale (voir également la Section 7.11).

Il est également fait référence dans le présent document en particulier au document de référence BREF sur les systèmes communs de gestion et de traitement des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique.

Avantages pour l'environnement
Les eaux usées sont purifiées (par la séparation des impuretés dérivées du phosphate de calcium minéral dans les épaississeurs, suivie par le lavage et la filtration des impuretés par un filtre-presse) avant qu'elles ne soient déchargées dans un cours d'eau naturel.

Effets inter-milieux
Étant donné que le marché pour le chlorure de calcium est très limité, les quantités substantielles de $CaCl_2$ dissout dans les eaux usées sont dirigées dans un cours d'eau naturel.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée n'a été soumise, toutefois, il est fait référence dans le présent document aux niveaux de consommation et d'émission inclus dans la section 6.4.3.2.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant des phosphates utilisés dans l'alimentation animale par la voie à l'acide chlorhydrique.

Motivation de la mise en œuvre
Une grande quantité d'énergie requise pour concentrer la solution diluée en chlorure de calcium solide.

Exemples d'installation
Aucune donnée n'a été soumise, toutefois, cette technique est utilisée dans quelques usines.

Références
[65, CEFIC-IFP, 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

6.4.4.2.4 Séparation du résidu insoluble à partir du phosphate de calcium minéral

Description
Pour produire des phosphates utilisés dans l'alimentation animale de haute qualité par la voie de procédé d'acide chlorhydrique avec une teneur minimale en substance indésirable, les impuretés insolubles provenant du phosphate de calcium minéral sont séparées dans la forme de substances résiduelles solides, qui consistent principalement en fluorure de calcium. Dans le but de réduire la quantité des effluents solides, un procédé de digestion à contre-courant permet d'optimiser l'extraction du phosphore à partir du phosphate de calcium minéral.

Radioactivité du résidu insoluble provenant du phosphate de calcium minéral : toutes les matières naturelles contiennent des nucléides radioactifs d'origine naturelle. La radioactivité du phosphate de calcium minéral provient principalement de la série à

désintégration radioactive de U-238. Lors de la production des phosphates utilisés dans l'alimentation animale par le procédé d'acide chlorhydrique, le principal nucléide radioactif, le radium, demeure essentiellement dans le résidu insoluble provenant du phosphate de calcium minéral.

Valorisation du résidu insoluble provenant du phosphate de calcium minéral : il est rapporté que la valorisation des substances résiduelles solides à titre de matière première secondaire dans l'industrie du fluor est impossible du fait de la présence d'impuretés telles que le silicium, le radium et le phosphore. De même, dans l'industrie du ciment, il est impossible d'utiliser l'effluent solide du fait de la présence de phosphore et de radium. Dans le but de réduire le volume des déchets solubles au minimum, une forme déshydratée est obtenue par des filtres-presses.

Qui plus est, de cette manière, les substances résiduelles déshydratées sont également physiquement plus stables. Étant donné que le résidu est inflammable, il est rapporté que la décharge est effectuée suivant un mode sûr et écoénergétique et qu'elle est conforme aux nouvelles dispositions de la directive européenne sur l'immersion des déchets. Une attention spéciale est accordée à la prévention des poussières, de la pollution du sol et des eaux souterraines autour du site de la décharge, ainsi qu'au dépistage et à la surveillance de la radioactivité dans le résidu insoluble provenant du phosphate de calcium minéral.

Avantages pour l'environnement
La séparation du résidu (qui consiste essentiellement en fluorure de calcium) à partir du phosphate de calcium minéral, confère un avantage environnemental, puisque la teneur en fluor provenant du phosphate de calcium minéral est réduite à la forme insoluble, avant que le résidu ne soit déposé dans la décharge.

Effets inter-milieux
Le principal composant dans le résidu (notamment le CaF_2) et les autres impuretés chimiques inorganiques, telles que le silicium, le radium et le phosphore, sont déposés dans la décharge.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée n'a été soumise (voir la section 6.4.3.2).

Applicabilité
Applicable aux usines produisant des phosphates utilisés dans l'alimentation animale par la voie à l'acide chlorhydrique.

Motivation de la mise en œuvre
La qualité optimale des phosphates utilisés dans l'alimentation animale qui sont produits.

Exemples d'installation
Aucune donnée n'a été soumise, toutefois, cette technique est utilisée dans quelques usines.

Références
[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004]

6.4.4.2.5 Effluents solides : les boues provenant du nettoyage des eaux usées

Description
Lors de la production des phosphates utilisés dans l'alimentation animale de haute qualité par le procédé d'acide chlorhydrique avec une teneur minimale en éléments indésirables, un certain nombre de métaux lourds dérivés du phosphate de calcium minéral sont passés via les étapes de

digestion, de cristallisation et de décantation du procédé et sont finalement libérés dans les eaux usées. Les courants des eaux usées sont purifiés dans différentes étapes avant qu'ils ne soient évacués et, en particulier, ils ne contiennent pas de phosphore parce que la précipitation du phosphate de calcium est effectuée d'une manière telle que l'efficacité de précipitation est optimisée.

La boue contenant les éléments lourds dans une forme non-lessivée concentrée peut être aisément déshydratée par des filtres-presses. Étant donné que la boue ne peut pas être recyclée, et puisqu'elle est ininflammable, l'utilisation de la décharge suivant un mode sûr et écoénergétique est conforme aux nouvelles dispositions de la directive européenne sur l'immersion des déchets.

Avantages pour l'environnement
Les eaux usées dérivées de la production des phosphates utilisés dans l'alimentation animale par la voie de procédé d'acide chlorhydrique sont purifiées dans différentes étapes de procédé, suivies par un procédé physico-chimique avant qu'elles ne soient évacuées dans un cours d'eau naturel. Ceci permet d'obtenir une boue réduite qui peut aisément être déshydratée.

Effets inter-milieux
La boue contenant les éléments lourds dans une forme non-lessivée concentrée est déshydratée et ensuite déposée dans une décharge.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée n'a été soumise (voir la section 6.4.3.2).

Applicabilité
Applicable aux usines produisant des phosphates utilisés dans l'alimentation animale par la voie de procédé d'acide chlorhydrique.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement aquatique. La qualité optimale des phosphates utilisés dans l'alimentation animale qui sont produits.

Exemples d'installation
Aucune donnée n'a été soumise, toutefois, cette technique est utilisée dans quelques usines.

Références
[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.5 Meilleures techniques disponibles pour la production de phosphates inorganiques

Pour comprendre la présente section et ses contenus, l'attention du lecteur est attirée à nouveau sur la préface du présent document et en particulier sur la cinquième section de la préface : « Compréhension et utilisation du présent document. » Les techniques et les niveaux associés des émissions et/ou des consommations, ou les plages de niveaux, présentés dans la section ont été évalués par un procédé itératif impliquant les étapes suivantes :

- identification des problèmes environnementaux clés pour le secteur :
  - comme indiqué dans la section 6.1, tous les phosphates inorganiques sont indirectement dérivés du phosphate de calcium minéral et, en fonction du type de minéral et du prétraitement (purification) de l'acide phosphorique intermédiaire utilisé dans les opérations en aval, ainsi que de la qualité requise des produits finaux, l'impact sur l'environnement varie, les effets inter-milieux variant également dans une grande mesure. Les comparaisons détaillées ne sont pas possibles, car les informations détaillées disponibles sur les techniques appliquées pour la purification d'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais sont très limitées (ce stade du procédé se trouvant à l'extérieur de la portée du présent document, voir la figure 6.1) ;

- pour le phosphate de qualité détergent STPP, basé sur le prétraitement chimique d'acide phosphorique « vert, » on peut identifier deux principaux problèmes environnementaux liées au procédé : dans la phase par voie humide du procédé, les gâteaux de filtration de gypse et d'autres impuretés ayant pour origine les matières premières utilisées, et dans la phase par voie sèche du procédé, les émissions de gouttelettes de fluor et de P_2O_5 et de poussières de STPP. D'autres émissions gazeuses sont principalement associées aux combustibles utilisés dans le procédé ;
- pour le phosphate de qualité alimentation STPP, basé principalement sur l'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais purifié (ou l'acide phosphorique de qualité thermique pur), le principal impact sur l'environnement se trouve en amont dans la phase par voie humide de la purification d'acide. Dans la phase par voie sèche du procédé STPP, les principaux problèmes sont dans ce cas aussi les émissions de gouttelettes de fluor et de P_2O_5 et de poussières. D'autres émissions gazeuses sont principalement associées aux combustibles utilisés dans le procédé ;
- pour les phosphates utilisés dans l'alimentation animale, et son principal représentant le PDC, l'impact varie en fonction du procédé appliqué. Dans la voie de procédé d'acide phosphorique, basée sur l'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais purifié, le principal impact sur l'environnement se trouve en amont dans la phase par voie humide de la purification d'acide. Dans la phase par voie sèche du procédé PDC, les principaux problèmes sont les émissions de poussières dans l'air, et de phosphore dans l'eau. Dans la voie à l'acide chlorhydrique (basée sur le HCl dilué et le phosphate de calcium minéral), les principaux problèmes environnementaux sont relatifs aux émissions de poussières et de HCl dans l'air, de phosphore dans l'eau, et de déchets solides (ayant pour origine le phosphate de calcium minéral) dans la terre ;

- examen des techniques les plus pertinentes pour répondre à ces problèmes essentiels ;
- identification des meilleurs niveaux de performance environnementale, sur la base des données disponibles dans l'Union Européenne et à travers le monde ;
- examen des conditions dans lesquelles ces niveaux de performance sont atteints ; comme les coûts, les effets inter-milieux et les principales motivations de la mise en œuvre des techniques ;
- sélection des meilleures techniques disponibles (MTD) et des niveaux associés d'émission et/ou de consommation pour ce secteur au sens général, tous conformément à l'article 2(11) et à l'annexe IV de la directive.

Un jugement d'expert par le bureau européen IPPC et le groupe de réflexion technique (TWG) pertinent a joué un rôle clé dans chacune de ces étapes et dans la manière dont les informations sont présentées dans le présent document.

Sur la base de cette évaluation, des techniques, et autant que possible les niveaux de consommation et d'émission associés à l'utilisation de la MTD, sont présentés dans le présent chapitre et sont considérés être appropriés au secteur dans son ensemble et reflètent dans de nombreux cas la performance actuelle de quelques installations du secteur.

Lorsque les niveaux d'émission ou de consommation « associés aux meilleures techniques disponibles » sont présentés, il convient de comprendre que ces niveaux représentent la performance environnementale qui pourrait être anticipée en résultat de l'application, dans ce secteur, des techniques décrites, en gardant à l'esprit l'équilibre des coûts et les inconvénients inhérents à la définition de la MTD. Toutefois, il n'y a de valeurs limites ni pour les émissions ni pour les consommations et elles ne devraient pas être considérées comme telles. Dans quelques cas, il se peut qu'il soit techniquement possible d'atteindre de meilleurs niveaux d'émission ou de consommation, mais étant donné les coûts induits ou les considérations inter-milieux, ils ne sont pas considérés comme étant appropriés en tant que MTD pour le secteur dans son ensemble. Toutefois, il est possible de considérer de tels niveaux justifiés dans des cas plus spécifiques où il existe des motivations spéciales.

Les niveaux de consommation et d'émission associés à l'utilisation de la MTD doivent être considérés conjointement à toutes les conditions de référence spécifiées (par exemple, la moyenne des périodes).

Le concept de « niveaux associés à la MTD » décrit ci-dessus doit être distingué du terme « niveau pouvant être obtenu » utilisé dans d'autres parties du présent document. Lorsqu'un niveau est décrit comme « pouvant être atteint » en utilisant une technique particulière ou une combinaison de techniques, il convient de comprendre que le niveau peut être supposé atteint sur une période de temps substantielle dans une installation bien entretenue et utilisée, ou avec un procédé utilisant ces techniques.

Lorsqu'elles sont disponibles, les données concernant les coûts ont été fournies conjointement à la description des techniques présentées dans le chapitre précédent. Celles-ci donnent une indication approximative à propos de l'amplitude des coûts induits. Toutefois, le coût réel de l'application d'une technique dépendra considérablement de la situation spécifique concernant, par exemple, les taxes, les droits et les caractéristiques techniques de l'installation concernée. Il n'est pas possible d'évaluer de tels facteurs spécifiques du site complètement dans le présent document. En l'absence de données concernant les coûts, les conclusions sur la viabilité économique des techniques sont tirées à partir des observations faites sur des installations existantes.

Il est entendu que la MTD générale dans le présent chapitre est un point de référence par rapport auquel il est possible d'apprécier la performance actuelle d'une installation existante ou d'apprécier une proposition pour une nouvelle installation. De cette manière, elles contribueront à la détermination des conditions « basées sur la MTD » appropriées pour l'installation, ou à l'établissement de règles générales à respecter dans le cadre de l'article 9(8). Il est prévu que de nouvelles installations peuvent être conçues pour fonctionner aux niveaux généraux de la MTD ou à de meilleurs niveaux présentés dans le présent document. Il est également considéré que des installations existantes pourraient évoluer vers les niveaux généraux de la MTD ou les dépasser, dans la limite de l'applicabilité technique et économique des techniques dans chaque cas.

Tandis que les documents de référence MTD ne définissent pas des normes légalement obligatoires, ils sont censés fournir des informations pour l'orientation de l'industrie, des États membres et du public sur les niveaux pouvant être atteints de consommation et d'émission lors de l'utilisation des techniques spécifiées. Les valeurs limites appropriées pour un cas spécifique quelconque devront être déterminées en prenant en compte les objectifs de la directive IPPC et les aspects locaux.

Pour les usines de phosphates inorganiques dans l'Union Européenne des 25 États membres, les MTD sont les suivantes :

6.5.1 Produit STPP utilisé dans la détergence, basé sur l'acide phosphorique « vert »

1. Réduire au minimum l'utilisation des matières premières et de l'énergie, et de l'évacuation des déchets solides au site de production STPP en adoptant (ou en renouvelant) des accords à long terme avec les fournisseurs de l'acide phosphorique « vert » de qualité produit de marchandise, sur la qualité de l'acide fourni, et en contrôlant à la fois la concentration de l'acide et la teneur en impuretés dans l'acide, sur une base régulière (voir les sections 6.1, 6.2.2, 6.2.3 et 6.2.4.1).

   D'une manière similaire, la qualité du phosphate de calcium minéral est importante lorsqu'il est utilisé directement comme source de phosphate.

2. Maintenir la consommation des principales matières premières dans la plage minimale de 580 à 605 kg de P_2O_5 équivalent et de 570 à 600 Kg de NaOH équivalent par tonne de produit STPP sec, en optimisant les opérations de procédé du prétraitement, de la neutralisation et de la purification de l'acide phosphorique « vert » de qualité produit de marchandise (voir les sections 6.2.3 et 6.2.4.1).

3. En fonction de la qualité de l'acide « vert » utilisé et des conditions requises pour la qualité du produit STPP utilisé dans la détergence final, réduire les émissions totales des déchets

solides (par exemple, en garantissant que le gypse produit soit d'une qualité et d'une forme qui puissent être, et qui le sont, efficacement valorisées), jusqu'au niveau de 100 à 230 kg de déchets solides par tonne de produit STPP sec, y compris le gypse non valorisé et les autres impuretés (voir les sections 6.2.3 et 6.2.4.1).

4. Réduire les émissions totales de fluors, de phosphates et de poussières dans l'air, respectivement, jusqu'à moins de 0,5 kg de F/tonne de STPP sec, 0,5 kg de P_2O_5 équivalent/tonne de STPP sec (courants d'air humide), et 0,9 kg de poussières/tonne de STPP sec (courants d'air sec) en appliquant une combinaison appropriée de techniques de prévention et de réduction (voir les sections 6.2.2, 6.2.3 et 6.2.4.2 jusqu'à 6.2.4.4). La limite AEL pour la poussière est < 20 mg/Nm^3 (courants d'air sec), et pour le fluor est < 3 mg de F/Nm^3 (courants d'air sec).

5. En fonction de la concentration de l'acide « vert » fourni, réduire au minimum l'usage total de l'énergie thermique dans la plage de 5 à 12 GJ par tonne de produit STPP sec en contrôlant la concentration de l'acide fourni, en optimisant le procédé et le contrôle avancé de son opération (voir les sections 6.2.3 et 6.2.4.2 jusqu'à 6.2.4.3).

6.5.2 Produit STPP utilisé dans l'alimentation et dans la détergence, basé sur l'acide phosphorique par voie humide purifié

1. Réduire l'impact sur l'environnement (en particulier en éliminant les déchets solides ayant pour origine le procédé et en réduisant la consommation d'énergie), en sélectionnant soit l'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais purifié soit l'acide phosphorique de qualité thermique pur pour la production des phosphates de qualité alimentation, selon les besoins (voir les sections 6.1 et 6.3.4.1).

2. Maintenir la consommation des principales matières premières dans la plage minimale de 581 à 588 kg de P_2O_5 équivalent et de 545 à 550 kg de NaOH équivalent par tonne de produit STPP de qualité alimentation sec, en optimisant et en contrôlant les paramètres de procédé (voir les sections 6.2.2.3, 6.2.3.6 et 6.2.4.1).

3. Réduire les émissions totales de fluors, de phosphates et de poussières dans l'air, respectivement, jusqu'à moins de 0,3 kg de F/tonne de produit STPP sec, 0,5 kg de P_2O_5 équivalent/tonne de STPP sec (courants d'air humide), et 0,9 kg de poussières/tonne de STPP sec (courants d'air sec) en appliquant une combinaison appropriée de techniques de prévention et de réduction (voir les sections 6.2.2, 6.2.3 et 6.2.4.2 jusqu'à 6.2.4.4). La limite AEL pour la poussière est < 20 mg/Nm^3 (courants d'air sec), et pour le fluor est < 3 mg de F/nm^3 (courants d'air sec).

4. En fonction de la concentration de l'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais purifié utilisé, réduire au minimum la consommation totale d'énergie thermique dans la plage de 4,8 à 8,3 GJ par tonne de produit STPP de qualité alimentation sec en contrôlant la concentration de l'acide fourni, et en optimisant le procédé sur une base régulière (voir les sections 6.2.3, 6.2.4.2., 6.2.4.3 et 6.3.4.1).

6.5.3 Phosphates utilisés dans l'alimentation animale : produit PDC de qualité alimentation animale

6.5.3.1 Phosphates utilisés dans l'alimentation animale, fabriqué par la voie à l'acide phosphorique

1. Réduire l'impact sur l'environnement (en particulier en réduisant au minimum les quantités de déchets solides ayant pour origine le procédé et en réduisant la consommation d'énergie), en sélectionnant pour la production des phosphates de qualité alimentation animale, l'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais purifié de la qualité

la plus appropriée pour la production des phosphates utilisés dans l'alimentation animale (voir la section 6.1).

2. Maintenir la consommation des principales matières premières : acide phosphorique de qualité alimentation animale purifié et CaO (et/ou $CaCO_3$) dans la plage maximale de 0,4 à 0,5 tonne de P_2O_5 équivalent et de 0,2 à 0,3 tonne de Ca équivalent par tonne de produit PDC à 18 %, en optimisant et en contrôlant les paramètres de procédé (voir la section 6.4.3.1).

3. Réduire la teneur des phosphates dans les eaux usées jusqu'à 0 à 5 g de P par m^3 d'eaux usées, en récupérant les déversements provenant du conditionnement et de la réaction d'acide, et la réutilisation de l'eau (voir les sections 6.4.3.1 et 6.4.4.1).

4. Réduire les émissions de poussières totales dans l'air jusqu'à une valeur < 20 mg/Nm^3 (courants d'air sec) dans l'échappement gazeux en utilisant une combinaison appropriée de dispositions préventives et de techniques de dépoussiérage (voir les sections 6.4.3.1 et 6.4.4.1.2).

5. En fonction de la concentration de l'acide phosphorique par voie humide de qualité non engrais purifié utilisé, réduire au minimum la consommation totale de l'énergie dans la plage de 40 à 350 kWh par tonne de produit PDC à 18 % de qualité alimentation animale sec, en contrôlant la concentration de l'acide fourni, et en optimisant le procédé sur une base régulière (voir les sections 6.4.2.1.1 et 6.4.3.1).

6.5.3.2 Phosphates utilisés dans l'alimentation animale, fabriqués par la voie à l'acide chlorhydrique

1. Réduire l'impact sur l'environnement (en particulier en utilisant le courant des déchets de l'acide chlorhydrique), en intégrant la production de phosphate dicalcique de qualité alimentation animale avec la production de sulfate de potassium, favorisant ainsi la réduction au minimum de la consommation des matières premières et de l'énergie (voir la section 6.4.4.2.1).

2. Maintenir la consommation des principales matières premières : phosphate de calcium minéral, acide chlorhydrique et CaO, $CaCO_3$, et/ou $Ca(OH)_2$, dans la plage maximale de : 1,30 à 1,50 tonnes de phosphate de calcium minéral, de 0,6 à 0,8 tonne de HCl à 100 %, et de 0,125 à 0,290 tonne de Ca par tonne de produit PDC à 18 %, en optimisant et en contrôlant les paramètres de procédé (voir la section 6.4.3.2).

3. Réduire la teneur des phosphates dans les eaux usées jusqu'à 1 à 8 g de P par m^3 d'eaux usées, en purifiant les eaux dans le procédé, par la réutilisation de l'eau, et par le traitement des effluents liquides (voir les sections 6.4.3.2, 6.4.4.2.3 et 6.4.4.2.5).

4. Réduire les émissions de poussières totales dans l'air provenant du procédé de séchage jusqu'au niveau inférieur de la plage opérationnelle de 10 à 50 mg de poussières par Nm^3 d'échappement gazeux (courants d'air sec) et des autres étapes jusqu'au niveau inférieur de la plage opérationnelle de 10 à 20 mg/Nm^3 (courants d'air sec), en utilisant une combinaison appropriée de dispositions préventives et de techniques de dépoussiérage (voir les sections 6.4.3.2 et 6.4.4.2.2.).

5. Réduire les émissions de chlorure d'hydrogène dans l'air jusqu'au niveau inférieur de la plage opérationnelle de 10 à 30 mg de HCl par Nm^3 d'échappement gazeux, en utilisant une combinaison appropriée de dispositions préventives et d'épurateurs par voie humide, favorisant également la réduction des émissions d'odeur (voir les sections 6.4.3.2 et 6.4.4.2.2).

6. Réduire au minimum l'évacuation des déchets solides provenant du procédé jusqu'à 100 à 240 kg par tonne de produit PDC à 18 %, en contrôlant la pureté du phosphate de calcium minéral utilisé dans le procédé sur une base régulière (voir les sections 6.4.3.2 et 6.4.4.2.4).

7. Réduire au minimum la consommation totale de l'énergie dans la plage de 550 à 1 150 kWh par tonne de produits PDC à 18 % de qualité alimentation animale sec, en contrôlant les paramètres opérationnels, et en optimisant le procédé (voir les sections 6.4.2.2.1, 6.4.3.2. et 6.4.4.2.1).

7 PRODUITS ILLUSTRATIFS SELECTIONNES DE L'INDUSTRIE DES LVIC-S

7.1 Fluorure d'aluminium

7.1.1 Informations générales

En plus de la cryolite, le fluorure d'aluminium (AlF_3) est principalement utilisé comme fondant pour l'électrolyse de l'aluminium, mais également dans l'industrie du verre et dans l'industrie de l'émail pour la production des émaux blancs. D'après les statistiques de l'IFPA [85, BEPRIP, 2004-2005], le tableau 7.1 présente les capacités de production estimées en 2003 pour le fluorure d'aluminium en kt par an.

Monde	Amérique du Nord	Amérique du Sud	Europe de l'Ouest	Europe de l'Est	Asie	Japon	Afrique
630	169	15	112	105	189	?	40

Tableau 7.1 : capacités de production du fluorure d'aluminium en 2003 par région [85, BEPRIP, 2004-2005]

Dans la région de l'UE/EEE, l'AlF_3 est produits en Italie, en Norvège, en Espagne et en Suède, et la production totale dans l'EU/EEE s'élevait à 106765 tonnes en 2000 [68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003].

Le fluorure d'aluminium est essentiellement utilisé dans la production de l'aluminium métallique pour ajuster les propriétés physiques (par exemple, le point de fusion) du contenu des cellules d'électrolyse de l'aluminium [6, CEFIC, 2002], se référer également au BREF des Industries des Métaux Non-Ferreux.

Comme les émissions de fluor dans l'air des cuves pour aluminium ont été abaissées de manière très importante ces 30 dernières années, la consommation du fluorure d'aluminium a brusquement diminué (la consommation spécifique de la cryolite AlF_3 NaF a également été réduite pour les mêmes raisons).

Les deux procédés industriels principaux suivants sont actuellement utilisés pour la production de l'AlF_3 ; le procédé au spathfluor en conditions sèches et le procédé à l'acide fluorosilicique (FSA) en conditions humides :

A partir de la réaction du fluorure d'hydrogène gazeux sur l'alumine selon la réaction suivante :

$$Al_2O_3 + 6\ HF \rightarrow 2\ AlF_3 + 3H_2O$$

A partir de la réaction en phase liquide de solutions de sous-produit de l'acide hexa-fluosilicique (voir le BREF sur le LVIC-AAF) sur l'hydroxyde d'aluminium selon la réaction suivante [6, CEFIC, 2002] :

$$H_2SiF_6 + 2\ Al(OH)_3 \rightarrow 2\ AlF_3 + SiO_2 + 4H_2O$$

Le procédé au spathfluor en conditions sèches donne un produit d'AlF_3 à haute densité (1,4 à 1,6 kg/l), tandis que le procédé en conditions humides donne un produit à basse densité (0,7 à 0,8 kg/l). L'AlF_3 à haute densité est le produit préféré pour les fondeurs d'aluminium utilisant des dispositifs d'alimentation ponctuelle.

En se basant sur les informations fournies par la Suède [85, BEPRIP, 2004-2005], pour la fusion de l'aluminium, la densité préférée est celle qui est équivalente à la densité d'Al_2O_3. Les AlF_3 à haute densité et à base densité peuvent tous les deux être utilisés dans tous les types de systèmes d'alimentation. Le produit d'AlF_3 à base densité contient une teneur plus élevée en AlF_3 que le produit à haute densité dont la teneur en impuretés est plus élevée.

La production d'AlF_3 à haute densité (procédé au spathfluor en conditions sèches) génère comme déchet 2,4 tonnes d'anhydrite pour une tonne d'AlF_3.

De son côté, le procédé au FSA en conditions humides (production de l'AlF_3 à basse densité) génère 0,67 tonnes de sous-produit SiO_2 et 0,26 tonnes de CaF_2 pour une tonne d'AlF_3. [85, BEPRIP 2004-2005].

7.1.2 Procédés industriels appliqués

7.1.2.1 Procédé au spathfluor en conditions sèches

Bien que le procédé au FSA en conditions humides devienne de plus en plus important, le procédé au spathfluor en conditions sèches est le procédé dominant dans le monde entier, en représentant approximativement 65 % de la production totale d'AlF_3. Les matières premières principales dans le procédé au spathfluor en conditions sèches sont le spathfluor (CaF_2), l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) et l'acide sulfurique (H_2SO_4). Le spathfluor provient de mines.

Les deux étapes principales du procédé sont :

(1) la génération de HF gazeux à partir du spathfluor et de l'acide sulfurique
(2) la production d'AlF_3 à partir du HF gazeux et du $Al(OH)_3$ (activé en Al_2O_3).

7.1.2.1.1 Génération de HF gazeux

Le spathfluor sec et l'acide sulfurique (se référer également au BREF sur le LVIC-AAF) peuvent être préchauffés jusqu'à une température de 120 à 150 °C et introduits dans un four rotatif, souvent par l'intermédiaire d'un pré-réacteur. Dans un pré-réacteur, le temps de présence est traditionnellement de quelques minutes et le taux de conversion est habituellement de 30 à 50 %. La conversion est achevée dans un four rotatif directement ou indirectement chauffé où la température des réactifs est augmentée jusqu'à 200 à 300 °C à la sortie du four. Le temps de présence dans le four rotatif est traditionnellement de 4 à 6 heures. La réaction globale peut être décrite par l'équation suivante :

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2\ HF$$

La réaction est endothermique, il est donc nécessaire d'introduire en continue de la chaleur pour la mener à terme. Une huile ou un gaz est habituellement utilisé pour le séchage du spathfluor, le préchauffage des réactifs et le chauffage du four rotatif.

Quelques producteurs introduisent le HF gazeux directement dans le réacteur de l'AlF_3, tandis que certains producteurs utilisent du HF liquide, qui est ensuite évaporé. Ce dernier procédé est souvent désigné sous le nom de procédé au HF en conditions humides et représente approximativement 18 % de la production mondiale d'AlF_3.

L'anhydrite synthétique est retiré par la sortie du four rotatif en tant que déchet et est soit transporté vers une décharge, soit déversé sous forme de bouillie dans la mer. Cependant, l'anhydrite en tant que déchet pourrait également être davantage transformé pour obtenir un produit commercialisable. L'anhydrite est ensuite refroidi et les traces d'acide sulfuriques sont neutralisées avec de la chaux avant le broyage du produit jusqu'à une finesse requise.

L'anhydrite synthétique présente des avantages importants par rapport à l'anhydrite naturel, en particulier sa structure cristalline fine et sa composition chimique inchangée. L'anhydrite synthétique issu des installations de production d'AlF_3 est principalement utilisé pour la construction des sols autolissants, comme additif pour la production du ciment et dans l'industrie des engrais.

Le gaz effluent provenant du four rotatif contient 40 à 100 % de HF et est passé à travers des épurateurs pour éliminer les poussières, le soufre élémentaire et d'autres impuretés avant d'être utilisé pour synthétiser l'AlF_3.

7.1.2.1.2 Réaction de l'AlF_3

L'$Al(OH)_3$ est transformé en Al_2O_3 en le chauffant jusqu'à approximativement 400 °C et l'Al_2O_3 est ensuite introduit dans un réacteur à lit fluidisé où la réaction avec le HF gazeux a lieu selon l'équation globale suivante :

$$Al_2O_3 + 6\ HF \leftrightarrow 2\ AlF_3 + 3\ H_2O$$

Cette réaction a lieu dans un réacteur à lit fluidisé unique ou multiple. La réaction est exothermique et un chauffage externe est seulement nécessaire pour l'initiation, pour chauffer le réacteur.

En fonction du système de récupération du HF, un rendement de 94 à 98 % basé sur l'entrée de HF dans le réacteur de fluor d'aluminium est obtenu.

Le schéma de procédé de la production du fluorure d'aluminium par la voie du procédé au spathfluor en conditions sèches est donné sur la figure 7.1.

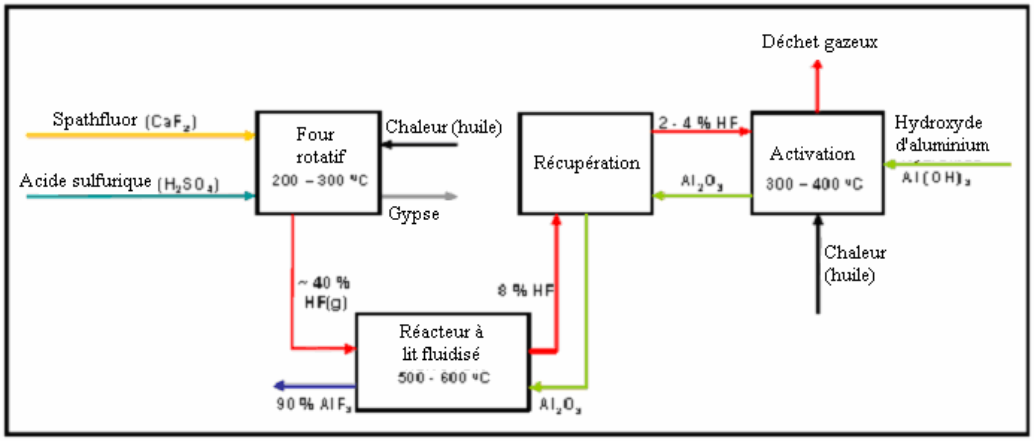


Figure 7.1 : schéma de procédé de production du fluorure d'aluminium par le procédé au spathfluor [68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003]

7.1.2.1.3 Techniques de réduction

Les gaz effluents issus de la production de l'AlF_3 sont nettoyés en passant le gaz à travers des cyclones (prétraitement pour les poussières) et un ou plusieurs épurateurs par voie humide pour l'élimination du HF, des composés du soufre et des poussières avant d'être émis dans l'atmosphère. Les émissions de HF sont réduites de plus de 99 % dans ce type de système de traitement.

Des filtres en tissus sont utilisés pour réduire les émissions de poussières issues du séchage du spathfluor et provenant des silos de stockage des matières premières (spathfluor, chaux) et des produits (AlF_3, anhydrite).

Le déchet de type anhydrite peut être récupéré et davantage transformé pour obtenir un produit commercialisable, comme décrit ci-dessus. La mise en décharge du déchet restant de type gypse peut être utilisé, à condition que la décharge soit exploitée conformément aux conditions de la directive européenne sur la mise en décharge des déchets.

Le rejet du déchet de type anhydrite dans l'eau de mer peut être seulement envisagé dans le cas où une évaluation spécifique d'un site a démontré que cela était acceptable d'un point de vue environnemental et n'était pas en violation avec les exigences de la directive-cadre sur l'eau de l'union européenne [68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003].

7.1.2.2 Procédé au FSA en conditions humides

Cette voie de procédé représente environ 17 % de la production mondiale d'AlF_3, mais l'importance de ce procédé est encore en croissance [85, BEPRIP, 2004-2005]. Les matières

premières principales utilisées sont l'acide fluosilicique (H_2SiF_6), qui est une source de fluor, et l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$).

L'acide fluosilicique (FSA) est principalement un sous-produit de la conversion de l'apatite (ou phosphorite) en engrais à base d'acide phosphorique et de phosphate (voir le BREF sur le LVIC-AAF), et est facilement disponible dans certaines parties du monde.

La production mondiale de FSA était d'environ 1650000 tonnes en 1998 et seulement une très petite partie de celle-ci est réutilisée de nos jours. Le FSA représente un problème potentiel de pollution dans les industries produisant des engrais à base d'acide phosphorique/phosphate, et l'utilisation pour la production d'AlF_3 est donc bénéfique [68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003].

Le procédé au FSA est divisé en quatre étapes principales, c'est-à-dire : réaction, cristallisation, séchage et calcination [85, BEPRIP, 2004-2005].

7.1.2.2.1 Etape réactionnelle

Dans l'étape réactionnelle, l'acide fluorosilicique est chauffé et introduit dans un réacteur avec de l'hydroxyde d'aluminium. La réaction est exothermique, ce qui augmente la température du mélange réactionnel jusqu'à approximativement 100 °C. Lors de la réaction, un précipité de silice amorphe, SiO_2, et une solution aqueuse d'AlF_3 sont produits. La réaction globale est :

$$2\ Al(OH)_3(S) + H_2SiF_6(aq) \rightarrow 2\ AlF_3(aq) + SiO_2(s) + 4\ H_2O(l)$$

La silice précipitée est éliminée de la solution de fluorure d'aluminium par filtration.

7.1.2.2.2 Cristallisation

Après la séparation du SiO_2 amorphe du liquide, la solution d'AlF_3 métastable est transférée dans des cristallisoirs, où une cristallisation en trihydrate de fluorure d'aluminium solide, $AlF_3.3H_2O$ a lieu. Les cristaux résultants de trihydrate de fluorure d'aluminium sont séparés de la phase aqueuse. Les cristaux contiennent approximativement 5 à 10 % d'humidité libre. Le pH de la phase aqueuse est ajustée avec de la chaux, ce qui produit un précipité de fluorure de calcium (CaF_2) qui est retiré du liquide.

7.1.2.2.3 Séchage

Après centrifugation, les cristaux d'$AlF_3.3\ H_2O$ sont introduits dans une étape de séchage. Quand le matériau solide sort de l'étape de séchage, sa composition est pratiquement équivalente à $AlF_3.0{,}15\ H_2O$.

7.1.2.2.4 Calcination

Afin d'éliminer les fractions finales d'eau de cristallisation, une calcination est nécessaire. Le matériau est introduit dans un four à calcination fonctionnant à une température élevée. Le produit résultant est un AlF_3 exempt d'eau.

Tous les gaz effluents passent à travers des filtres à sacs pour éliminer les poussières avant d'être purifiés dans des tours d'absorption, ceci réduisant à un minimum la teneur en fluor des gaz avant qu'ils soient rejetés dans l'atmosphère. L'effluent liquide issue du procédé est constitué de l'eau d'épuration, de la liqueur mère et de l'eau de nettoyage. Ces courants sont collectés et neutralisés avec de la chaux, ce qui donne principalement du fluorure calcium qui est soit mis en dépôt, soit commercialisé.

7.1.3. Niveaux actuels de consommation et d'émission

7.1.3.1 Procédé au spathfluor en conditions sèches

Les niveaux de consommation traditionnels pour le procédé au spathfluor en conditions sèches sont résumés dans le tableau 7.2. [68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003].

Matière première/ porteur d'énergie	Niveaux de consommation spécifique traditionnels (par tonne d'AlF_3 produit)
CaF_2	1,54 t/t
H_2SO_4	1,85 t/t
$Al(OH)_3$	1,03 t/t
$Cu(OH)_2$[(2)]	0,03 t/t
Combustible, section HF[(3)]	(4,5 GJ/t)
Combustible, section AlF_3[(1)]	21 GJ pour l'initiation
Electricité	0,165 MWh/t
Vapeur d'eau	0,2 t/t

[(1)] Utilisé seulement lors du démarrage du réacteur en conditions froides
[(2)] Traditionnel pour les installations de production norvégiennes. En fait, la consommation de $Ca(OH)_2$ dépend de nombreux facteurs
[(3)] Traditionnel pour les installations de production norvégiennes, où l'unité HF fait partie intégrante de l'installation de production d'AlF_3. La consommation de combustible dépend des « limites de l'installation » choisies pour l'installation de production d'AlF_3 et, pour la comparaison avec le procédé au FSA en conditions humides, cette utilisation de combustible ne doit pas être prise en compte. Se référer également au BREF sur le LVIC-AAF

Tableau 7.2 : consommation de matières premières et porteurs d'énergie
[68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005]

Un exemple d'émissions spécifiques dans l'air provenant d'une installation de production d'AlF_3 en Norvège utilisant le procédé au spathfluor en conditions sèches est donné dans le tableau 7.3.

Composant	Emissions spécifiques (par tonne d'AlF_3 produit)
SO_2[(1)]	0,07 kg/t
NO_x[(1)]	0,39 kg/t
CO_2[(1)]	0,41 tonne/t
Fluorure[(3)]	0,01 kg/t
Poussières[(3)]	0,05 kg/t
Hg[(2)]	0,08 g/t

[(1)] Traditionnel pour les installations de production norvégiennes, où l'unité HF fait partie intégrante de l'installation de production d'AlF_3 et où une huile légère est employée comme combustible. Des valeurs d'émissions plus basses sont significatives quand du gaz naturel est utilisé.
[(2)] Traditionnel pour les installations de production norvégiennes, dont les données sont présentées ici. Selon d'autres sources (IFPA, Italie), rien ne justifie une quelconque émission de Hg dans l'air.
[(3)] Seules les émissions de F et de poussières sont considérées comme typique pour le procédé de production d'AlF_3 utilisant du spathfluor en conditions sèches (IFPA, Italie)

Tableau 7.3 : émissions dans l'air - procédé de production d'AlF_3 utilisant du spathfluor en conditions sèches (2001)
[68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005]

Par ailleurs, un exemple d'émissions spécifiques dans l'eau à partir d'une installation de production d'AlF_3 en Norvège utilisant le procédé au spathfluor en conditions sèches est donné dans le tableau 7.4.

Composant[(2)]	Déversement spécifique (par tonne d'AlF_3 produit)
Anhydrite	2,4 t/t[(1)]
SO_2	71,7 kg/t
Fluorure	5,1 kg/t

Hg	0,04 g/t
Pb	0,16 kg/t
Acide sulfurique	15,0 kg/t

(1) Une partie de la quantité totale a été vendue en tant que produit.
(2) Traditionnel pour les installations de production norvégiennes, dont les données sont présentées ici – rejet dans la mer.

Tableau 7.4 : Déversement dans la mer - procédé de production d'AlF_3 utilisant du spathfluor en conditions sèches (2001)
[68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005]

Il doit être souligné que pour l'anhydrite, les installations de production d'AlF_3 norvégiennes utilisent principalement le déversement dans la mer. Ceci est une exception par rapport à la situation normale où les déversements provenant d'une installation de production traditionnelle d'AlF_3 dans l'eau contiennent F, des solides en suspension et SO_4.

Du fait du traitement classique de l'eau traditionnellement appliqué au niveau du site et de la capacité d'absorption différente des milieux de réception, il n'est pas possible de déterminer des valeurs exactes - se référer au BREF sur le CWW.

Des méthodes alternatives de rejet (réutilisation ou mise en décharge de l'anhydrite) devront être évaluées, en prenant en considération les informations sur les contaminants présents dans la boue [85, BEPRIP, 2004-2005] - se référer également au BREF sur le LVIC-AAF.

7.1.3.2 Procédé au FSA en conditions humides

Les niveaux de consommation traditionnels pour le procédé utilisant l'acide fluorosilicique en conditions humides sont résumés dans le tableau 7.5 ci-dessous.

Matière première/ porteur d'énergie	Niveaux de consommation spécifique traditionnels (par tonne d'AlF_3 produit)
Acide fluosilicique (H_2SiF_6 à 100 %)	1,2 t/t(1)
$Al(OH)_3$	1,03 t/t(2)
$Ca(OH)_2$	0,09 t/t(3)
Combustible (GPL + gaz naturel)	1,37 MWh/t(4)(5)
Electricité	0,3365 MWh/t

(1) Basé sur les données polonaises [79, BIPROKWAS, 1985-1995]
(2) L'estimation de la consommation d'$Al(OH)_3$ dans le procédé au FSA en conditions humides est identique à celle du procédé au spathfluor en conditions sèches.
(3) Traditionnel pour les installations de production suédoises. En fait, la consommation de $Ca(OH)_2$ dépend de nombreux facteurs
(4) Traditionnel pour les installations de production suédoises, où la teneur en fluor (H_2SiF_6) provient de l'extérieur de l'installation de production d'AlF_3. La consommation de combustible dépend des « limites d'installations » choisies pour l'installation de production d'AlF_3.
(5) Générateur de vapeur d'eau chauffé au gaz naturel. Consommation d'énergie pour la vapeur d'eau incluse dans le combustible.

Tableau 7.5 : consommation de matières premières et énergie dans le procédé au FSA en conditions humides [68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005]

Des exemples d'émissions spécifiques dans l'air provenant d'une installation de production d'AlF_3 en Suède utilisant le procédé au FSA en conditions humides sont donnés dans le tableau 7.6 ci-dessous.

Composant	Emissions spécifiques (par tonne d'AlF_3 produit)
NO_x(1)	0,21 kg/t
CO_2(1)	277 kg/t
Fluorure(2)	0,015 kg/t
Poussières(2)	0,004 kg/t

(1) Traditionnel pour les installations de production suédoises basées sur le procédé au FSA en conditions humides, où le GPL et le gaz naturel sont utilisés comme combustibles. (2) Traditionnel pour les installations de production d'AlF_3 suédoises, dont les données sont présentées ici.

Tableau 7.6 : émissions dans l'air provenant d'une installation de production d'AlF_3 utilisant le procédé au FSA en conditions humides
[68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005]

Les émissions spécifiques dans l'eau à partir d'une installation de production d'AlF_3 en Suède utilisant le procédé au FSA en conditions humides sont présentées dans le tableau 7.7 ci-dessous.

Composant(1)	Déversement spécifique (par tonne d'AlF_3 produit)
SO_2	0,0048 kg/t
Fluorure	0,107 kg/t
Hg	0,62 mg/t
Pb	5,98 mg/t

(2) Traditionnel pour les installations de production d'AlF_3 suédoises, dont les données sont présentées ici. Il est à noter que la silice synthétique (0,67 t de SiO_2/t d'AlF_3) et le fluorure de calcium (0,26 t de CaF_2/t d'AlF_3) obtenus en tant que sous-produits sont vendus.

Tableau 7.7 : émissions dans l'eau provenant d'une installation de production d'AlF_3 utilisant le procédé au FSA en conditions humides
[68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003], [85, BEPRIP, 2004-2005]

7.1.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Cette section présente les techniques que l'on considère généralement comme potentiellement apte à atteindre un niveau élevé de protection environnementale dans les industries appartenant à l'étendue du document. Des systèmes de gestion, des techniques incorporées aux procédés et des mesures au point de rejet sont inclus, mais un certain degré de chevauchement existe entre les trois quand les résultats optimums sont recherchés. Des procédures de prévention, de contrôle, de minimisation et de recyclage sont envisagées ainsi que la réutilisation des matériaux et de l'énergie.

Les techniques peuvent être présentées individuellement ou sous forme de combinaisons pour atteindre les objectifs de la PRIP. L'annexe IV de la directive énumère un certain nombre de considérations générales à prendre en compte dans la détermination des MTD et les techniques de cette section aborderont une ou plusieurs de ces considérations.

Dans la mesure du possible, une structure standard est utilisée pour présenter chaque technique, pour permettre une comparaison des techniques et une estimation des objectifs par rapport à la définition des MTD donnée dans la directive.

Le contenu de cette section n'est pas une liste exhaustive des techniques et d'autres techniques tout aussi valides dans le cadre des MTD peuvent exister ou être développées.

Généralement, une structure standard est utilisée pour présenter chaque technique, comme présenté dans le tableau 7.8 :

Type d'informations prises en compte	Type d'informations incluses
Description	Description technique de la technique
Bénéfices obtenus pour l'environnement	Le ou les impacts environnementaux principaux obtenus grâce à la technique (procédé ou réduction), comprenant les valeurs d'émission atteintes et le rendement efficace. Bénéfices environnementaux de la technique par rapport à d'autres.
Interactions entre les milieux	N'importe quel effet secondaire et avantage provoqué par la mise en oeuvre de la technique. Renseignements sur les problèmes environnementaux de la technique par rapport à d'autres
Données opérationnelles	Données de performance sur les émissions/déchets et la consommation (matières premières, eau et énergie). N'importe quelle autre information utile sur la manière d'exploiter, d'entretenir et de contrôler la technique, comprenant les aspects

	de sécurité, les contraintes d'exploitabilité de la technique, la qualité de sortie, etc.
Applicabilité	Prise en considération des facteurs impliqués dans l'application et l'amélioration de la technique (par exemple, espace disponible, caractéristiques du procédé)
Economie	Informations sur les coûts (investissement et fonctionnement) et les économies possibles (par exemple, réduction de la consommation de matières premières, frais liés aux déchets) également associées la capacité de production de la technique
Motivation de la mise en oeuvre	Raisons pour la mise en oeuvre de la technique (par exemple, autre législation, amélioration de la qualité de production)
Exemple d'installations de production	Référence à une installation de production où il est rapporté que la technique est utilisée
Littérature de référence	Littérature pour obtenir davantage d'informations détaillées sur la technique

Tableau 7.8. : **Ventilation des informations pour chaque technique décrite dans cette section**

On peut également se référer ici à la Section 8.9 qui fournit des informations clés sur le système de management environnemental (SME) qui est un outil pour les installations PRIP que les exploitants peuvent utiliser pour aborder la conception, la construction, l'entretien, le fonctionnement et le démantèlement d'une manière systématiquement démontrable.

Les techniques largement applicables à l'industrie chimique ne sont pas incluses dans les Sections 4 respectives de ce chapitre 7 (se référer au BREF sur le CWW).

7.1.4.1 Production d'AlF_3 par le procédé au spathfluor en conditions sèches

La production du fluorure d'aluminium par l'intermédiaire du procédé au spathfluor en conditions sèches est le procédé de production dominant utilisé dans le monde, dans lequel les intrants principaux des procédés sont : le spathfluor, l'acide sulfurique, l'hydroxyde d'aluminium et un combustible, comme une huile de chauffage ou le gaz naturel, tandis que les extrants principaux des procédés sont : le produit fluorure d'aluminium, l'anhydrite synthétique et les déchets gazeux. Les trois techniques suivantes à prendre en compte dans la détermination du MTD ont été identifiées par rapport à la production du fluorure d'aluminium basée sur le procédé au spathfluor en conditions sèches.

7.1.4.1.1 Utilisation de matières premières pures et la récupération de l'anhydrite synthétique

Description

Des éléments traces comme le mercure et le plomb sont présents en diverses quantités dans les matières premières. Quand des alternatives existent, des matières premières contenant une moindre quantité d'éléments traces sont utilisées pour obtenir un produit AlF_3 de grande qualité et pour permettre la récupération de l'anhydrite synthétique issu du procédé. L'anhydrite synthétique est éliminé du procédé en tant que déchet. Cependant, il peut également être transformé pour obtenir un produit commercialisable. L'anhydrite est ensuite refroidi et les traces d'acide sulfurique sont neutralisées avec de la chaux avant le broyage du produit jusqu'à la finesse requise. L'anhydrite synthétique présente des avantages importants par rapport à l'anhydrite naturel, en particulier sa structure cristalline fine et sa composition chimique inchangée. L'anhydrite synthétique issu des installations de production d'AlF_3 est principalement utilisé pour la construction des sols autolissants, comme additif pour la production du ciment et dans l'industrie des engrais.

L'anhydrite synthétique est le principal déchet produit à partir du procédé au spathfluor en conditions sèches. La conversion du déchet de type anhydrite en un produit commercialisable améliorera donc le rendement global du procédé et réduira la quantité de déchets qui autrement devront être rejetés.

La mise en décharge du déchet de type anhydrite peut être envisagée si la vente de l'anhydrite synthétique est impossible et la condition que la décharge soit exploitée conformément aux conditions de la directive européenne sur la mise en décharge des déchets.

Le rejet du déchet de type gypse dans l'eau de mer peut être seulement envisagé si la vente de l'anhydrite synthétique est impossible et si une évaluation spécifique d'un site démontre que cela est acceptable d'un point de vue environnemental et n'est pas en violation avec les exigences de la directive-cadre sur l'eau de l'union européenne.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Il y a au moins récupération et utilisation partielles de l'anhydrite synthétique qui autrement doit être mis en décharge ou rejeté sous forme de bouillie dans la mer.

Interactions entre les milieux
L'anhydrite synthétique issu de la production de l'AlF_3 sera en concurrence sur le marché avec le gypse blanche issue de la production du dioxyde de titane et avec l'anhydrite naturel.

Données opérationnelles
2,4 tonnes d'anhydrite synthétique sont générées par tonne d'AlF_3 produit (se référer à la Section 7.1.3.1 ci-dessus). Plus les matières premières pour la production de l'AlF_3 seront pures, plus la qualité de l'anhydrite synthétique obtenu en tant que sous-produit sera élevée et meilleures seront ses perspectives de vente.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant de l'AlF_3 par l'intermédiaire du procédé au spathfluor en conditions sèches.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en oeuvre
La protection de l'environnement en réduisant la quantité de déchets à rejeter.

Exemple d'installations de production
Cette technique est partiellement appliquée dans l'installation de production d'AlF_3 norvégienne (voir tableau 7.4).

Littérature de référence
[68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003].

7.1.4.1.2 Récupération de l'énergie à partir des gaz chauds du procédé

Description
L'utilisation des gaz chauds du procédé pour le séchage et le préchauffage est une technique à envisager pour réduire la consommation d'énergie globale et spécifique.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La production d'AlF_3 nécessite moins d'énergie. Ceci aboutit à une réduction de la quantité de combustible utilisé, comme une huile de chauffage ou le gaz naturel, et à la réduction des émissions gazeuses issues de la combustion des combustibles.

Interactions entre les milieux
Aucun effet secondaire ou désavantage n'est provoqué par la mise en œuvre de cette technique.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée soumise. Les informations suivantes montrent les plages approximatives de la température des gaz à la sortie :

- du four rotatif, environ 200 à 300 °C

• de l'activateur, environ 300 à 400 °C
• du réacteur à lit fluidisé, environ 500 à 600 °C

Les gradients de température entre les gaz chauds du procédé et les matières premières sont suffisamment élevés pour récupérer l'énergie provenant des gaz chauds du procédé et pour l'utiliser pour le séchage du spathfluor et le préchauffage des réactifs.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant de l'AlF_3 par l'intermédiaire du procédé au spathfluor en conditions sèches.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
Amélioration du rendement énergétique du procédé, réduction des coûts de production de l'AlF_3.

Exemple d'installations de production
Cette technique est appliquée dans l'installation de production d'AlF_3 norvégienne.

Littérature de référence
[68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003].

7.1.4.1.3 Réduction des gaz effluents et des poussières issus de la production de l'AlF_3

Description
Les gaz effluents issus de la production de l'AlF_3 par le procédé au spathfluor en conditions sèches contiennent du fluorure et des composés du soufre et doivent être nettoyés avant leur rejet dans l'atmosphère. L'utilisation d'une série d'étapes de lavage peut être nécessaire pour atteindre les concentrations acceptables dans le gaz rejeté.

L'air effluent provenant des silos de stockage de matière première et également produit à partir de diverses opérations de séchage peut être traité dans des systèmes de filtres secs. Pour certains types de poussières, des concentrations de 1 à 5 mg/Nm^3 dans le gaz rejeté peuvent être obtenues dans un filtrant en tissu conçu, entretenu et utilisé de manière appropriée.

Les matières premières sont manipulées et stockées de manière à ce que les émissions et les rejets de poussières dans l'eau et dans le sol soit minimisées. Les techniques décrites dans le BREF sur les émissions provenant de stockage sont appropriées dans ce contexte.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La réduction des niveaux d'émissions dans l'air. Se référer aux données incluses dans le tableau 7.3.

Interactions entre les milieux
Aucun effet secondaire ou désavantage n'est provoqué par la mise en œuvre de cette technique.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée soumise. Se référer au tableau 7.3.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant de l'AlF_3 par l'intermédiaire du procédé au spathfluor en conditions sèches.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
Cette technique est appliquée dans l'installation de production d'AlF_3 norvégienne.

Littérature de référence
[68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003].

7.1.4.2 Production d'AlF_3 par le procédé à l'acide fluosilicique en conditions humides

Description
La production de fluorure d'aluminium par le procédé à l'acide fluosilicique en conditions humides est le second procédé de production d'AlF_3, dans lequel les principaux intrants du procédé sont : l'acide fluosilicique et l'hydroxyde d'aluminium, tandis que les principaux extrants du procédé sont : le fluorure d'aluminium obtenu en tant que produit et la silice brute obtenue en tant que sous-produit, tandis que le fluorure de calcium est un second sous-produit.

L'acide fluosilicique (FSA) est un sous-produit de l'industrie des engrais et est habituellement disponible dans les complexes de l'industrie chimique produisant des engrais à base d'acide phosphorique et/ou de phosphate. Le FSA représente un problème de pollution dans ces industries et l'utilisation du FSA pour la production d'AlF_3 est donc bénéfique.

Différentes configurations du procédé au FSA en conditions humides et différents agencements des équipements sont possibles, la caractéristique principale de ce procédé étant l'utilisation de l'acide fluosilicique qui autrement doit être neutralisé et déchargé dans le système des eaux usées.

Les améliorations du procédé ont traditionnellement comme objectif l'utilisation maximale des sous-produits que sont la silice brute et le fluorure calcium en produits commercialisables, puisque cela améliore le rendement global du procédé et réduit la quantité de déchets solides qui rejetée à partir du procédé.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Utilisation au moins partielle de l'acide fluosilicique, le déversement des composés du fluor qui sont très dangereux pour l'environnement.

Interactions entre les milieux
Excepté la silice brute obtenue en tant que sous-produit, le procédé génère une boue contenant des composés du calcium, de l'aluminium et de la silice provenant des impuretés se trouvant dans les matières premières.

Données opérationnelles
Se référer aux Sections 7.1.2.2 et 7.1.3.2 ci-dessus. Le séchage et la calcination du produit AlF_3 sont toutes les deux associées à l'utilisation de combustible (GPL ou gaz naturel). Les gaz effluents issus du procédé sont nettoyés pour éliminer le fluor avant d'être rejetés l'atmosphère.

L'effluent liquide issu du procédé est constitué de l'eau d'épuration, de la liqueur mère et de l'eau de nettoyage. Ces courants sont collectés et neutralisés avec de la chaux, ce qui donne principalement du fluorure calcium qui est soit mis en dépôt, soit commercialisé.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant de l'AlF_3 par l'intermédiaire du procédé au FSA en conditions humides.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement en réduisant la quantité de déchet de type acide fluosilicique a rejeté dans les eaux usées.

Exemple d'installations de production
L'installation de production d'AlF_3 en Suède basée sur le procédé au FSA en conditions humides. Aucune autre information récente disponible. Dans les années 80, le procédé au FSA en conditions humides a également été utilisé en Pologne, en Roumanie, en Tunisie et au Japon.

Littérature de référence
[68, Autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, 2003], [79, BIPROKWAS, 1985-1995], [85, BEPRIP, 2004-2005], [48, W. Buchner et al., 1989].

7.1.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du fluorure d'aluminium

Pour comprendre le présent chapitre et son contenu, il est demandé au lecteur de se reporter à la préface du présent document et en particulier à la cinquième section de la préface : « Comment comprendre et utiliser le présent document ». Les techniques et les niveaux d'émissions et/ou de consommation associés, ou plages de niveaux, présentés dans cette section ont été évalués selon un procédé itératif comprenant les étapes suivantes :

- identification des problèmes environnementaux cruciaux pour le secteur
- étude des techniques les mieux appropriées pour aborder ces problèmes clés
- identification des meilleurs niveaux de performance au niveau de l'environnement, sur la base des données disponibles dans l'Union européenne et dans le monde
- étude des conditions dans lesquelles ces niveaux de performance ont été atteints ; tels que les coûts, les interactions entre les milieux et les éléments moteurs principaux impliqués dans la mise en oeuvre des techniques
- sélection des meilleures techniques disponibles (MTD) et des niveaux d'émissions et/ou de consommation associés pour le secteur en question dans une perspective générale, le tout en conformité avec l'Article 2(11) et l'Annexe IV de la Directive.

L'avis d'expert formulé par le Bureau PRIP européen et le Groupe de Travail Technique compétent (TWG) a joué un rôle-clé dans chacune de ces étapes et dans la façon dont ces informations sont présentées ici.

Sur la base de cette évaluation, le présent chapitre présente les techniques, et dans la mesure du possible les niveaux d'émissions et de consommations associés à la mise en œuvre des MTD, que l'on juge pertinents pour le secteur dans son ensemble et qui, dans de nombreux cas, reflètent les résultats effectivement atteints par certaines installations du secteur. Lorsqu'on présente des niveaux d'émissions ou de consommation « associés aux meilleures techniques disponibles », il s'agit de niveaux correspondant au résultat environnemental qu'il est possible d'envisager en appliquant, dans le secteur en question, les techniques décrites, compte tenu de l'équilibre entre les coûts et les avantages inhérents à la définition de la MTD. Cependant, ils ne constituent en aucun cas des valeurs limites d'émissions ou de consommations et ne doivent pas être considérés comme tels. Dans certains cas, il peut être techniquement possible d'atteindre de meilleurs niveaux d'émissions ou de consommations, mais, compte tenu des investissements qu'ils impliquent ou de considérations liées aux interactions entre les milieux, ils ne sont pas considérés appropriés comme MTD pour le secteur dans son ensemble. Toutefois, il peut être considéré que de tels niveaux sont justifiés dans des cas plus spécifiques où des éléments moteurs spéciaux sont présents.

Les niveaux d'émissions et de consommations associés à l'utilisation des MTD doivent être considérés dans le contexte des éventuelles conditions de référence spécifiées (par exemple périodes servant de base à l'établissement d'une moyenne).

Il faut faire une distinction entre la notion de « niveaux associés aux MTD » décrite ci-dessus et le terme de « niveau possible » utilisé dans le présent document. Lorsqu'on parle de niveau « possible » en utilisant une technique donnée ou une combinaison de techniques, il s'agit du niveau que l'on peut envisager d'atteindre pendant un laps de temps suffisamment long dans une installation avec une bonne maintenance et une bonne maîtrise opérationnelle en faisant appel aux techniques en question.

Lorsqu'elles sont disponibles, les données relatives aux coûts sont communiquées avec la description des techniques présentées dans le chapitre précédent. Cela permet de se faire une idée approximative de l'ordre de grandeur des investissements requis. Cependant, le coût réel de la mise en application d'une technique dépend largement de la situation spécifique concernant, par exemple les taxes, droits et les caractéristiques techniques de l'installation concernée. Or, il n'est pas possible, dans le présent document, de procéder à une évaluation exhaustive de tels facteurs spécifiques au site. En l'absence de données concernant les coûts, les conclusions relatives à la viabilité économique des techniques sont basées sur des observations portant sur des installations existantes.

L'objectif recherché est que les MTD générales présentées dans le présent chapitre servent de référence sur laquelle s'appuyer pour apprécier les résultats réels d'une installation existante ou pour évaluer une proposition relative à une nouvelle installation. De cette façon, elles contribueront à faciliter la détermination de conditions appropriées « basées sur les MTD » pour l'installation ou l'élaboration des prescriptions réglementaires générales en conformité avec l'Article 9(8). Il est probable que des installations nouvelles puissent être conçues pour fonctionner en atteignant voire en dépassant les niveaux des MTD générales présentées ici. On peut également envisager que des installations existantes tendent vers les niveaux des MTD générales voire aillent au-delà, sous réserve de l'applicabilité technique et économique des techniques dans chaque cas spécifique.

Si les BREF n'ont pas de caractères juridique et réglementaire contraignant, ils entendent fournir des renseignements destinés à servir d'orientation à l'industrie, aux États membres et au public concernant les niveaux d'émissions et de consommations qu'il est possible d'atteindre lorsqu'on utilise certaines techniques spécifiques. Les valeurs limites pertinentes pour un cas particulier devront être déterminées en tenant compte des objectifs de la directive PRIP et des considérations locales.

Le fluorure d'aluminium est actuellement produit dans l'UE selon deux procédés distinct : le procédé au spathfluor en conditions sèches et le procédé à l'acide fluosilicique en conditions humides.

Bien que le procédé au spathfluor en conditions sèches soit encore dominant dans l'UE, le procédé à l'acide fluosilicique en conditions humides gagne progressivement en importance car il utilise l'acide fluosilicique obtenu en tant que sous-produit dans l'industrie des engrais. Cependant, puisque les deux procédés utilisent des matières premières différentes et fournissent des produits de densité différente (chaque produit ayant son équilibre spécifique entre l'offre et la demande), ni l'un ni l'autre des procédés ne sont choisis comme MTD et les conclusions émises pour les deux procédés sont présentées ici en parallèle dans ce qui suit.

Pour la production de fluorure d'aluminium par le procédé au spathfluor en conditions sèches, les MTD consistent à :

1. Réduire les émissions spécifiques de fluor dans l'air à 0,01 kg de fluor par tonne d'AlF_3 produit en utilisant une ou plusieurs étapes de lavage afin d'éliminer efficacement le HF du gaz rejeté par le procédé (voir Sections 7.1.3.1 et 7.1.4.1.3).

2. Maintenir les émissions spécifiques totales de poussières dans l'air provenant de différentes sources à un niveau inférieur à 0,05 kg de poussières par tonne d'AlF_3 produit en utilisant une combinaison de cyclones, d'épurateurs par voie humide et de filtres en tissu, selon la situation (voir les Sections 7.1.3.1 et 7.1.4.1.3).

3. Récupérer l'énergie des gaz chauds du procédé sortant du réacteur à lit fluidisé, de l'activateur et du four rotatif, et l'utiliser pour le séchage du spathfluor et le préchauffage des réactifs afin d'améliorer le rendement énergétique global du procédé (voir Section 7.1.4.1.2).

4. Maintenir les rejets de fluorure dans l'eau à un niveau inférieur à 5 kg de fluor par tonne d'AlF_3 produit en optimisant les paramètres et le contrôle du procédé (voir Section 7.1.3.1).

5. Réduire la quantité de déchets solides éliminée provenant du procédé en maximisant la récupération de l'anhydrite obtenu en tant que déchet et sa transformation en sous-produit de type anhydrite synthétiques. Plus les matières premières pour la production de l'AlF_3 seront pures, plus la qualité de l'anhydrite synthétique obtenu en tant que sous-produit sera élevée et meilleures seront ses perspectives de vente (voir Section 7.1.4.1.1).

Pour la production de fluorure d'aluminium par le procédé à l'acide fluosilicique en conditions humides, les MTD consistent à :

1. Réduire les émissions spécifiques de fluor dans l'air à 0,015 kg de fluor par tonne d'AlF_3 produit en utilisant une combinaison de filtres et de tours d'absorption pour éliminer efficacement les composés fluorés des gaz rejetés par le procédé (voir Sections 7.1.3.2 et 7.1.4.2).

2. Réduire les émissions spécifiques de fluorure dans l'eau à 1 kg de fluor par tonne d'AlF_3 produit en neutralisant les courants liquides effluents issus du procédé avec de la chaux (voir Sections 7.1.3.2 et 7.1.4.2).

3. Réduire la quantité de déchets solides éliminée provenant du procédé en maximisant l'utilisation de la silice brute et du fluorure de calcium en sous-produits commercialisables (voir la Section 7.1.4.2).

7.2 Carbure de calcium

7.2.1 Informations générales

7.2.1.1 Introduction

De tous les carbures, le carbure de calcium [87, Ullmann's, 2001] est le plus important d'un point de vue industriel. Il représente encore la base de l'industrie du gaz de soudage à l'acétylène dans les parties du monde où les matières premières et l'énergie sont disponibles et où le pétrole est difficile d'obtenir, ainsi que la matière première des produits de la chimie de l'acétylène en déclin :

$$CaC_2 + 2\ H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

L'engrais à base de cyanamide et des produits dérivés sont toujours produits dans le monde à petite échelle. Le carbure de calcium est utilisé pour la désulfurisation de la fonte brute et de l'acier et dans la technologie des fonderies où il est mélangé à d'autres additifs destinés au traitement des métaux.

La production mondiale du carbure de calcium a extrêmement diminué depuis le milieu des années 1950 du fait de l'utilisation préférée des produits d'alimentation pour la pétrochimie dans l'industrie de la chimie organique (la substitution de l'acétylène par l'éthylène). En 1982, la production mondiale de CaC_2 était seulement de 6100 kt par an, et les plus gros producteurs avec une part mondiale totale de plus de 50 % étaient la Chine, l'Allemagne, la Russie et le Japon [48, W. Buchner et al., 1989].

L'illustration du ralentissement de la production mondiale du carbure de calcium [87, Ullmann's, 2001] est donnée dans le tableau 7.9.

Région	1962	1972	1982	1990
Europe de l'Ouest	2540	1410	660	500
Europe de l'Est	2200	3300	2600	1710
Amérique	1400	710	470	570
Asie et Afrique	1860	2080	2670	2080
Production mondiale	**8000**	**7500**	**6400**	**4860**

Tableau 7.9. : Production du carbure de calcium dans le monde (kt par an) [87, Ullmann's, 2001]

La consommation d'énergie pour la production du CaC_2 est extrêmement importante (2800 à 3100 kWh/t), par conséquent le prix de l'électricité est crucial pour l'économie de la production du carbure [48, W. Buchner et al., 1989].

Les fours électriques modernes de grande capacité d'une puissance nominale allant jusqu'à 70 MW à électrodes de carbone sont complètement fermés, de sorte que le monoxyde de carbone obtenu en tant que sous-produit peut être récupéré. Ces dernières années, le développement s'est orienté vers des fours fermés fiables de taille moyenne mieux appropriés à la situation du marché et à la matière première disponible [87, Ullmann's, 2001], [48, W. Buchner et al., 1989].

Le carbure de calcium reste un produit chimique à volume important et, bien que la production d'acétylène en tant que synthon pour la fabrication des produits chimiques est connue un ralentissement, il est encore utilisé pour produire de l'acétylène pour le coupage à l'arc et le soudage, et trouve des applications dans la désulfurisation de métaux [6, CEFIC, 2002].

Le carbure de calcium est produit à température élevée (1800 à 2100 °C) par la réaction de la chaux avec du carbone (coke, anthracite) :

$$CaO + 3\ C \rightarrow CaC_2 + CO$$

Puisqu'il est nécessaire que les matières premières soient très pures, les produits de départ sont choisis avec soin pour leur faible teneur en oxydes métalliques (Si, Al, Mg et Fe) qui réagissent et

apportent de plus des problèmes de fonctionnement. De plus, leur taille de particule est ajustée pour permettre au gaz réactionnel de traverser la couche solide dans le réacteur avec régularité.
La réaction se déroule dans un four électrique équipé avec des électrodes de carbone profondément immergées dans le mélange réactionnel et percées de trou à travers lesquels une poudre de coke et de chaux est injectée. Le reste du coke et de la chaux est directement introduit dans la zone réactionnelle.

Un mélange liquide composé de carbure de calcium (80 %) et de chaux (20 %) est extrait du four de manière discontinue, la chaux en excès permettant au mélange d'être liquide à la température de fonctionnement de 1800 à 2100 °C. Le mélange fondu est versé dans une sorte de poche de coulée où il se solidifie sous la forme de blocs puis se refroidit lentement.

Le gaz rejeté par le four est soit filtré, soit épuré pour éliminer les solides ayant été entraînés avant d'être envoyé dans un réseau de transport de gaz combustible ou utilisé comme intrant de procédé. Le gaz rejeté qui est en excès est brûlé [6, CEFIC, 2002], [85, BEPRIP, 2004-2005].

Les blocs composés de carbure de calcium solidifié sont broyés et les produits résultants sont séparés par tamisage avant d'être expédiés, habituellement dans des fûts ou des conteneurs.

Après la combustion du gaz issu de la réaction, les émissions dans l'air comprennent de petites quantités de particules que le système de dépoussiérage ne peut pas éliminer. De plus, des émissions de poussières peuvent également se produire lors du stockage, de la manipulation et de la préparation de produits de départ. Des émissions dans l'eau se produisent quand le gaz rejeté est purifié par voie humide, et elle est principalement contaminée par de la chaux dissoute et des particules de coke et de chaux.

Les émissions de déchets solides ne représentent pas un problème important. Cependant, la consommation d'énergie (électricité) est importante [6, CEFIC, 2002].

7.2.1.2 Informations de base sur la production du carbure de calcium

Dans l'ancienne Union européenne à 15, approximativement 300000 tonnes de carbure de calcium (CaC_2) sont produites par an [60, UBA-Autriche, 2004]. Après l'arrêt de la production de carbure de calcium en Norvège, il ne reste plus que quatre sites de production de carbure de calcium dans l'ancienne union européenne à 15. L'Allemagne représente la part la plus importante (120000 à 130000 tonnes par an), suivie de la Suède, l'Autriche et l'Espagne (avec une production annuelle d'environ 35000 tonnes par an pour chacun).

Il est également rapporté que la Pologne, la Slovaquie et la Slovénie produisent du carbure de calcium, cependant aucune donnée sur la capacité de production n'est disponible [85, BEPRIP, 2004-2005].

Il existe deux applications principales pour le carbure de calcium dans l'UE : la production d'acétylène et la désulfurisation de la fonte brute, de la fonte coulée et de l'acier. L'acétylène est régulièrement utilisé dans le domaine du soudage aux gaz. Les normes strictes concernant la teneur en soufre dans la production de l'acier ont abouti à l'accroissement de l'importance de l'application du carbure de calcium [60, UBA-Autriche, 2004].

7.2.2 Procédés industriels utilisés

Pour la production du carbure de calcium, un composant carboné et un composant à base de chaux sont nécessaires. Les matériaux carbonés disponibles sont le coke bitumineux ou le lignite, l'anthracite, le coke de pétrole ou le charbon de bois. Le coke doit être séché pour que sa teneur en humidité atteigne un seuil inférieur à 2 % ; la teneur en cendre doit être inférieure à 15 %. Pour les fours fermés, une taille de grains de 3 à 25 mm est utilisée.

Le composant contenant de la chaux du mélange de matières premières est principalement la chaux vive. Pour les fours fermés, la teneur en magnésium doit être inférieure à 2 % et la taille de grains doit être comprise entre 6 et 50 mm. La chaux est habituellement brûlée dans des fours à chaux

pour être aussi molle que possible et pour réduire la teneur en CO_2 à moins de 2 % [60, UBA-Autriche, 2004].

Les principales impuretés se trouvant dans les matières premières sont les oxydes de fer, SiO_2, Al_2O_3, MgO et des composés de l'azote, du soufre et du phosphore, lesquels provoquent des réactions secondaires indésirables et gaspillent l'énergie.

Dans tous les procédés industriels, le mélange de matières premières est chauffé entre 1800 °C et 2100 °C. La réaction se déroule en deux étapes :

$$CaO + C \rightarrow Ca + CO$$
$$Ca + 2C \rightarrow CaC_2$$

La totalité du carbure de calcium produit de nos jours est fabriqué par fusion du matériau carboné avec le CaO dans un four électrothermique. Les fours modernes à carbure sont tous désormais des fours triphasés où les électrodes sont agencées symétriquement autour du centre. Les fours circulaires correctement conçus présentent comme avantage que des facteurs de puissance élevés peuvent être atteints. Le carbure de calcium produit de cette manière est à l'état liquide et est ensuite collecté par le bas du four.

Les fours modernes sont fermés afin de permettre la récupération du gaz chargé de poussières produit dans le four. Les deux composants principaux d'un four fermé sont le creuset et les électrodes. Le creuset est habituellement constitué d'un revêtement externe en acier soudé. La base du creuset est recouverte de blocs de carbone et de carbone damé ; les parois latérales sont recouvertes de briques réfractaires ou d'un matériau réfractaire damé. Les fours sont équipés d'électrodes creuses de Söderberg par lesquelles les particules de chaux et de coke sont directement introduites dans la région fondue à travers une conduite centrale par un gaz vecteur (CO ou N_2).

Pour collecter le carbure de calcium, le four est ouvert mécaniquement ou en brûlant un trou de coulée avec un arc électrique. L'électrode pour percer le trou de coulée est une électrode cuite d'une épaisseur de 10 à 12 cm. Les taraudeuses modernes équipées d'un manipulateur hydraulique peuvent mener toutes les opérations de perçage de trou de coulée, ce qui réduit ainsi le personnel affecté à la coulée.

Afin de refroidir le carbure de calcium collecté, la plupart des installations de production de carbure utilisent la méthode de coulée entre blocs. Le carbure de calcium liquide est ici collecté dans une poche de coulée ou un creuset en fonte et se solidifie en bloc. Après refroidissement jusqu'à une température d'environ 400 °C, le bloc est broyé pour obtenir des particules d'une taille habituellement inférieure à 100 mm. Ensuite, le calibrage des tailles souhaitées est obtenu par tamisage et nouveau broyage ou concassage. Des séparateurs magnétiques installés dans le procédé de réduction de la taille éliminent toutes les impuretés magnétiques.

La figure 7.2 représentent schématiquement un procédé classique de production de carbure de calcium. Deux options de purification du gaz formé dans le four (systèmes de dépoussiérage par voie sèche et humide) sont illustrées sur le schéma du procédé. Pour des applications spécifiques du gaz formé dans le four, un traitement supplémentaire du déchet gazeux peut être nécessaire.

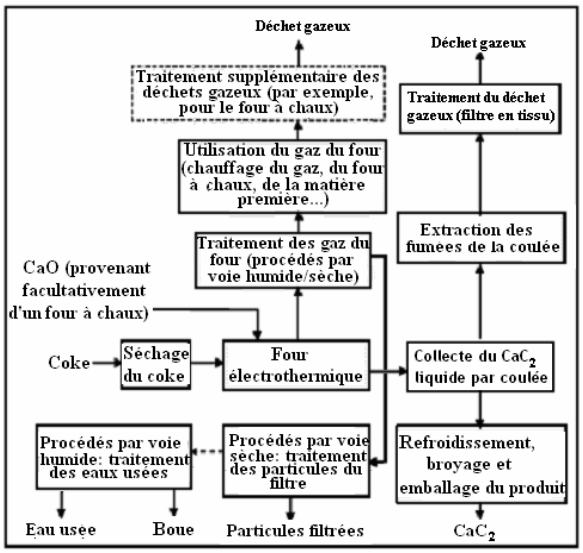


Figure 7.2. : représentation schématique du procédé classique de production de carbure de calcium [60, UBA-Autriche, 2004]

Le produit final est un carbure de calcium de qualité technique dont la teneur en CaC_2 est d'environ 80 %, le reste étant de l'oxyde de calcium, avec comme principales impuretés du SiO_2 et du Al_2O_3 provenant de matières premières. Le carbure de calcium obtenu en tant que produit est stocké dans des conteneurs hermétiques.

7.2.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

7.2.3.1 Emissions dans l'air

Les principales émissions issues de la production du CaC_2 sont les poussières, le CO_2 et le NO_x provenant principalement de la combustion du gaz du four riche en CO. Dans le cas où un four à chaux est utilisé sur le même site, les émissions de CO_2 provenant de la calcination sont également à prendre en compte.

Le CO gazeux du four est un sous-produit de la production du carbure de calcium. Certains producteurs de carbure dans le monde ont développé des procédés chimiques supplémentaires pour utiliser les deux produits aussi efficacement que possible. Par exemple, le CO gazeux est une matière première importante dans la fabrication du dicyandiamide ou du cyanamide, car il ne semble pas y avoir d'émissions de CO gazeux lors d'un tel procédé intégré de production.

Des émissions de poussières peuvent se rencontrer à diverse étapes du procédé global de production. La source principale d'émissions de poussières est le gaz chargé de poussières produit dans le four. En fonction du système de dépoussiérage, les émissions de poussières provenant de l'utilisation du gaz de four se situent entre une valeur inférieure à 5 mg/Nm^3 et 15 mg/Nm^3. Les émissions diffuses provenant de la coulée du CaC_2 liquide peuvent être réduites dans une large mesure grâce à un système d'extraction de fumée et par un traitement du déchet gazeux.

D'autres sources d'émissions de poussières ont pour origine la manipulation des matières premières, le soutirage du carbure de calcium liquide dans le four et le post-traitement du carbure de calcium produit jusqu'à ce qu'il soit stocké.

Les sources d'émissions et les données sur les émissions classiques de poussières de l'installation de production autrichienne à différentes étapes du procédé sont présentées dans le tableau 7.10.

Source d'émission	Technologie de réduction	Concentration (mg/Nm^3)	Coefficient d'émissions (g de poussières/t de CaC_2)
Soutirage du CaC_2 liquide	Extraction des fumées et filtre en tissu	2	9,0
	(Avec un traitement d'épuration par voie humide des fumées de la coulée)		(76)

Séchage du coke	Filtre en tissu	5	5,8
Dépoussiérage des matières premières	Filtre en tissu	3	16,2
Stockage de carbure de calcium	Filtre en tissu	5	1,6
Installation de transfert en wagon par basculement	Filtre en tissu	1	0,8
Broyage du CaC_2	Filtre en tissu	1	1
Production de CaC_2 sans utiliser le gaz du four			**49**
Utilisation du gaz du four (par exemple, four à chaux)	Epurateur de Venturi	15	**80,9**

Tableau 7.10 : sources d'émission et émissions classique de poussières provenant de la production du carbure de calcium [60, UBA-Autriche, 2004]

Remarques concernant les niveaux d'émissions dans la production de CaC_2 à Ruse, Slovénie :

1. La teneur en poussière dans le gaz du four et le gaz de coulée après le procédé de dépoussiérage est respectivement inférieure à 100 g/tonne de CaC_2 et inférieure à 3 mg/Nm^3 (système de dépoussiérage classique pour le gaz de coulée et le gaz de four).

2. La teneur finale en poussière en broyant et en emballant le CaC_2 (en fûts et en conteneurs) est respectivement inférieure à 30 g/tonne de CaC_2 et inférieure à 1 mg/Nm^3 (la teneur en poussière dépendant de la méthode de broyage des blocs).

7.2.3.2 Emissions dans l'eau

L'une des utilisations principales de l'eau est le refroidissement indirect du four et des autres dispositifs. Dans ce cas, l'eau n'est pas contaminée.

L'eau est contaminée quand des systèmes de dépoussiérage par voie humide sont utilisés. Dans une installation de production à Landeck, Autriche, environ 28 à 32 m^3 d'eau sont contaminées par tonne de CaC_2 du fait de l'utilisation du système de purification des gaz par voie humide.

L'eau contaminée contient des cyanures devant être éliminés par traitement chimique, comme par oxydation avec Cl_2 ou H_2O_2. Des paramètres d'intérêt sur l'eau contaminée (traitement avec Cl_2) fournis par les données de 2003 de Donauchemie sont présentés dans le tableau 7.11.

Paramètres	Valeurs d'émission*	Valeurs limites pour le déversement dans l'eau courante**
CN total	0,4 mg/l	1,0 mg/l
Cl_2 libre	0,12 mg/l	0,2 mg/l
Sulfite	0,4 mg/l	1,0 mg/l
Substances filtrables	30 mg/l	50 mg/l

*Mesures internes, moyenne pour l'année 2003
**Pour le déversement actuel des eaux contaminées, les valeurs limites doivent être satisfaites à compter de 2008

Tableau 7.11 : émissions d'eau contaminée issue de la production du carbure de calcium en Autriche, [60, UBA-Autriche, 2004]

7.2.3.3 Déchets solides

Les déchets proviennent de la matière granulaire non-brûlée dans le four et du nettoyage des gaz du four, dans le cas où il a été choisi d'utiliser le traitement par voie humide. Dans le procédé par voie humide pour le nettoyage des gaz du four, une boue est produite au cours du traitement de l'eau contaminée. Dans l'installation de production de référence basée en Autriche, environ 1000 tonnes de boues sont produites par an, dont 200 tonnes par an peuvent être recyclées dans le procédé de production. Le reste doit être rejeté. Les déchets produits par cette installation de production de référence sont constitués de 15 % de C et de 5 à 25 % de CaO. Le reste est composé de MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 et CO_2. Les poussières provenant du filtre des systèmes de

dépoussiérage par voie sèche sont traditionnellement composées de 35 à 40 % de CaO, 15 à 25 % de MgO, 8 % de Fe_2O_3 + Al_2O_3, 7 % de SiO_2, 10 % de CO_2 et 9 % de C. Au niveau d'un site basé en Allemagne, la matière granulaire non-brûlée dans le four issue de la production du carbure de calcium est partiellement utilisée dans les briqueterie. Dans ce cas, la quantité de déchets rejetés peut être réduite d'environ 6000 m^3 par an à environ 1500 m^3 par an.

7.2.3.4 Matières premières et énergie

Une four moderne de grande capacité sans électrode creuse a besoin de 950 kg de chaux (94 % de CaO), 550 kg de coke (sec, 10 % de cendre), 20 kg de matériau pour électrode et 3000 à 3300 kWh d'électricité par tonne de carbure de calcium [87, Ullmann's, 2001]. Dans l'installation de production donnée en exemple basée à Landeck, Autriche, 930 kg de chaux et 3200 kWh d'électricité par tonne de carbure de calcium sont nécessaires. Les quantités nécessaires de coke et de matériau pour électrode sont identiques à celles indiquées ci-dessus.

7.2.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4
Quand on analyse le procédé de production de CaC_2 en Europe, les techniques suivantes sont envisagées dans la détermination de la MTD [60, UBA-Autriche, 2004] :
• récupération totale des gaz du four, comme avec un four électrothermique fermé
• traitement des gaz du four avec des procédés par voie sèche, comprenant l'élimination du CN à partir de la poussière des filtres, ou avec des procédés par voie humide, comprenant un traitement de l'eau contaminée pour éliminer le CN
• utilisation des gaz du four (par exemple, comme énergie)
• récupération et traitement des fumées de la coulée
• traitement des déchets gazeux pour éliminer les poussières provenant d'autres sources d'émission (par exemple, le séchage du coke, la désagrégation des produits)

Celles-ci sont présentées individuellement ci-dessous dans les Sections 7.2.4.1 à 7.2.4.7.

7.2.4.1 Récupération totale du gaz du four

Description
Le CO gazeux produit dans le four est un sous-produit de la production du carbure de calcium dans les installations de production utilisant des fours triphasés fermés, ce qui permet une récupération totale des gaz du four. Dans l'UE, les fours sont de type fermé (par exemple, en Autriche et en Allemagne), semi-fermé (par exemple, en Suède) ou ouvert (par exemple, en Espagne et en Slovénie). Ces dernières années, le développement s'est orienté vers des fours fermés fiables de taille moyenne mieux appropriés à la situation du marché et à la matière première disponible.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Les fours électriques modernes sont complètement fermés, de sorte que le gaz chargé de poussières produit dans le four contenant le sous-produit monoxyde de carbone peut être collecté, nettoyé puis utilisé (se référer à la Section 7.2.4.5), au lieu d'être brûlé.

Interactions entre les milieux
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Comme dans la Section 7.2.3 ci-dessus, il doit être noter que dans le cas où un four ouvert est utilisé, le CO n'est pas récupéré et n'est donc pas un sous-produit utilisable de la production du carbure de calcium. Cependant, ce procédé présente d'autres avantages, comme la possibilité de choisir un éventail plus large de matières premières utilisées et une très grande flexibilité du procédé.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant le carbure de calcium.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement et l'utilisation de l'énergie contenue dans le gaz du four.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de carbure de calcium à Landeck, Autriche (four fermé).
L'installation de production de carbure de calcium à Trostberg, Allemagne (four fermé).
L'installation de production de carbure de calcium à Ruse, Slovénie (four ouvert).

Littérature de référence
[60, UBA-Autriche, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [85, BEPRIP, 2004-2005], [48, W. Buchner et al., 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.2.4.2 Système de dépoussiérage par voie sèche pour le nettoyage du gaz du four

Description
Dans le procédé de dépoussiérage par voie sèche, le gaz du four est, par exemple, filtré par des filtres à bougies autoportants composés de fibres de céramique. Leurs surfaces sont nettoyées quand l'installation est à l'arrêt par des jet pulsés de gaz ou d'azote préalablement purifié. Une teneur en poussière finale inférieure à 1 mg/Nm^3 peut être atteinte. Finalement, le gaz chaud du four est refroidi dans un échangeur de chaleur.

Il est à noter que dans le cas où le four ouvert est utilisé, la teneur en poussière finale est inférieure à 3 mg/Nm^3. Cependant, une dilution extrêmement importante du déchet gazeux doit être prise en compte.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Le gaz du four chargé de poussières contenant le sous-produit monoxyde de carbone est filtré puis il peut être utilisé (se référer à la Section 7.2.4.5).

Interactions entre les milieux
Le rejet des poussières est un problème du fait de la présence de cyanures solubles. Les résidus filtrés doivent être calcinés afin de détruire le cyanure.

Données opérationnelles
Identiques à la Section 7.2.3 ci-dessus.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant du carbure de calcium

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement et l'utilisation de l'énergie contenue dans le gaz du four.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de carbure de calcium à Landeck, Autriche (four fermé).
L'installation de production de carbure de calcium à Ruse, Slovénie (four ouvert).

Littérature de référence
[60, UBA-Autriche, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [85, BEPRIP, 2004-2005]

7.2.4.3 Systèmes de dépoussiérage par voie humide pour le nettoyage du four de gaz

Description
Dans le procédé par voie humide, le gaz passe à travers plusieurs tours de lavage et est pulvérisé avec de l'eau en circulation. Dans la dernière étape, les systèmes de lavage Theisen (désintégrateurs) réduisent la teneur en poussière à approximativement 5 mg/Nm^3.

A Landeck, Autriche, le procédé par voie humide pour le nettoyage du gaz est appliqué. Dans une tour de lavage à deux étages, le gaz riche en monoxyde de carbone est purifié avant d'être utilisé comme combustible dans le four à chaud. Le gaz d'évacuation provenant de ce four à chaud en aval est ensuite nettoyé avec un épurateur Venturi.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Le gaz du four chargé en poussière contenant le sous-produit monoxyde de carbone est lavé. Le gaz dépoussiéré est ensuite utilisé (se référer à la Section 7.2.4.5).

Interactions entre les milieux
L'utilisation du procédé par voie sèche pour la purification du gaz nécessite en outre un traitement de l'eau contaminée pour éliminer les cyanures contenus dans le gaz du four chargé en poussière.

Données opérationnelles
Identiques à la Section 7.2.3 ci-dessus.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant du carbure de calcium

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement et l'utilisation de l'énergie contenue dans le gaz du four.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de carbure de calcium à Landeck, Autriche (four fermé).

Littérature de référence
[60, UBA-Autriche, 2004], [87, Ullmann's, 2001]

7.2.4.4 Traitement de l'eau contaminée (pour le procédé de dépoussiérage par voie sèche)

Description
L'eau dépuration issue du traitement par voie sèche du gaz du four (voir Section 7.2.4.3 ci-dessus) contient des cyanures devant être détruits par un traitement chimique. Dans une cuve à sédimentation, la boue d'épuration est retirée, lavée (réduction du Mg) et égouttée mécaniquement dans un filtre-presse et thermiquement dans un dispositif de séchage. Elle peut ensuite être partiellement réinjectée à travers les électrodes creuses, mais le magnésium induit cependant des problèmes d'évaporation et de formation de dépôt. Comme cela est effectué à Landeck, Autriche, la boue égouttée résiduelle est rejetée. Il est également notifié que le cyanure se trouvant dans la boue précipite sous la forme d'un complexe de fer et que la bouillie est séparée par des épaississeurs (par exemple, des hydrocyclones). A Landeck, Autriche, le traitement de l'eau contaminée est réalisé par nettoyage chimique en ajoutant du Cl_2 pour détruire le cyanure. Le dosage et le contrôle du chlore sont réalisés par une électrode rédox en fonction de la concentration en cyanure. La bouillie est encore traitée et partiellement recyclée (jusqu'à 20 %) comme décrit ci-dessus.

Bénéfices obtenus pour l'environnement

L'eau d'épuration issue du traitement par voie sèche du gaz du four contient des cyanures qui sont détruits par un traitement chimique, ce qui réduit l'impact de la production du CaC_2 sur l'environnement.

Interactions entre les milieux
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Pas d'autres données soumises exceptées celles incluses dans la Section 7.2.3 ci-dessus.

Applicabilité
Applicable seulement aux installations produisant du carbure de calcium qui utilisent le système de dépoussiérage par voie sèche pour le nettoyage du gaz du four.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement aquatique.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de carbure de calcium à Landeck, Autriche.

Littérature de référence
[60, UBA-Autriche, 2004], [87, Ullmann's, 2001]

7.2.4.5 Utilisation du gaz du four

Description
Le gaz du four est traditionnellement composé de 80 à 90 % de CO, 1 % de CH_4, 6 à 15 % de H_2, 2 à 7 % de N_2 et 0,5 à 3 % de CO_2, en fonction des caractéristiques de la matière première. Le gaz du four riche en monoxyde de carbone est habituellement utilisé comme combustible après nettoyage – voir Section 7.2.4.3. L'excès de gaz riche en monoxyde de carbone est brûlé. On connaît différentes applications pour utiliser le gaz du four. A Landeck, Autriche, le gaz du four nettoyé est utilisé dans un four à chaud.

A Trostberg, Allemagne, le gaz du four nettoyé et comprimé est transféré vers un site industriel voisin où il est utilisé comme gaz de chauffage de procédé et matière première.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Le gaz du four chargé en poussière contenant le sous-produit monoxyde de carbone est dépoussiéré puis utilisé, au lieu d'être brûlé.

Interactions entre les milieux
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée soumise. Se référer à la Section 7.2.3. Ci-dessus.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant du carbure de calcium, intégrées à d'autres installations en aval où le gaz du four nettoyé peut être utilisé ou connectées à un réseau de transport de gaz combustible.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement et l'utilisation de l'énergie contenue dans le gaz du four.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de carbure de calcium à Landeck, Autriche.
L'installation de production de carbure de calcium à Trostberg, Allemagne.

Littérature de référence
[60, UBA-Autriche, 2004], [6, CEFIC, 2002].

7.2.4.6 Récupération et traitement des fumées de coulée

Description
L'équipement d'extraction des fumées est habituellement utilisé pour éliminer les fumées issues de la coulée. Des filtres en tissus sont utilisés pour réduire les émissions. Au niveau de l'installation de production prise en exemple basée à Landeck, les émissions de poussières provenant de la coulée ont été réduites d'environ 76 g/tonne de CaC_2 à environ 9 g/tonne de CaC_2 grâce à l'installation d'un système de traitement des fumées par voie sèche.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
L'élimination des fumées issues de la coulée aboutit à une réduction importante des émissions de poussière de carbure de calcium provenant des opérations de coulée.

Interactions entre les milieux
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Se référer à la Section 7.2.3. Ci-dessus.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant du carbure de calcium.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de carbure de calcium à Landeck, Autriche.

Littérature de référence
[60, UBA-Autriche, 2004].

7.2.4.7 Traitement des déchets gazeux pour d'autres sources d'émissions

Description
Pour réduire les poussières provenant des autres étapes de production (installation de transfert en wagon par basculement, broyeur, séchage du coke, dépoussiérage des matières premières, stockage de carbure du calcium, remise en circulation de la boue d'épuration), des filtres en tissus sont utilisés.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La réduction des émissions de poussière dans l'atmosphère.

Interactions entre les milieux
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Les émissions caractéristiques de poussières à partir de l'installation de production prise en exemple basée à Landeck sont présentées dans le tableau 7.10.

Applicabilité

Applicable aux installations produisant du carbure de calcium.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de carbure de calcium à Landeck, Autriche.

Littérature de référence
[60, UBA-Autriche, 2004].

7.2.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du carbure de calcium

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.1.5.

Le carbure de calcium est produit dans des fours électrothermiques de grande capacité par l'intermédiaire d'un procédé extrêmement demandeur en énergie à température élevée par la réaction de la chaud avec le carbone (habituellement, le coke). Dans les fours modernes, les électrodes de carbone sont complètement fermées, de sorte que le sous-produit monoxyde de carbone peut être récupéré et l'énergie contenue dans le gaz du four peut être utilisée en aval (par exemple, fours à chaud, réseau de transport de gaz combustible). Cependant, dans l'UE-25, le carbure de calcium est produit en utilisant des fours de type fermé, semi-fermé et ouvert et les conclusions des MTD s'adressent autant que possible à ces configurations.

Pour la production de carbure de calcium par le four électrothermique, les MTD consistent à :

1. Sélectionner des matières premières de qualité appropriée et vérifier leur pureté pour éviter une teneur excessive en impuretés dans les matières premières, telles que des oxydes de fer, SiO_2, Al_2O_3, MgO et des composés de l'azote, du soufre et du phosphore, afin de minimiser les réactions secondaires indésirables et le gaspillage de l'énergie – voir Section 7.2.2. En particulier :

- utilisé un coke sec dont la teneur en humidité est inférieure à 2 %, la teneur en cendres est inférieure à 15 % (à 10 % de manière optimale) et (pour les fours fermés) la taille de grains est comprise entre 3 mm et 25 mm
- maintenir la teneur en magnésium dans la chaux à une valeur inférieure à 2 % et la taille de grains entre 6 mm et 50 mm. Utiliser une chaux (habituellement la chaux vive) aussi molle que possible afin d'abaisser la teneur en CO_2 à une valeur inférieure à 2 %.

2. Concevoir, entretenir et faire fonctionner correctement l'installation de production de carbure de calcium pour économiser les matières premières et l'énergie et réduire l'impact de production du CaC_2 sur l'environnement. En particulier :

- dans l'installation de production de carbure de calcium utilisant un four fermé, utiliser respectivement 930 kg de chaux (94 % de CaO), 550 kg de coke (sec, 10 % de cendre), 20 kg de matériau pour électrode et 3200 kWh d'électricité par tonne de CaC_2 et utiliser l'énergie contenue dans le CO gazeux du four ou utiliser le gaz du four comme intrant de procédé – voir Sections 7.2.3.1, 7.2.3.4, 7.2.4.1 et 7.2.4.5

- dans l'installation de production de carbure de calcium utilisant un four ouvert (où le CO gazeux n'est pas récupéré), économiser les matières premières et l'énergie et réduire l'impact de la production sur l'environnement, en tirant également avantage de la possibilité de choisir un éventail plus large de matières premières utilisées et de la très grande flexibilité du procédé – voir Sections 7.2.3.1, 7.2.3.4 et 7.2.4.1.

3. Dans les installations de production de carbure de calcium utilisant des fours fermés, collecter la totalité du CO gazeux chargé en poussières produit dans le four, nettoyer le gaz jusqu'à 1 à 5 mg/Nm^3 en utilisant un système de dépoussiérage par voie sèche ou humide, selon la situation, et utiliser le contenu énergétique du CO gazeux dépoussiéré du four dans des opérations en aval au niveau du site ou hors du site de production du carbure de calcium - voir Sections 7.2.3.1, 7.2.4.1, 7.2.4.2, 7.2.4.3 et 7.2.4.5

Remarques :
Dans les installations de production de carbure de calcium utilisant des fours fermés, utiliser un système de dépoussiérage par voie sèche comportant des filtres à bougies autoportants composés de fibres de céramique pour le nettoyage du gaz du four afin d'atteindre une teneur en poussières inférieure à 1 mg/Nm^3, refroidi le gaz de four chaud dépoussiéré dans un échangeur de chaleur et calciner les résidus filtrés afin de détruire le cyanure - voir Section 7.2.4.2 ou, en variante, utiliser un système de dépoussiérage par voie humide pour le nettoyage du gaz du four afin d'atteindre une teneur en poussières inférieure à 5 mg/Nm^3, en association avec un système de traitement de l'eau contaminée pour éliminer le CN - voir Section 7.2.4.2, 7.2.4.3 et 7.2.4.4.

Le gaz du four nettoyé est traditionnellement composé de 80 à 90 % de CO, 1 % de CH_4, 6 à 15 % de H_2, 2 à 7 % de N_2 et 0,5 à 3 % de CO_2, en fonction des caractéristiques de la matière première utilisée. Le gaz du four riche en monoxyde de carbone est habituellement utilisé comme combustible via un réseau de transport de gaz combustible et l'excès de gaz est brûlé. On connaît d'autres applications pour utiliser le gaz du four (comme dans un four à chaud ou comme gaz de chauffage de procédé ou matière première dans d'autres industries). – voir section 7.2.4.5.

4. Dans les installations de production de CaC_2 où un four ouvert est utilisé, réduire la teneur finale en poussières dans le gaz du four et le gaz de coulée à une valeur inférieure à 3 mg/Nm^3 en utilisant un système classique de dépoussiérage – voir Sections 7.2.3.1 et 7.2.4.2.

5. Réduire les émissions de fumée provenant de l'opération de coulée à 9 g de poussières par tonne de CaC_2 produit en utilisant un système d'extraction de fumée par voie sèche et un traitement par filtres en tissu (voir Sections 7.2.3.1 et 7.2.4.6).

6. Piéger l'air et réduire les émissions de poussières provenant d'autres sources d'émissions (installation de transfert en wagon par basculement, broyeur, séchage du coke, dépoussiérage des matières premières, stockage du carbure de calcium) jusqu'à un valeur comprise entre 1 et 5 mg/Nm^3 en utilisant des filtres en tissu – voir Sections 7.2.3.1 et 7.2.4.7.

7.3 Sulfure de carbone

7.3.1 Informations générales

7.3.1.1 Introduction

Le sulfure de carbone est un produit chimique industriel important ayant une chimie étendue et bien développée [87, Ullmann's, 2001].

Son pouvoir de solvatation a été identifié très tôt et, pendant un certain temps, le sulfure de carbone a été largement utilisé pour l'extraction des matières grasses et des huiles. Il fallut cependant attendre le début des années 1900, avec l'introduction du procédé de la rayonne viscose qui utilise le sulfure de carbone pour solubiliser la cellulose, pour qu'il commence à assumer le rôle d'un produit chimique industriel à grande échelle. A la fin des années 1960, l'entrée en concurrence avec les fibres synthétiques à base pétrole a commencé à affecter la croissance rapide précoce de la rayonne ; les années 1970 ont assisté au déclin du marché de la rayonne et, en conséquence, à celui du sulfure de carbone. L'utilisation du sulfure de carbone s'est depuis stabilisée et une petite croissance du marché est projetée pour le futur. Parmi les 1,1 tonnes de sulfure de carbone produit dans le monde en 1984, plus de 75 % ont été utilisés par l'industrie de la cellulose régénérée. Le reste a été consommé par la production du tétrachlorure de carbone et de divers composés organiques soufrés utilisés comme produits chimiques pour le caoutchouc, agent de flottation et pesticides.

Le sulfure de carbone est commercialement fabriqué par la réaction du soufre avec le charbon de bois ou le méthane. Puisque le procédé au méthane a tout d'abord été introduit au début des années 1950, il s'est progressivement imposé comme le remplaçant de l'ancien procédé au charbon de bois qui n'est plus du tout un facteur dans la fabrication du sulfure de carbone aux États-Unis, en Europe et au Japon. Comme on peut le voir dans le tableau 7.12 pour 1984, une quantité estimée à 1,1 millions de tonnes de sulfure de carbone a été produite dans le monde dans les zones suivantes (chiffres de la production en kt par an) :

Amérique du Nord	235
Europe de l'Ouest	260
Europe de l'Est	250
Amérique latine	50
Asie	160
Afrique	10
URSS	120
Monde	**1085**

Tableau 7.12 : production pour l'année 1984 de sulfure de carbone dans le monde [87, Ullman's, 2001]

Il a été rapporté que la capacité de production en sulfure de carbone en Europe de l'Ouest (en 1984) était située au Royaume-Uni, en France, en Allemagne et en Espagne et, pour l'Europe de l'Est, en Pologne, en Roumanie et en Bulgarie, respectivement 587, Ullman's, 2001].

7.3.1.2 Caractéristiques du sulfure de carbone

Le sulfure de carbone est un liquide limpide possédant les caractéristiques remarquables suivantes [88, UBA-Allemagne, 2004] :

- masse volumique élevée 1,260 g/cm^3
- volatilité élevée : 60 % au-dessus de celle du diéthyl éther
- point d'ébullition bas : 46 °C
- limite d'explosivité large : 1 à 60 % en volume
- point éclair bas : -30 °C
- température d'inflammation basse 102 °C

Des normes de sécurité élevées doivent être appliquées pour prévenir un incendie et des explosions. La toxicité envers l'homme est bien étudiée : il existe un effet toxique puissant sur le système nerveux. La valeur MAK (concentration maximale admissible de vapeur de solvants à un poste de travail) est de 30 mg/m^3. Le pouvoir mutagène n'a pas encore été évalué de manière appropriée.

Le sulfure de carbone est un produit chimique de base principalement utilisé pour les cinq procédés suivants :

1. Production de la viscose

L'application la plus importante du sulfure de carbone est la production de la soie de viscose (rayonne). Les fibres de cellulose sont transformées par l'hydroxyde de sodium et le sulfure de carbone en xanthate de cellulose liquide. A partir de cette solution, différents produits de la cellulose possédant des propriétés distinctes sont régénérés avec de l'acide sulfurique : fibre courte, fil continu (rayonne), cellophane (boyau artificiel de saucisse, éponge synthétique). La rayonne et la cellophane sont de plus en plus remplacées par des polymères moins chers, par exemple les polyesters et le polypropylène. Du fait de sa résistance élevée à la température, le fil est indispensable dans la production des pneumatiques.

2 . Production d'agents de vulcanisation

La réaction du sulfure de carbone avec des amines secondaires, addition partielle au chaînes sulfurées puis oxydation, conduit à la production des thiurames de formule commune R2N-C(S)S0, 2-C(S)-NR2. Ces composés sont utilisés comme agents de vulcanisation dans la production des pneumatiques.

3. Production de rhodanides/thiocyanates

Les sels de l'acide thiocyanique sont produits par la réaction du sulfure de carbone avec l'ammoniac. Ces composés sont utilisés pour la production de fibres synthétiques (le NaSCN est un solvant pour le polyacrylnitrile), dans la chimie photographique (bain de fixation) et dans la production ou la préparation des herbicides et des fongicides.

4. Application en tant que pesticide (par exemple, les parasites de la vigne).

5. Produit de départ pour la chimie organique du soufre.

7.3.1.3 L'échelle de production du CS_2 en Europe

Selon l'estimation d'Akzo, du fait de son utilisation en déclin, la production globale de CS_2 a diminué de 1,3 millions de tonnes en 1979 à 0,9 millions de tonnes en 1990.

Comme illustré dans le tableau 7.13, quatre producteurs se partagent la production du sulfure de carbone (1997) en Europe, avec une capacité totale d'approximativement 350 kt par an [88, UBA-Allemagne, 2004] :

Situation géographique (Pays)	Capacité en tonnes par an
Cologne (DE)	85000
Barcelone (ES)	40000
St. Clair du Rhône (FR)	110000
Staszow (PL)	110000

Tableau 7.13 : producteurs européens de sulfure de carbone et capacité de production [88, UBA-Allemagne, 2004]

Aucune information récente n'est disponible sur la production du CS_2 en Roumanie et en Bulgarie.

7.3.2 Procédés industriels utilisés

Le procédé moderne de production du sulfure de carbone est le procédé au méthane. Il est basé sur la réaction du soufre avec le gaz naturel à des températures comprises entre 500 et 700 °C sous une pression de 4 à 9 bar. La réaction est accélérée par un catalyseur solide.

$$CH_4 + 4\ S \rightarrow CS_2 + 2\ H_2S$$

Le sulfure de carbone est séparé du mélange par refroidissement et condensation, purifié par double distillation et lavé avec de l'hydroxyde de sodium. Le sulfure d'hydrogène est purifié par absorption avec une huile minérale et dirigé vers une unité de transformation Claus afin de récupérer le soufre élémentaire (se référer au BREF des Raffineries des Huiles Minérales et des Gaz). A l'extérieur de l'Europe de l'Ouest, la production du sulfure de carbone pourrait exister en utilisant du charbon comme produit de départ.

Un schéma du procédé de production du sulfure de carbone à Cologne, Allemagne, est présenté sur la figure 7.3 ci-dessous.

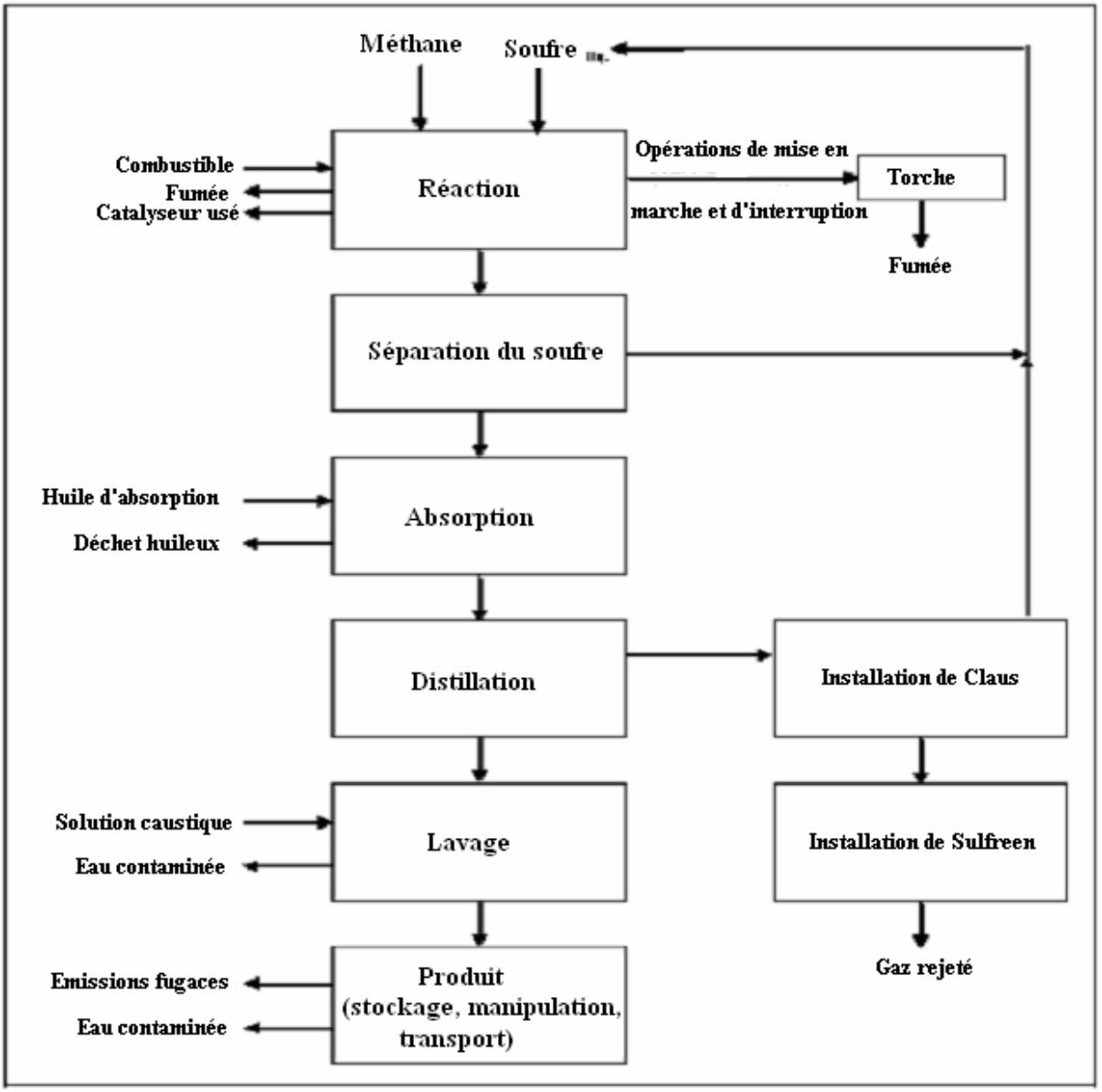


Figure 7.3. : schéma du procédé de production de CS_2 dans une installation de production basée à Cologne, Allemagne [88, UBA-Allemagne, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005]

7.3.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

7.3.3.1 Emissions dans l'air

La production du sulfure de carbone est réalisée dans un système réactionnel fermé. Des émissions peuvent se produire au niveau de sources fugaces comme les raccords, les valves, les brides et les pompes, au niveau des torches lors des procédures de mise en marche et d'interruption et au niveau des équipements de stockage et de transport.

Pour des raisons de sécurité, l'espace vide au-dessus du sulfure de carbone dans les cuve de stockage est toujours rempli avec de l'eau ou de l'azote. Dans le cas du recouvrement avec de l'eau, l'équilibrage des vapeurs avec les récipients à remplir est impossible et des émissions se produisent à partir du déchet gazeux remplacé, qui est lavé avec une huile minérale. Des émissions supplémentaires se produisent à partir des cuves de stockage de l'eau utilisée pour recouvrir le produit. Quand le CS_2 est stocké en étant recouvert d'azote, des émissions fugaces se produisent du fait de la respiration de la cuve.

Les émissions de sulfure de carbone dans l'installation de production allemande basée à Cologne en 1991 était les suivantes [88, UBA-Allemagne, 2004] :

- sources diffuses et torche : 540 kg par an
- déchet gazeux provenant du remplissage (vapeur) : 35 kg par an
- émissions provenant du stockage (eau) : 400 kg par an
- émissions totales : 975 kg par an
- émissions spécifiques : 12 g/tonne de CS_2 produit

Une source supplémentaire d'émissions est le procédé de Claus pour la récupération du soufre. Ces émissions sont principalement du N_2, CO_2, NO_x, H_2O, COS et H_2S. La concentration en composants soufrés dans le déchet gazeux après l'unité de Claus et le traitement supplémentaire du déchet gazeux (installation de Sulfreen) est inférieur à 5 ‰. L'utilisation d'un traitement approprié du déchet gazeux complété par une incinération du déchet gazeux permet d'atteindre des émissions inférieures à 8 kg de SO_2/tonne de CS_2 [88, UBA-Allemagne, 2004].

7.3.3.2 Emissions dans l'eau

Une eau contaminée est produite par le lavage du produit pour éliminer le sulfure d'hydrogène et provient du trop-plein de la cuve d'eau dans le cas d'un stockage recouvert d'eau. Dans l'installation de production de CS_2 de Cologne, environ 1920 m^3 par an d'eau contaminée sont produits à partir du lavage du produit et environ 10000 m^3 par an d'eau contaminée sont produits par le trop-plein des cuves de stockage [88, UBA-Allemagne, 2004]. Les concentrations et les charges ne sont pas disponibles puisque l'eau est traitée dans une installation centrale de traitement d'eau contaminée.

7.3.3.3 Déchets solides

Deux types de déchets sont générés dans ce procédé :
- le catalyseur usé, après une durée de vie normale de deux à trois ans en conditions optimisées
- l'huile d'absorption provenant de la purification du sulfure d'hydrogène gazeux issu du sulfure de carbone. Dans l'installation de production de CS_2 de Cologne, la quantité s'élève à 50 tonnes par an [88, UBA-Allemagne, 2004].

7.3.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4

7.3.4.1 Mesures de prévention appliquée pour réduire les émissions dans l'air

Description

Puisque les émissions provenant de la torche contribuent toujours de manière importante aux émissions totales, le nombre d'événements de mise en marche et d'interruption devra être minimisé par un fonctionnement correct de l'installation de production et un programme de production bien planifié. Les émissions fugaces peuvent être abaissées à 10^{-4} mg/sec.m^3 en installant des joints d'étanchéité de bride et des raccords de grande qualité avec des soufflets métalliques. Les pompes sans boîte d'étanchéité sont techniquement hermétiques.

Les émissions causées par l'évaporation du CS_2 provenant du trop-plein de la cuve à eau et des procédés de remplissage sont spécifiques des cuves de stockage recouvertes d'eau. Ces émissions peuvent être réduites en recouvrant la surface de l'eau avec des ballons flottants. La vapeur déplacée de l'espace vide des récipients doit être piégée et envoyée vers une installation de traitement. Une option pour le traitement est son absorption dans une huile minérale, ce qui permet d'obtenir des concentrations résiduelles en CS_2 d'approximativement 500 mg/m^3 dans le déchet gazeux. D'autres options pour le traitement du déchet gazeux comprennent la condensation cryogénique du CS_2 ou l'oxydation thermique du déchet gazeux. Le stockage du produit dans des citernes fixes est également possible. Ensuite, l'équilibre des vapeurs avec les récipients de transport est possible, et des émissions fugaces provenant de la respiration des cuves sont seulement libérées. Un des procédés décrits pour le stockage du produit présente des avantages en ce qui concerne la sécurité (stockage protégé par de l'eau), tandis que l'autre (citernes fixes) donne de plus basses émissions dans l'air. Il n'existe apparemment pas d'option généralement préférée.

Le déchet gazeux issu du procédé de Claus contient encore de grandes quantités de SO_2 et de H_2S. Par conséquent, un traitement du déchet gazeux est nécessaire, par exemple par le procédé de Sulfreen ou le procédé de Scot. Quand l'un de ces procédés est appliqué, le taux de conversion peut être augmenté de 98,5 à 99,9 %. Le gaz de queue contient des quantités de COS et de H_2S. Après l'incinération du déchet gazeux, il reste encore une concentration inférieure à 3 mg/m^3 de soufre sulfidique.

Bénéfices obtenus pour l'environnement

La réduction des émissions gazeuses de vapeurs de CS_2, de SO_2, de H_2S et COS libérées du procédé, ainsi que la minimisation des libérations dans l'air des produits de combustions générés lors de la combustion par les torches des gaz usés issus de l'installation de production de CS_2.

Interactions entre les milieux

Aucune information soumise

Données opérationnelles

En se basant sur l'expérience industrielle recueillie auprès de l'exemple d'installation de production de sulfure de carbone basée à Cologne, Allemagne, les mesures opérationnelles complexes principales à appliquer dans la production du CS_2 en ce qui concerne la réduction des émissions dans l'air sont les suivantes [88, UBA-Allemagne, 2004] :

- minimiser le nombre d'événements de mise en marche et d'interruption
- utiliser davantage de raccords étanches, de joints d'étanchéité de bride et de pompes sans boîte d'étanchéité pour éviter les émissions diffuses
- recouvrir la surface de l'eau se trouvant dans les cuves de stockage d'eau quand un stockage du produit est réalisé avec un recouvrement d'eau
- piégeage et traitement de l'air remplacé lors du remplissage des récipients quand le stockage du produit est réalisé avec un recouvrement d'eau

• utiliser des systèmes d'équilibrage des vapeurs, des cuves peintes en blanc et des soupapes de sécurité pour pression élevée et basse quand des citernes fixes sont utilisées pour le stockage du produit
• installer un système de traitement très performant pour le déchet gazeux du procédé de Claus, permettant un taux de conversion supérieur à 99,8 %, et de plus de 99,5 % dans le cas d'installations existantes.
En appliquant les mesures mentionnées ci-dessus, des émissions spécifiques dans l'air aussi basses que 12 g de CS_2 par tonne sulfure de carbone produit peuvent être atteintes.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant du CS_2 par le procédé au méthane (se référer à la Section 7.5.2).

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
L'accroissement de la sécurité lors du fonctionnement des installations du production de CS_2, et la réduction de l'impact de la production de CS_2 sur l'environnement.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de sulfure de carbone basée à Cologne, Allemagne.

Littérature de référence
[88, UBA-Allemagne, 2004], [87, Ullmann's, 2001].
Pour obtenir des informations sur les techniques appliquées dans le précédé de Claus et sur les émissions en résultant, se référer au BREF sur les Raffineries des Huiles Minérales et des Gaz.

7.3.4.2 Traitement de l'eau contaminée

Description
L'eau contaminée issue du lavage alcalin du sulfure de carbone contient du sulfure de sodium, pouvant être oxydé avec du H_2O_2.
Du fait de sa teneur en sulfure de carbone, le trop-plein de l'eau de stockage doit subir une extraction. Cette extraction peut être réalisée en utilisant une pompe à émulsion d'air. Le déchet gazeux résultant peut être dirigé vers une oxydation thermique du CS_2 avant d'être libéré.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La réduction de la teneur en Na_2S et de la teneur en CS_2 dans les eaux contaminées libérées par les installations de production de CS_2.

Interactions entre les milieux
L'oxydation du sulfure de sodium avec le peroxyde d'hydrogène donnera des sulfites/sulfates de sodium, qui sont cependant moins nuisibles pour l'environnement aquatique. De son côté, l'extraction du sulfure de carbone et son oxydation thermique donneront des produits de combustion gazeux (CO_2 et SO_2).

Données opérationnelles
Aucune donnée de production détaillée soumise en ce qui concerne l'oxydation du sulfure de sodium et l'extraction du sulfure carbone.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant du CS_2 par le procédé au méthane (se référer à la Section 7.5.2).

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La réduction de l'impact de la production du CS_2 sur l'environnement aquatique.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de sulfure de carbone basée à Cologne, Allemagne.

Littérature de référence
[88, UBA-Allemagne, 2004]

7.3.4.3 Déchet

Description
La durée de vie du catalyseur est prolongée pour éviter la production de déchets solides. Ceci est réalisé en réduisant la température dans le réacteur et en minimisant les réactions secondaires. Puisque le carbone produit par pyrrolyle est susceptible de bloquer le catalyseur, l'utilisation d'un gaz naturel à teneur élevée en méthane et à teneur basse en autres hydrocarbures est préférées. Un fonctionnement précis de la réaction est essentiel. Le recyclage de l'huile minérale utilisée pour l'absorption des vapeurs de CS_2 devra être appliqué.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Une durée de vie prolongée du catalyseur utilisé pour la réaction conduira à la réduction des déchets solides. Le recyclage de l'huile minérale aura pour conséquence la réduction des déchets générés.

Interactions entre les milieux
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée soumise. La minimisation des déchets en augmentant la durée de vie du catalyseur (optimisation du catalyseur, de la qualité du gaz et des conditions du procédé).

Applicabilité
Applicable aux installations produisant du CS_2 par le procédé au méthane (se référer à la Section 7.5.2).

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
Plus grande efficacité opérationnelle de l'installation de production, diminution des coûts de production du sulfure carbone et la protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de sulfure de carbone basée à Cologne, Allemagne.

Littérature de référence
[88, UBA-Allemagne, 2004].

7.3.5 Meilleures techniques disponibles pour la production du sulfure de carbone

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.1.5.

Le sulfure de carbone est produit dans l'Union européenne par le procédé au méthane qui est basé sur la réaction catalysée à haute température du soufre avec le gaz naturel. Après séparation du mélange gazeux, le CS_2 est purifié par distillation et lavé avec de l'hydroxyde de sodium.
Le sulfure d'hydrogène obtenu en tant que sous-produit est purifié et converti en soufre élémentaire en utilisant le procédé de Claus.

Pour la production de sulfure de carbone par le procédé au méthane, les MTD consistent à :

1. Réduire les émissions de sulfure de carbone dans l'air à moins de 12 g de CS_2 par tonne de produit final CS_2 en appliquant des mesures préventives pour réduire les émissions dans l'air (voir les Sections 7.3.3.1 et 7.3.4.1), ce qui comprend :

- la minimisation du nombre d'événements de mise en marche et d'interruption de l'installation de production
- l'utilisation de davantage de raccords étanches, de joints d'étanchéité de bride et de pompes sans boîte d'étanchéité pour éviter les émissions diffuses
- le recouvrement la surface de l'eau se trouvant dans les cuves de stockage d'eau quand un stockage du produit est réalisé avec un recouvrement d'eau
- le piégeage et le traitement de l'air remplacé lors du remplissage des récipients quand le stockage du produit est réalisé avec un recouvrement d'eau
- l'utilisation de systèmes d'équilibrage des vapeurs, de cuves peintes en blanc et de soupapes de sécurité pour pression élevée et basse quand des citernes fixes sont utilisées pour le stockage du produit.

2. Maintenir un taux de conversion élevée des composés soufrés (SO_2 et H_2S), ayant pour origine le déchet gazeux du procédé de Claus, en soufre élémentaire de plus de 99,8 %, et de plus de 99,5 % dans le cas d'installations existantes. Ceci peut être réalisé en installant un système de traitement du déchet gazeux très performant, puis en incinérant le déchet gazeux pour atteindre une concentration finale en composés soufrés inférieure à 3 mg de S/Nm^3 dans le gaz de sortie (voir les Sections 7.3.3.1 et 7.3.4.1).

3. Traiter les eaux contaminées, ayant pour origine le lavage alcalin du produit CS_2 et contenant du sulfure de sodium (Na_2S), par oxydation avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour donner des sulfites et des sulfates de sodium pour diminuer l'impact des eaux usées rejetées sur l'environnement aquatique – voir Section 7.3.4.2.

4. Traiter les eaux contaminées (ayant pour origine les trop-pleins du stockage du CS_2) par extraction, puis en réalisant une oxydation thermique du CS_2 contenu dans le déchet gazeux résultant afin de réduire l'impact des eaux contaminées rejetées sur l'environnement aquatique - voir Section 7.3.4.2.

5. Minimiser la mise en décharge des déchets solides en augmentant la durée de vie du catalyseur (optimisation du catalyseur, de la qualité du gaz et des conditions du procédé), et en recyclant l'huile minérale utilisée pour l'absorption des vapeurs de CS_2 - voir Section 7.3.4.3.

7.4 Chlorure ferreux

7.4.1 Informations générales

7.4.1.1 Introduction – Le chlorure ferreux ($FeCl_2$)

Parmi tous les halogénures de fer, seul le chlorure de fer (II) (chlorure ferreux) est abordé dans le présent document, puisque sa production est directement liée à la fabrication du dioxyde de titane par le procédé au chlorure – voir Section 3.2. Pour obtenir des informations sur le chlorure ferrique, se référer au document « Informations supplémentaires soumises lors de l'échange d'informations sur l'industrie LVIC-S », accessible sur le site Web du BEPRIP (EIPPCB), ainsi qu'au BREF sur l'Industrie de Transformation des Métaux Ferreux (FMP). Pour la description d'autres voies de production du chlorure ferreux, se référer au BREF sur l'Industrie de Transformation des Métaux Ferreux (FMP).

Le chlorure ferreux, c'est-à-dire le chlorure de fer (II) $FeCl_2$, existe sous forme anhydre ainsi que sous forme hydratée, $FeCl_2 2\ H_2O$ et $FeCl_2 4\ H_2O$. Le chlorure de fer (II) anhydre peut être produit en passant un courant de chlorure d'hydrogène sec, HCl, sur un métal chauffé.

Les formes hydratées peuvent être produites en utilisant de l'acide chlorhydrique dilué. Le décapage de l'acier avec de l'acide chlorhydrique fournit de grandes quantités de chlorure de fer (II) [87, Ullmann's, 2001].

Une solution de chlorure de fer (II) est également obtenue en tant que sous-produit à partir du procédé au chlorure pour la production du dioxyde de titane (se référer à la Section 3.2.2.4), et le reste de la présente section concerne seulement la production du chlorure ferreux ($FeCl_2$) intégrée à la production du TiO_2 par le procédé au chlorure [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

7.4.1.2 Informations de base sur le chlorure ferreux ($FeCl_2$)

Nom du produit : chlorure ferreux
Formule chimique : $FeCl_2$
Numéro de CAS : 7758-94-3

Le chlorure ferreux - chlorure de fer (II), $FeCl_2$ – est un sel de fer très commun, dont les utilisations principales sont présentées dans le tableau 7.14 ci-dessous.

Utilisation	Application
Traitement de l'eau	Comme coagulant, soit directement, soit après conversion en composé de fer (III)
Réduction du H_2S	Additif pour les réseaux d'assainissements municipaux afin de réduire l'odeur du H_2S
Pigment	Comme matière première utilisable dans la production de pigments à base d'oxydes de fer
Immobilisation dans le sol	Immobilisation des éléments As, Cr, V et Cd dans le sol

Tableau 7.14 : utilisations principales du chlorure ferreux [90, CEFIC-INCOPA, 2004]

La production du chlorure ferreux fait partie intégrante de la production du dioxyde de titane par le procédé au chlorure, qui est basée sur une matière première à base de dioxyde de titane contenant du fer (se référer à la Section 3.2.2.4). La vente du chlorure ferreux permet l'utilisation totale de cette ressource en matière première.

Les besoins du marché doivent être équilibrés avec le marché du TiO_2, ce qui n'est pas toujours le cas, ceci rendant nécessaire une production répondant à la demande du marché et ayant pour résultat des prix globalement bas. Les prix globalement bas empêchent une concurrence importante pour le chlorure ferreux en tant que sous-produit issu de l'industrie de l'acier.

La capacité de production européenne de chlorure ferreux est estimée à 250000 tonnes, dont environ 80000 tonnes sont produites par l'industrie de l'acier.

7.4.2 Description du procédé

Les chlorures de fer sont directement formés à partir de la chloration de minerais de fer/titane en présence de carbone utilisé comme agent réducteur, comme le nécessite le procédé de production du dioxyde de carbone par la voie du chlorure.

$$TiO_2 + xFeO + C + (2 + x)Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + xFeCl_2 + yCO + zCO_2$$

Au moins 940 kg de solution de $FeCl_2$ à 20 % par tonne de pigment TiO_2 produit peuvent être récupérés à partir de la production du dioxyde de titane [42, UBA-Allemagne, 2001].

Les poussières de chlorure de fer sont séparées des gaz du procédé de production dans un cyclone et précipitées dans un acide chlorhydrique faible. En fonction de la teneur en fer de la matière première utilisée, une solution de chlorure de fer commercialisable peut être préparée, sinon le matériau doit être neutralisé puis déversé. Quand la teneur en fer est élevée, les poussières de carbone, qui sont également séparées dans un cyclone, doivent être éliminées dans une étape de filtration puis traitées pour être commercialisées.

En fonction des exigences du client, la teneur des co-métaux (métaux lourds sous forme d'élément-traces) dans la solution de chlorure de fer peut être ajustée par précipitation sélective, c'est-à-dire que les co-métaux sont précipités sous la forme d'hydroxydes ou de sulfures puis séparés de la solution de chlorure de fer et mis en décharge.

Le schéma du procédé de production du chlorure de fer, lié en amont à la production du dioxyde de titane par le procédé au chlorure, est présenté sur la figure 7.4.

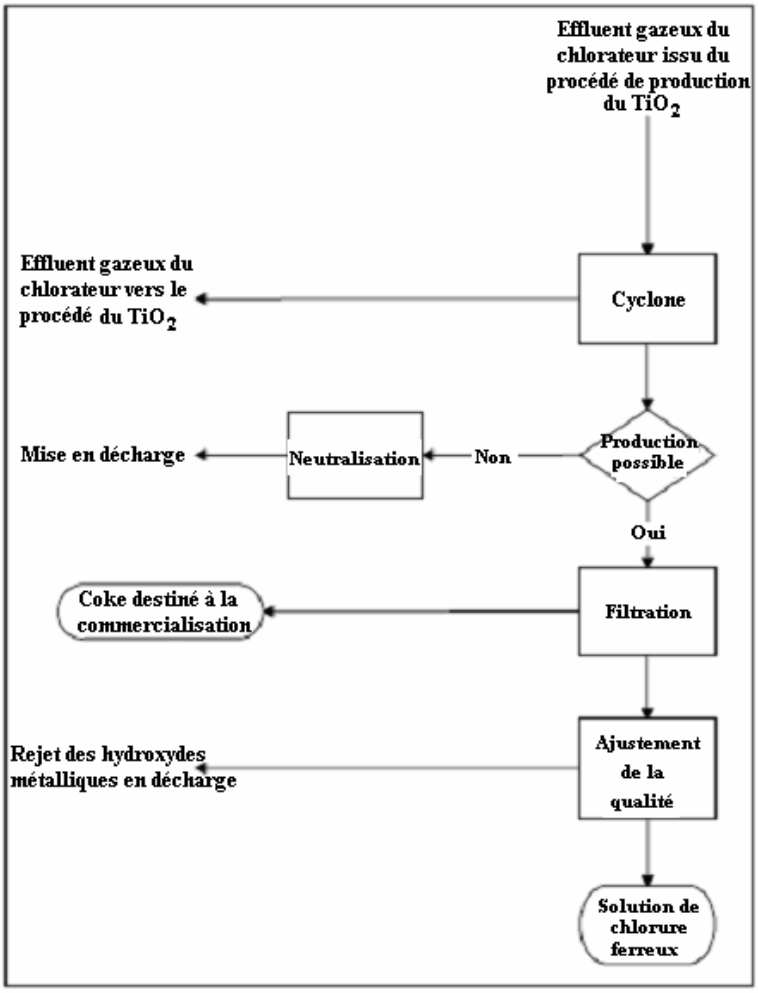


Figure 7.4. : schéma du procédé de fabrication du chlorure ferreux [90, CEFIC-INCOPA, 2004]

La possibilité de fabrication d'une solution de chlorure ferreux commercialisable sera associée à la concentration en fer du minerai titanoferreux utilisé pour la production du dioxyde de titane. Pour préparer un chlorure ferreux commercialisable, le rapport Fe : Ti dans le minerai doit être inférieur à 1 : 7,5. Pour la production de pigments à base de dioxyde de titane, un minerai contenant plus de 10,5 % de fer est utilisé en fonction de la technologie de chloration.

7.4.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

Les valeurs typiques de consommation et d'émission dans la production du chlorure ferreux sont présentées dans le tableau 7.15.

Consommation de matières première et d'énergie	
Consommation de HCl m^3/t de produit	0,007
Consommation d'énergie GJ/t de produit	0,12
Emissions dans l'air	
Produit chimique	Emission en Kg/t de produit
Aucun	ND
Emissions dans l'eau	
Produit chimique	Emission en Kg/t de produit
Aucun	ND
Déchet en décharge	
Produit chimique	Emission en Kg/t de produit
Gâteau de filtration	ND
Hydroxydes métalliques	160 kg/t de solution de $FeCl_2$ purifié

Tableau 7.15 : valeurs typiques de consommation et d'émission dans la production du chlorure ferreux
[90, CEFIC-INCOPA, 2004]

Les émissions indirectes sont associées à la consommation d'énergie. Cependant, la consommation d'énergie est incluse dans les chiffres indiqués pour la production de TiO_2 par le procédé au chlorure (se référer au Chapitre 3). Il n'existe pas de différences importantes de consommation d'énergie entre les différents équipements de filtration utilisés [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

7.4.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4

7.4.4.1 Production de $FeCl_2$ intégrée à la production de TiO_2

Description
L'effluent gazeux du chlorateur issu de l'installation de production du TiO_2, qui est le principal courant de procédé issu de la production du TiO_2 par le procédé au chlorure, est la matière première pour la production du chlorure ferreux. Après la séparation des poussières de chlorure de fer dans un cyclone, le gaz est recyclé pour la production du TiO_2. Les poussières de chlorure de fer sont précipitées dans un acide chlorhydrique faible. En fonction de la teneur en fer de la matière première utilisée, une solution de chlorure ferreux commercialisable peut être préparée, sinon le matériau doit être neutralisé puis déversé. Dans le cas d'une teneur élevée en fer, les poussières de carbone, qui sont également séparées dans le cyclone, doivent être éliminées dans une étape de filtration puis traitées pour être commercialisées.
A l'exception des déchets émis destinés à être mis en décharge, principalement composés d'hydroxydes métalliques à mettre en décharge (se référer à la figure 7.4), il n'y a aucune émission directe provenant de l'équipement de filtration, de neutralisation et d'extraction utilisé dans la production de la solution de chlorure ferreux.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La production de chlorure ferreux est un procédé bénin pour l'environnement. La transformation des chlorures métalliques et du coke en aval du cyclone en produits commercialisables est

bénéfique pour l'environnement, puisque chaque tonne qui est produite et utilisée permet d'éviter un traitement ultérieur de l'effluent principal issu de l'installation de production du TiO_2.

Interactions entre les milieux

Pour préparer un chlorure ferreux commercialisable, le rapport Fe : Ti dans le minerai titanoferreux doit être inférieur à 1 : 7,5. Autrement, le matériau doit être neutralisé et mis en décharge (se référer à la figure7.4).

Données opérationnelles

Aucune donnée détaillée soumise.

Applicabilité

Applicable seulement aux installations de $FeCl_2$ intégrées aux installations de production du TiO_2 basées sur le procédé au chlorure.

Economie

Aucune donnée soumise. Cependant, il doit être mentionné que la maximisation de la vente et de la distribution du chlorure ferreux est une partie cruciale du système de gestion environnementale de l'usine.

Motivation de la mise en œuvre

La protection de l'environnement. L'élargissement de l'éventail de produits commercialisables, directement associé à la production du dioxyde de titane par le procédé au chlorure.

Exemple d'installations de production

L'installation de production de chlorure ferreux intégrée à l'installation de production de TiO_2 basée sur le procédé au chlorure située à Leverkusen, Allemagne (se référer au tableau 3.6).

Littérature de référence

[90, CEFIC-INCOPA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001].

7.4.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du chlorure ferreux

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.1.5.

Comme précédemment mentionné dans le présent document, un chlorure ferreux anhydre et une solution de chlorure ferreux peuvent être produits par différents procédés. Cependant, en se basant sur les informations soumises, les conclusions sur les MTD concernent seulement la production d'une solution de $FeCl_2$ intégrée à la production du TiO_2 par le procédé au chlorure - se référer aux Sections 3.2.4.3 et 7.4.

Pour la production d'une solution de chlorure ferreux intégrée à la production de TiO_2 par le procédé au chlorure, les MTD consistent à :

1. Retirer les poussières de $FeCl_2$ de l'effluent gazeux du chlorateur (recyclé vers l'installation de production de TiO_2) et récupérer au moins 940 kg de solution de $FeCl_2$ à 20 % par tonne de TiO_2 produit en utilisant et en optimisant la séquence de techniques suivantes (voir Sections 7.4.2, 7.4.3 et 7.4.4.1) :

- séparation des poussières de $FeCl_2$ dans un cyclone
- précipiter les poussières de $FeCl_2$ dans un acide chlorhydrique faible
- filtrer la suspension de $FeCl_2$
- ajuster la teneur en métaux lourds dans la solution de $FeCl_2$ par précipitation sélective (approximativement 160 kg d'hydroxydes métalliques par tonne de solution de $FeCl_2$ purifié à mettre en décharge).

2. Retirer les poussières de carbone de la suspension de $FeCl_2$ par filtration et leur faire subir un traitement supplémentaire pour obtenir un produit commercialisable à base de coke (voir les sections 7.4.2 et 7.4.4.1).

7.5. Copperes et produits apparentés

Les informations traitées dans la présente section concernent la production des sels de fer co-produits lors de la fabrication du dioxyde de titane. Tous ces produits chimiques dérivent du « copperes », ou y sont apparentés, qui est le nom courant de l'heptahydrate de sulfate ferreux, provenant de la fabrication du TiO_2 par le procédé au sulfate.

7.5.1 Heptahydrate de sulfate ferreux

7.5.1.1 Informations de base

Nom du produit : Sulfate ferreux
Numéro de CAS : 7782-63-0 (heptahydrate) 7720-78-7 (général)

L'heptahydrate de sulfate ferreux (copperes) est un sel de fer très commun, dont les utilisations principales sont présentées dans le tableau 7.16.

Utilisation	Application
Traitement de l'eau	Comme coagulant, soit directement , soit après conversion en composé de fer (III)
Agriculture/horticulture	Prévention de la chlorose ferrique chez les plantes cultivées sur un sol pauvre en fer. Contrôle des mousses
Pigment	Comme matière première utilisable dans la production des pigment à base d'oxyde de fer
Réduction du Cr(VI)	Traitement du ciment pour réduire toute trace de chrome de l'état d'oxydation 6^+ à 3^+, pour ainsi prévenir le risque du développement d'une dermatose induite par le chrome chez les utilisateurs

Tableau 7.16 : utilisations principales de l'heptahydrate de sulfate ferreux (copperes)

La production du copperes fait partie intégrante du procédés de production du dioxyde de titane basé sur la voie au sulfate et une matière première à base de d'ilménite [59, CEFIC-TDMA, 2004]. La vente du copperes permet l'utilisation totale de cette ressource de matière première. Les besoins du marché doivent être équilibrés avec le marché du TiO_2, ce qui n'est pas toujours le cas, ce qui conduit à la nécessité d'un stockage et à des prix globalement bas. Les prix globalement bas empêchent une concurrence importante hors d'Europe pour le produit heptahydrate de sulfate ferreux.

Les principaux producteurs européens d'heptahydrate de sulfate ferreux sont indiqués dans le tableau 7.17.

Pays	Nombre de sites	Capacité (tonnes par an)
Royaume-Uni	1	95000
Espagne	1	170000
Allemagne	2	370000
Norvège	1	108000
France	1	50000
Finlande	1	268000
République tchèque	1	70000
Pologne	1	90000
Total	**9**	**1221000**

Tableau 7.17 : principaux producteurs européens d'heptahydrate de sulfate ferreux [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

7.5.1.2 Description du procédé

Les sulfates de fer sont directement formés à partir de la digestion de minerais mixtes de fer/titane par l'acide sulfurique, comme le nécessite le procédé de production de dioxyde de titane par la voie au sulfate.

$$FeTiO_3 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow TiOSO_4 + FeSO_4 + 2\ H_2O$$

Le sulfate de fer est ensuite séparé des liqueurs du procédé de production par concentration et refroidissement, ce qui aboutit à la cristallisation de l'heptahydrate de sulfate ferreux. Ce produit peut ensuite être extrait, traditionnellement par épaississement et extraction par centrifugation. Le produit cristallisé peut être lavé avec de l'eau ou un acide pour produire la qualité souhaitée. Le produit contient une petite quantité d'humidité libre et peut être désigné sous le nom de « cristal humide ». Pour certains marchés, le produit peut être séché pour éliminer l'humidité libre afin d'améliorer les propriétés de manipulation ou davantage séché afin de produire le produit monohydraté. Quel que soit le programme de production, la proportion de fer retiré disponible est dictée par le marché et contrôlée par les propriétés de la liqueur de procédé. Si une quantité trop importante de copperes est retirée de la liqueur de procédé, le contrôle du procédé d'hydrolyse, qui produit les cristallites de TiO_2, peut être perdu. Cette instabilité peut diminuer de manière importante la qualité du pigment final à base de TiO_2.

Le schéma du procédé de production du copperes est présenté sur la figure 7.5.

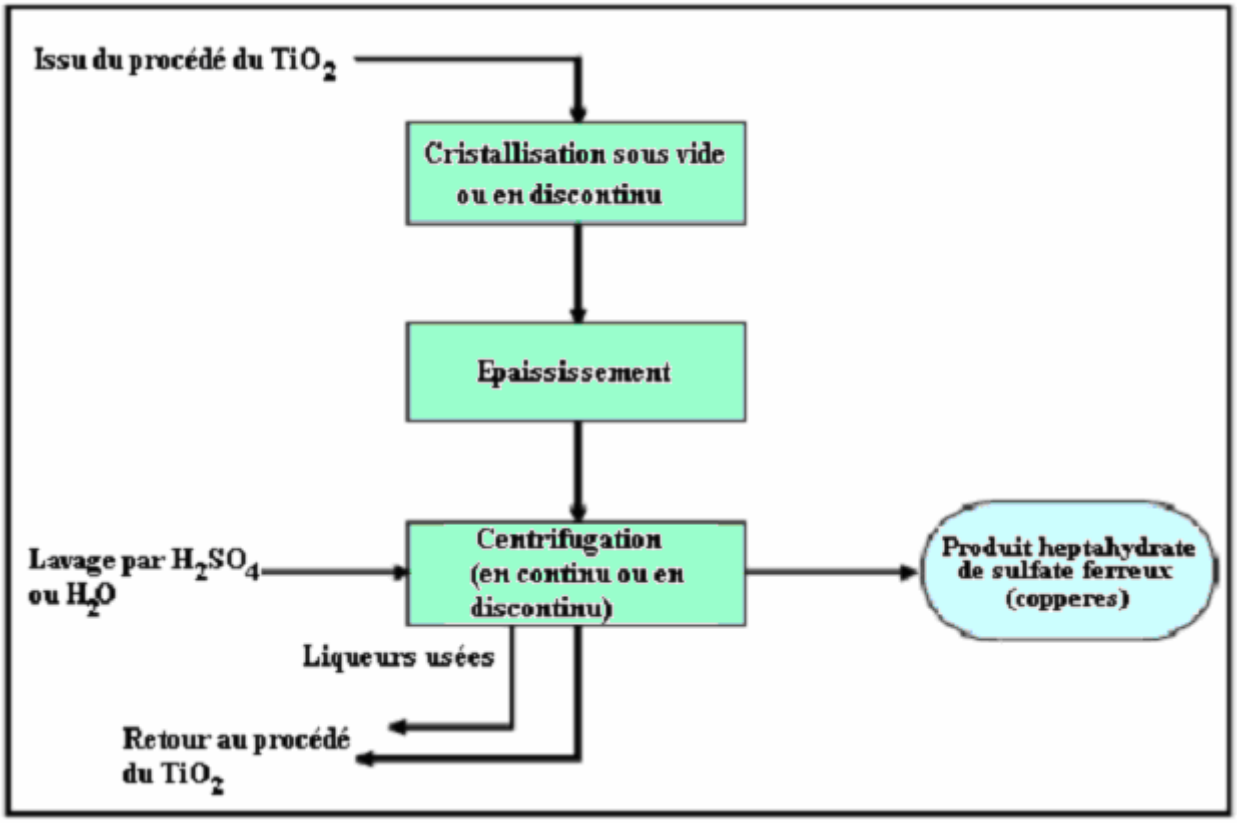


Figure 7.5 : schéma de procédé – production du copperes
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.1.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

Les valeurs typiques de consommation et d'émission dans la production du copperes sont présentées dans le tableau 7.18.

Consommation d'énergie et d'eau	
Consommation d'énergie GJ/t de produit	0,1 à 0,6
Consommation d'eau m^3/t de produit	2,0 (20 à 30 en une fois par refroidissement)
Emissions dans l'air	
Produit chimique	Emission en Kg/t de produit
Aucun	ND
Emissions dans l'eau	
Produit chimique	Emission en Kg/t de produit
Aucun	ND
Déchet en décharge	
Produit chimique	Kg de déchet/t de produit
Aucun	ND

Tableau 7.18 : valeurs typiques de consommation et d'émission pour la production du copperes
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

Les émissions indirectes sont associées à la consommation d'énergie. Cependant, la consommation d'énergie est incluse dans les chiffres indiqués pour la production de TiO_2 par le procédé au sulfate (se référer à la Section 3.3.3).

7.5.1.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4

Puisqu'il n'y a pas d'émission directe à partir du procédé de production de l'heptahydrate de sulfate ferreux, l'équipement de cristallisation et extraction utilisé n'est pas considéré comme critique en termes de MTD.

7.5.1.4.1 Production de copperes intégrée à la production du TiO_2

Description
Il n'y a pas d'émission directe issue de la production du sulfate ferreux associée à la voie au sulfate du procédé de production du dioxyde de titane, et aucun déchet liquide ou solide n'est libéré par l'équipement utilisé pour la cristallisation et l'extraction du copperes (centrifugation). La matière première d'alimentation est le courant de procédé principale issue de la fabrication du TiO_2 ou la liqueur mère provenant de l'hydrolyse, et la liqueur des filtrats, après extraction du sulfate ferreux, est recyclée vers le procédé de production du TiO_2 ou l'installation de reconcentration d'acide pour le traitement et le recyclage. De manière similaire, les liqueurs de lavage pour le produit sont recyclées vers le procédé de production du TiO_2 (voir figures 7.5 ci-dessus).

La quantité de copperes produit est associée à la concentration en fer du minerai mixte à base de titane/fer utilisé dans le procédé de production du dioxyde de titane, au degré d'oxydation du minerai, puisqu'une quantité supplémentaire de fer peut être ajoutée pour réduire les liqueurs digérées, et à l'efficacité de la cristallisation et de l'extraction. Pour les procédés de production de dioxyde de titane comprenant également des installations de reconcentration d'acide, le rapport entre l'heptahydrate de sulfate ferreux et le monohydrate de sulfate ferreux/les sels de filtration peut être ajusté en fonction de la demande du marché.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La production de copperes est un procédé bénin pour l'environnement et le copperes lui-même représente un atout pour l'environnement puisque chaque tonne qui est produite et utilisée réduit la nécessité d'un traitement ultérieur de l'effluent principal issu de l'installation de production du TiO_2.

Interactions entre les milieux
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée soumise. Les niveaux de production peuvent atteindre 4,5 tonnes de copperes par tonne de TiO_2 produit (dépendant en partie de la teneur en fer du minerai).

Applicabilité
Seulement applicable aux installations de production de copperes intégrées aux installations de production de TiO_2 basés sur le procédé au sulfate.

Economie
Aucune donnée soumise. Cependant, il doit être mentionné que la maximisation de la vente et de la distribution du copperes est une partie cruciale du système de gestion environnementale de l'usine.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement. La réduction de l'impact sur l'environnement, provenant également des spécifications de la directive d'harmonisation sur le TiO_2 [21, Conseil de l'Union européenne, 1992].
L'élargissement de l'éventail de produits commercialisables, directement associé à la production du dioxyde de titane par le procédé au sulfate.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de copperes basée à Pori, Finlande, associée à l'installation de production de TiO_2 basée sur le procédé au sulfate.

Littérature de référence
[90, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001].

7.5.1.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication de l'heptahydrate de sulfate ferreux ($FeSO_4.7H_2O$)

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.1.5.

Pour la production de l'heptahydrate de sulfate ferreux ($FeSO_4.7H_2O$), les MTD consistent à :

Minimiser l'impact des effluents déchargés de l'installation de production de TiO_2 sur l'environnement en intégrant et en optimisant le procédé de production du TiO_2 basé sur la voie au sulfate avec le procédé de production d'heptahydrate de sulfate ferreux (copperes) commercialisable. En fonction de la teneur en fer dans le minerai titanoferreux, les niveaux d'extraction et d'utilisation du copperes peuvent aller jusqu'à 4,5 tonnes de $FeSO_4.7H_2O$ par tonne de TiO_2 produit (voir Section 7.5.1.4.1).

7.5.2 Monohydrate de sulfate ferreux

7.5.2.1 Informations de base

Nom du produit :	Sulfate ferreux	
Numéro de CAS :	17375-41-6 (monohydrate)	7720-78-7 (général)

Si la concentration en fer ou en acide de la solution est augmentée de manière à diminuer l'eau disponible, alors le sulfate ferreux cristallisera sous une forme monohydratée plutôt que sous une forme heptahydratée [59, CEFIC-TDMA, 2004]. De telles conditions se rencontrent dans les systèmes de recyclage d'acide pour la voie au sulfate du procédé du dioxyde de titane où l'acide

récupéré à partir du procédé est concentré par chauffage et évaporation pour récupérer les indices d'acidité, par conséquent, le monohydrate de sulfate ferreux peut être désigné sous le nom de sel de filtration provenant du recyclage de l'acide. La teneur en Fe de ce produit est traditionnellement inférieure à celle du monohydrate produit par le séchage du copperes, ce qui conduit à différentes utilisation, comme on peut le voir dans le tableau 7.19 ci-dessous. :

Produit	Utilisation	Application
Monohydrate de sulfate ferreux provenant du recyclage de l'acide	Agriculture Réduction du Cr(VI)	Matière première pour la fabrication des engrais ou des composts. Traitement du ciment pour réduire toute trace de chrome de l'état d'oxydation 6^+ à 3^+, pour ainsi prévenir le risque du développement d'une dermatose induite par le chrome chez les utilisateurs

Tableau 7.19 : principales utilisations du monohydrate de sulfate ferreux

Les principaux producteurs européens sont indiqués dans le tableau 7.20.

Pays	Nombre de sites	Capacité de production en tonne par an
Espagne	1	100000
Allemagne	1	50000
France	1	100000
Total	3	250000

Tableau 7.20 : principaux producteurs européens de monohydrate de sulfate ferreux (mise à part la production du TiO_2)
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.2.2 Description du procédé

Le monohydrate de sulfate ferreux précipité est extrait des liqueurs acides par filtration. Ce procédé peut comporter de multiples étapes en plus des étapes de concentration et de filtration du produit. Le procédé de recyclage de l'acide est abordé dans la section 3.3.2.10.1 du présent document.

Le schéma du procédé de production du monohydrate de sulfate ferreux à partir du recyclage de l'acide est présenté sur la figure 7.6.

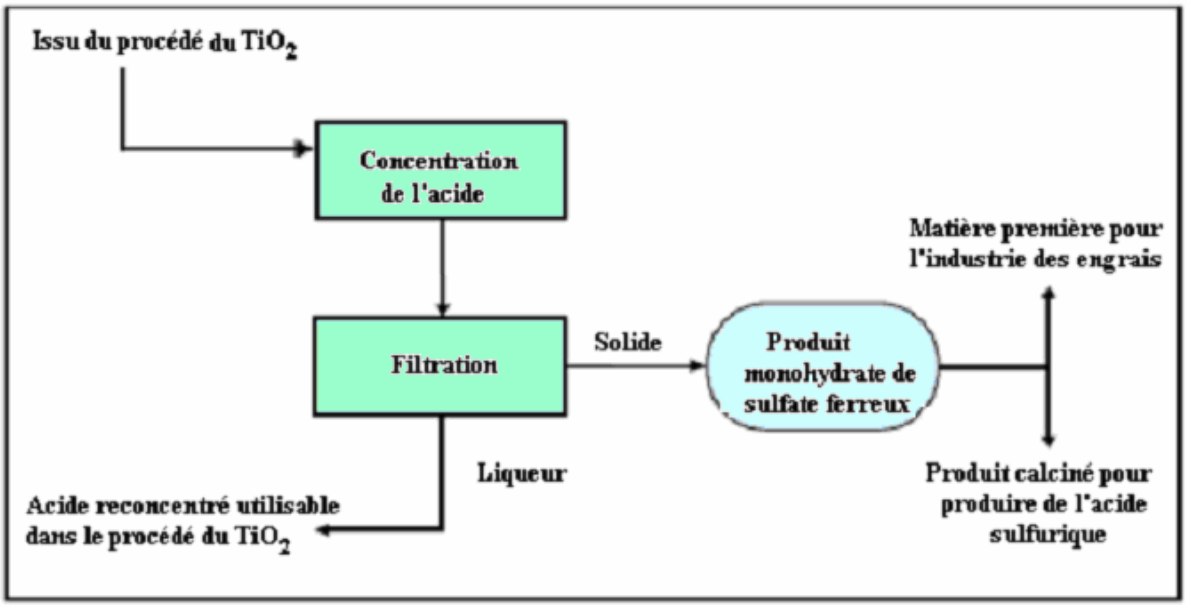


Figure 7.6 : schéma du procédé - production du monohydrate de sulfate ferreux
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.2.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

Les valeurs typiques de consommation et d'émission dans la production du monohydrate de sulfate ferreux sont présentées dans le tableau 7.21.

Consommation d'énergie et d'eau	
Consommation d'énergie GJ/t de produit	6 (pour la concentration de l'acide)
Consommation d'eau m^3/t de produit	5
Emissions dans l'air	
Produit chimique	Emission en Kg/t de produit
Aucun	ND
Emissions dans l'eau	
Produit chimique	Emission en Kg/t de produit
Aucun	ND
Déchet en décharge	
Produit chimique	Kg de déchet/t de produit
Aucun	ND

Tableau 7.21 : valeurs typiques de consommation et d'émission - production du monohydrate de sulfate ferreux
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.2.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4

7.5.2.4.1 Production de $FeSO_4$ monohydraté intégrée à la production du TiO_2

Description
Le monohydrate de sulfate ferreux précipité est extrait des liqueurs acides par filtration. Il n'y a pas d'émission directe issue de la production du monohydrate de sulfate ferreux, et l'équipement de filtration utilisée n'est pas considéré comme critique en termes d'impacts sur l'environnement (voir figure 7.6 ci-dessus). Pour les installations de production de TiO_2 basée sur la voie au sulfate comportant à la fois l'extraction de l'heptahydrate de sulfate ferreux et le recyclage de l'acide, l'équilibre de production entre le monohydrate et l'heptahydrate peut être ajusté en fonction de la demande du marché. La pureté du produit sera associée au minerai utilisé dans le procédé de production du TiO_2.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La production de monohydrate de sulfate ferreux précipité est un procédé bénin pour l'environnement et représente un atout pour l'environnement puisque chaque tonne qui est produite et utilisée réduit la nécessité d'un traitement ultérieur de l'effluent principal issu de l'installation de production du TiO_2.

Interactions entre les milieux
Quand aucun marché n'est disponible, la neutralisation et la mise en décharge est possible.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée soumise.

Applicabilité
Seulement applicable aux installations de production de monohydrate de sulfate ferreux précipité intégrées aux installations de production de TiO_2 basés sur le procédé au sulfate.

Economie
Aucune donnée soumise. Cependant, il doit être mentionné que la maximisation de la vente et de la distribution du copperes est une partie cruciale du système de gestion environnementale de l'usine.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement. L'élargissement de l'éventail de produits commercialisables, directement associé à la production du dioxyde de titane par le procédé au sulfate.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de monohydrate de sulfate ferreux basée à Huelva, Espagne, (qui est associée à l'installation de production de TiO_2 basée sur le procédé au sulfate).

Littérature de référence
[90, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001].

7.5.2.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du monohydrate de sulfate ferreux ($FeSO_4.H_2O$)

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.1.5.

Pour la production du monohydrate de sulfate ferreux ($FeSO_4.H_2O$), les MTD consistent à :

Intégrer et à optimiser les opérations de concentration de l'acide sulfurique et de filtration dans le procédé de production du TiO_2 basé sur la voie au sulfate avec le procédé de production de monohydrate de sulfate ferreux commercialisable extrait des liqueurs acides par précipitation et filtration. L'équilibre de production entre le monohydrate et l'heptahydrate peut être ajusté en fonction de la demande du marché (voir Section 7.5.2.4.1).

7.5.3 Monohydrate et heptahydrate de sulfate ferreux

7.5.3.1 Informations de base

Nom du produit : Sulfate ferreux
Numéro de CAS : 7782-63-0 (heptahydrate)
7720-78-7 (général)
17375-41-6 (monohydrate)

L'heptahydrate de sulfate ferreux sec et le monohydrate de sulfate ferreux sont produits par le séchage du copperes. Un simple séchage de l'heptahydrate de sulfate ferreux issu du procédé de production du TiO_2 par la voie au sulfate est utilisé pour donner soit un produit sec de l'heptahydrate ne contenant plus d'humidité libre, soit un produit sec du monohydrate ne contenant plus l'eau de cristallisation [59, CEFIC-TDMA, 2004]. Ces produits seront plus facilement manipulables que le produit de l'heptahydrate de type « cristal humide » initialement extrait par centrifugation. Les utilisations principales sont présentées dans le tableau 7.22.

Produit	Utilisation	Application
Heptahydrate de sulfate ferreux sec et monohydrate de sulfate ferreux obtenus à partir du séchage du copperes	Aliment pour animal	Ajout de fer dans les aliments destinés aux animaux
	Horticulture	Contrôle des mousses pour l'herbe
	Réduction du Cr(VI)	Traitement du ciment pour réduire toute trace de chrome de l'état d'oxydation 6^+ à 3^+, pour ainsi prévenir le risque du développement d'une dermatose induite par le chrome chez les utilisateurs

Tableau 7.22 : principales utilisations du monohydrate de sulfate ferreux

Les principaux producteurs européens d'heptahydrate de sulfate ferreux sec et de monohydrate de sulfate ferreux obtenus à partir du séchage du copperes sont indiqués dans le tableau 7.23

Pays	Nombre de sites	Capacité de production en tonne par an
Allemagne	1	45000
Royaume-Uni	1	14000
Finlande	1	98000
Norvège	1	18000
République tchèque	1	8000*
Pologne	1	6000
Total	**6**	**181000***
*A l'exception du monohydrate fabriqué comme intermédiaire pour l'oxyde de fer		

Tableau 7.23 : principaux producteurs européens d'heptahydrate de sulfate ferreux/monohydrate de sulfate ferreux
[59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005]

L'Asie est en concurrence sur ce marché, avec une production en Chine et en Malaisie. Cependant, certains marchés, comme l'horticulture, sont extrêmement dépendant de la saison.

7.5.3.2 Description du procédé

Le copperes sec et le monohydrate de sulfate ferreux sont produits par l'application directe de chaleur au produit heptahydraté de type « cristal humide ». Le degré de chauffage/séchage détermine le produit généré.

$$FeSO_4.7H_2O \rightarrow FeSO_4.H_2O + 6\ H_2O$$

Ceci peut être traditionnellement réalisé en utilisant un four rotatif à gaz ou un sécheur à lit fluidisé, le séchage étant réalisé par le contact des gaz chauds avec l'heptahydrate. Des températures de flux gazeux d'environ 40 °C et de 100 à 300 °C sont utilisés, respectivement, pour éliminer l'humidité libre et pour donner le monohydrate. Les émissions de poussières sont minimisées par des systèmes d'épuration par voie humide ou des filtres à sac. Le schéma de préparation de l'heptahydrate de sulfate ferreux sec et du monohydrate de sulfate ferreux à partir du séchage du copperes est présenté sur la figure 7.7.

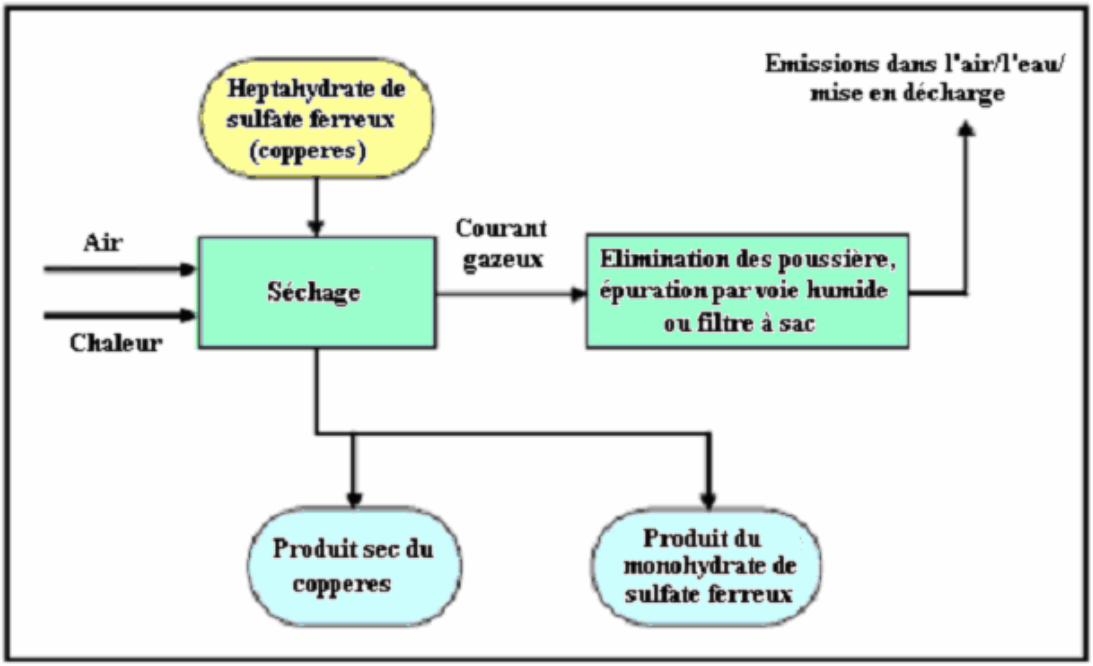


Figure 7.7 : schéma de procédé – $FeSO_4.7H_2O$ sec et $FeSO_4.H_2O$ obtenus à partir du séchage du copperes

[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.3.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

Les valeurs typiques concernant la production de l'heptahydrate de sulfate ferreux sec et du monohydrate de sulfate ferreux à partir du séchage du copperes sont présentées dans le tableau 7.24.

Consommation d'énergie et d'eau		
Consommation d'énergie GJ/t de produit	0,003 à 0,8 (copperes sec) 3,0 à 5,0 (monohydrate)	
Consommation d'eau m^3/t de produit	0,9 à 2 (épuration par voie humide du copperes sec/monohydrate)	
Emissions dans l'air		
Produit chimique	Emission en kg/t de produit	Concentration de l'émission
SO_X	0,06 (copperes séché en utilisant du gaz naturel)	< 10 mg/Nm^3
NO_X	0,002 (copperes sec)	aucune donnée
SO_X	< 0,008 à 0,8 (monohydrate en utilisant du gaz naturel comme combustible)	< 1,0 à < 150 mg/Nm^3
NO_X	0,8 (monohydrate)	< 150 mg/Nm^3
Poussières ($FeSO_4.H_2O$)	0,004 à 0,08 (monohydrate et copperes sec) – filtre à sac(*) 0,4 (monohydrate)- épuration par voie humide	< 30 à < 50 mg/Nm^3(*)
Emissions dans l'eau		
Produit chimique	Emission en g/t de produit	Commentaires
Sels de Fe	0,75 (sous forme de fer)	par épuration par voie humide
Déchet en décharge		
Produit chimique	kg de déchet/t de produit	Commentaires
$FeSO_4.H_2O$	8 à 25	
(*) Basé sur des informations fournies par le TDMA – les filtres à sac ne sont pas toujours utilisables à cause de la nature physique de cette poussière		

Tableau 7.24 : valeurs de consommation et d'émission - $FeSO_4.7H_2O$ sec et $FeSO_4.H_2O$
[59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005]

7.5.3.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4

7.5.3.4.1 Utilisation de filtres à sac pour le dépoussiérage de l'air utilisé dans le séchage du copperes

Description
Le type de sécheur utilisé pour ce procédé n'est pas considéré comme critique en termes d'impacts sur l'environnement. L'utilisation de filtres à sac pour le nettoyage du gaz permet de recycler la majeure partie de poussières dans le procédé. Cependant, une épuration par voie humide est parfois utilisée.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Le dépoussiérage de l'air utilisé dans le séchage du copperes réduira l'impact de la production de l'heptahydrate ferreux et du monohydrate de sulfate ferreux sur l'environnement.

Interactions entre les milieux
La nécessité de gérer les eaux d'épuration dans le cas où un système de dépoussiérage par voie humide est utilisé.

Données opérationnelles
Voir tableau 7.24.

Applicabilité
Technique applicable aux installations utilisées pour le séchage du copperes afin de produire de l'heptahydrate de sulfate ferreux et du monohydrate de sulfate ferreux (voir figure 7.7 ci-dessus).

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
Les unités de production d'heptahydrate de sulfate ferreux et de monohydrate de sulfate ferreux, combinées à l'installation de production de copperes basée à Pori, Finlande, (toutes étant associées à l'installation de production de TiO_2 au niveau du site en question, qui est basée sur le procédé au sulfate).

Littérature de référence
[59, CEFIC-TDMA, 2004].

7.5.3.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du monohydrate et de l'heptahydrate de sulfate ferreux

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.1.5.

Pour la production du monohydrate et de l'heptahydrate de sulfate ferreux, les MTD consistent à :

Réduire les émissions de poussières entre 0,004 et 0,08 kg par tonne d'heptahydrate de sulfate ferreux sec et par tonne de monohydrate de sulfate ferreux, en utilisant des filtres à sac pour le nettoyage du gaz provenant du sécheur de copperes (voir Section 7.5.3.4.1).

7.5.4 Sulfate ferrique

7.5.4.1 Informations de base

Nom du produit : Sulfate ferrique
Numéro de CAS : 10028-22-5

Le sulfate ferrique est traditionnellement fabriqué sous la forme d'une solution acide à 40-50 %, mais il peut être davantage traité pour produire un produit solide sous forme de poudre ou de granulé [59, CEFIC-TDMA, 2004]. Les principales utilisations de sulfate ferrique sont présentées dans le tableau 7.25.

Utilisation	Application
Traitement de l'eau	Comme coagulant dans les systèmes de purification d'eau
Produit chimique	Diverse

Tableau 7.25 : principales utilisations du sulfate ferrique

Le sulfate ferrique est un produit à valeur ajoutée qui est la plupart du temps produit par oxydation de l'heptahydrate de sulfate ferreux. Il peut également être produit par la réaction de l'oxyde ferrique avec l'acide sulfurique [59, CEFIC-TDMA, 2004].
Il n'existe actuellement pas de concurrence significative hors de l'Union européenne car les coûts de transport du produit liquide sont élevés et le produit solide est seulement fabriqué en Europe.

Les principaux producteurs européens de sulfate ferrique sous forme solide et liquide sont indiqués dans le tableau 7.26.

Pays	Nombre de sites	Capacité de production (solution) en tonnes par an
Royaume-Uni	1	125000
Espagne	1	60000
Finlande	1	27000
République tchèque	1	120000
Total (solution)	**4**	**332000**
Pays	**Nombre de sites**	**Capacité de production (solide) en tonnes par an**
Espagne	1	20000
Finlande	1	30000
Total	**2**	**50000**

Tableau 7.26 : principaux producteurs européens de sulfate ferrique [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.2 Description du procédé

Il existe deux procédés principaux pour la production du sulfate ferrique à partir de l'heptahydrate de sulfate ferreux [59, CEFIC-TDMA, 2004].

7.5.4.2.1 Réaction du sulfate ferreux avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique

Le sulfate ferrique est produit par la réaction du sulfate ferreux avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique selon l'équation réactionnelle suivante :

$$6\ FeSO_4.7\ H_2O + 2\ HNO_3 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 3\ Fe_2(SO_4)_3 + 2\ NO + 46\ H_2O$$

Le NO gazeux libéré est oxydé en NO_2 et absorbé dans l'eau pour reformer de l'acide nitrique, lequel peut être réutilisé dans le procédé. La conversion globale peut être représentée comme ci-dessous, mais elle est en fait plus complexe que ce qui est indiqué.

- Oxydation : $2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$
- Absorption : $2\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + HNO_2$
  $HNO_2 \rightarrow H_2O + NO$

L'oxydation peut être réalisée en utilisant l'oxygène de l'atmosphère ou favorisée en enrichissant l'air avec de l'oxygène. L'épuration des oxydes d'azote résiduels non piégés par le système d'absorption peut être réalisée par des systèmes de nettoyage de gaz utilisant soit une solution de NaOH, soit une solution de H_2O_2.

- Epuration au NaOH : $NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$
  $N_2O_3 + 2\ NaOH \rightarrow 2\ NaNO_2 + H_2O$
  $2\ NO_2 + 2\ NaOH \rightarrow NaNO_2 + H_2O$

- Epuration au H_2O_2 $HNO_2 + H_2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$

Comme on peut le voir sur la figure 7.8, le sulfate ferrique est produit par la réaction du sulfate ferreux avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

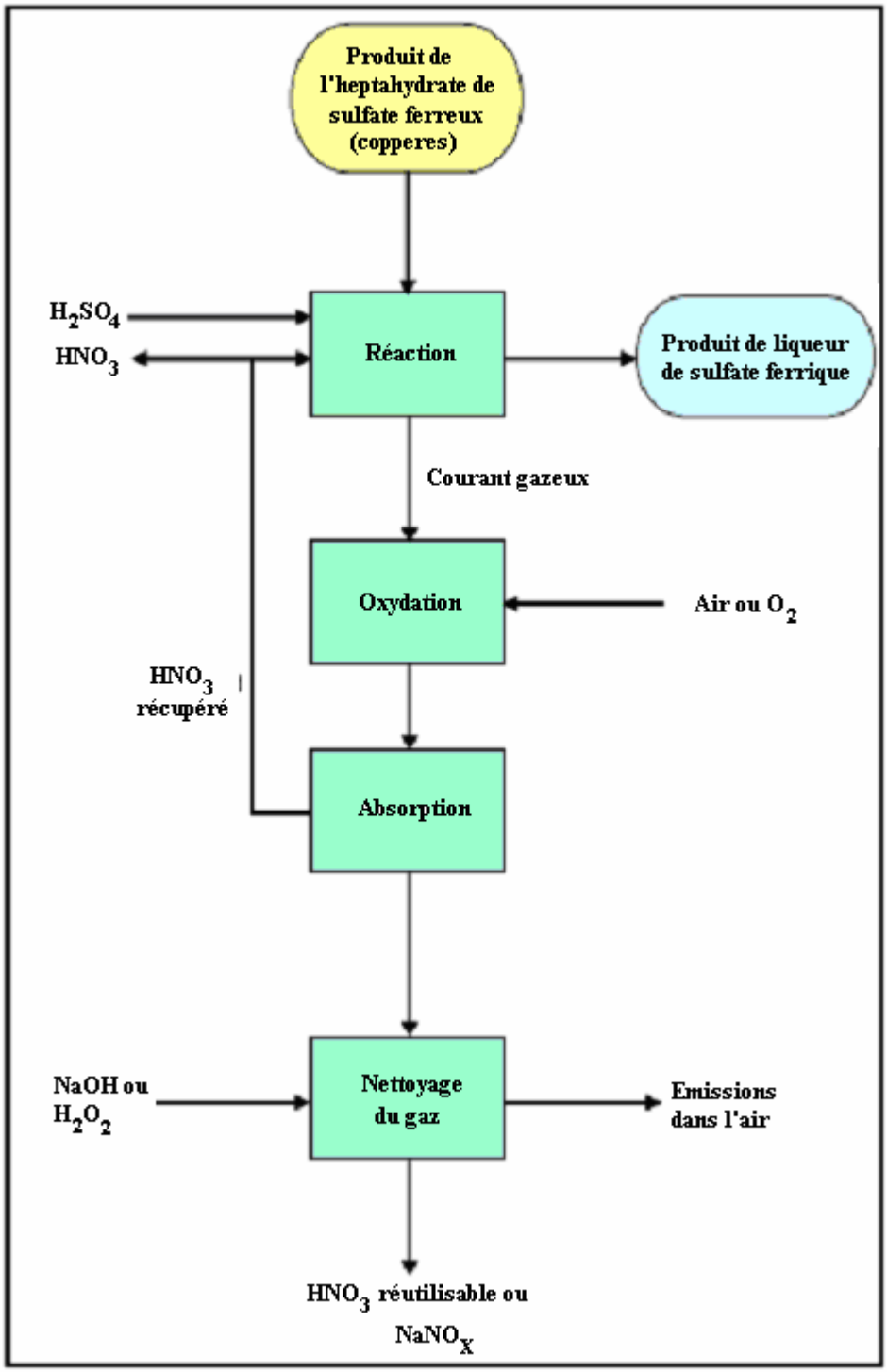


Figure 7.8 : sulfate ferrique produit par la réaction du sulfate ferreux avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.2.2 Oxydation directe du sulfate ferreux avec l'oxygène et l'acide sulfurique

Le sulfate ferrique est produit par l'oxydation directe du sulfate ferreux avec l'oxygène et l'acide sulfurique à température élevée et pression élevée.

$$4\ FeSO_4.7\ H_2O + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2\ Fe_2(SO_4)_3 + 30\ H_2O \qquad (P = 15\ atm,\ T = 150\ °C)$$

Comme on peut le voir sur la figure 7.9, le sulfate ferrique est produit par l'oxydation directe du sulfate ferreux avec l'oxygène et l'acide sulfurique à température élevée et pression élevée.

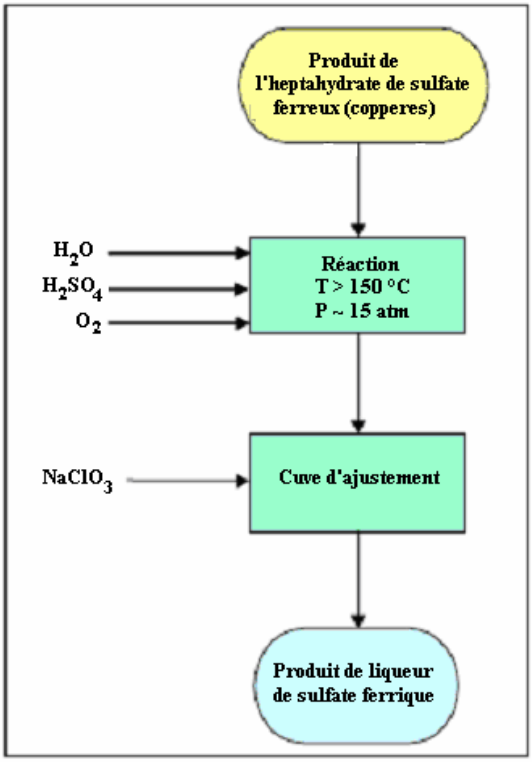


Figure 7.9 : sulfate ferrique produit par oxydation directe du sulfate ferreux [59, CEFIC-TDMA, 2004]

La première étape est la dissolution du copperes dans l'eau. La suspension est mélangée et chauffée. Dans l'étape suivante, la suspension est pompée dans le réacteur sous pression où l'acide sulfurique est ajouté en présence d'un catalyseur et l'oxydation par l'oxygène gazeux peut se produire. Après l'oxydation, le sulfate ferrique est pompé dans une cuve d'ajustement, où du chlorate de sodium est ajouté pour terminer l'oxydation.

Les réactions détaillées ci-dessus donnent traditionnellement une solution à 40 % de $Fe_2(SO_4)_3$. Le produit issu de l'une ou l'autre réaction peut être séché pour donner un produit solide de sulfate ferrique contenant l'eau liée de cristallisation dans la plage de 5 à 9 H_2O. Les émissions de poussières/produit sont minimisées par l'utilisation d'un épurateur à eau et de filtres à sac.

La figure 7.10 illustre la production du sulfate ferrique sec.

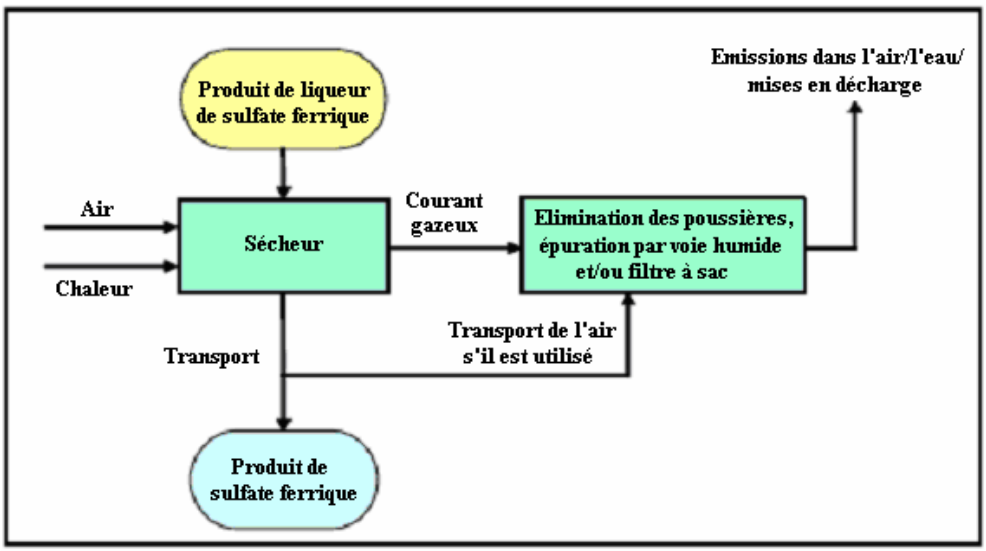


Figure 7.10 : production de sulfate ferrique sec [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

7.5.4.3.1 Valeurs typiques pour la production utilisant l'acide nitrique et l'acide sulfurique

Consommation d'énergie et d'eau		
Consommation d'énergie GJ/t de produit	0,3	
Consommation d'eau m^3/t de produit	0,15	
Emissions dans l'air		
Produit chimique	Emission en Kg/t de produit	Concentration de l'émission
NO_X	0,04	600 mg/Nm^3 en moyenne(*)
Emissions dans l'eau		
Produit chimique	Emission en kg/t de produit	
Aucune	ND	
Déchet en décharge		
Produit chimique	kg de déchet/t de produit	Commentaires
Aucun	ND	
(*) Basé sur des informations fournies par le TDMA – la valeur élevée de NO_X est due à un problème de mise en marche		

Tableau 7.27 : valeurs typiques pour la production du sulfate ferrique utilisant l'acide nitrique et l'acide sulfurique
[59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005]

7.5.4.3.2 Valeurs typiques pour la production utilisant l'oxydation sous pression

Consommation d'énergie et d'eau		
Consommation d'énergie GJ/t de produit	0,9	
Consommation d'eau m^3/t de produit	0,1 à 0,3	
Emissions dans l'air		
Produit chimique	Emission en kg/t de produit	Concentration de l'émission
Aucune	Aucune	ND
Emissions dans l'eau		
Produit chimique	Emission en kg/t de produit	
Fe	0,2 à 0,8	0,32 kg/m^{3*}
SO_4	0,2 à 2,0	0,8 kg/m^{3*}
Déchet en décharge		
Produit chimique	kg de déchet/t de produit	Commentaires
Résidu insoluble	jusqu'à 0,8	Ce procédé est utilisé pour récupérer le copperes en réserve. Le déchet provient de l'élimination de la contamination.
(*) Ces valeurs représentent les libérations dans le courant aqueux qui s'évacue dans l'installation de production de gypse. Les émissions réelles sont : Fe : 0,0001 kg/t de produit (0,001 kg/m^3) ; sulfates : 0,35 kg/t de produit (2,3 kg/m^3)		

Tableau 7.28 : valeurs typiques pour la production du sulfate ferrique utilisant l'oxydation sous pression
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.3.3 Conversion de sulfate ferrique en solution en produit solide de sulfate ferrique

Consommation d'énergie et d'eau		
Consommation d'énergie GJ/t de produit	0,5	
Consommation d'eau m^3/t de produit	0,06	
Emissions dans l'air		
Produit chimique	Emission en kg/t de produit	Concentration de l'émission
NO_X	0,07 à 0,26	18 mg/Nm^3 en moyenne(*)
SO_X	0,02	1,5 mg/Nm^3
Poussière, $Fe_2(SO_4)_3$	0,03 à 0,5	35 mg/Nm^3
Emissions dans l'eau		
Produit chimique	Emission en kg/t de produit	
Aucune	ND	
Déchet en décharge		
Produit chimique	kg de déchet/t de produit	Commentaires
Aucun	ND	

Tableau 7.29 : valeurs typiques pour la conversion du sulfate ferrique en solution en produit solide de $Fe_2(SO_4)_3$
[59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005]

7.5.4.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4

Le sulfate ferrique appartient à la famille des sels de fer, lesquels sont des co-produits de la fabrication du dioxyde de titane. Le sulfate ferrique dérive de l'heptahydrate de sulfate ferreux « copperes », qui est le co-produit principal issu de la fabrication du TiO_2 par le procédé au sulfate. La stratégie classique de l'industrie du dioxyde de titane est d'éviter la mise en décharge du copperes en le convertissant en l'un ou l'autre des nombreux produits chimiques du fer commercialisables. Plus la famille de produits finaux commercialisables dérivés du copperes sera grande, plus le degré d'utilisation du copperes sera élevé et plus l'impact combiné de la production du TiO_2 par le procédé au sulfate sur l'environnement sera faible. Les deux procédés différents fournissant le sulfate ferrique en solution sont décrits ci-dessous dans les Sections 7.5.4.4.1 (oxydation du copperes avec des acides) et 7.5.4.4.2 (oxydation directe du copperes). De son côté, la conversion du sulfate ferrique en solution en un produit sec est décrite dans la Section 7.5.4.4.3.

Les émissions directes issues du procédé d'oxydation à l'acide nitrique et à l'acide sulfurique doivent être comparées en détail avec les émissions directes d'un procédé d'oxydation sous pression. L'oxydation en présence d'acide nitrique permet d'atteindre des taux de récupération supérieure à 98 %, par conséquent quand la consommation d'énergie globale et les émissions associées issues de sa production sont évaluées, y compris celles nécessaires pour la production des réactif (O_2 et HNO_3) et le procédé lui-même, la libération globale de NO_X sera traditionnellement plus élevée pour l'oxydation sous pression. Cependant, ceci peut seulement être évalué à partir d'un procédé individuel associé à l'emplacement de l'installation de production.

7.5.4.4.1 Production de sulfate ferrique par le procédé d'oxydation avec des acides

Description
La solution de sulfate ferrique est produite par la réaction du copperes avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Le procédé est mené comme décrit dans la Section 7.5.4.2.1. Le NO gazeux libéré est oxydé en NO_2, lequel est ensuite absorbé dans de l'eau et l'acide nitrique formé est recyclé vers l'étape réactionnelle. Tous les oxydes d'azote résiduels sont traités et transformés par des solutions de NaOH et de H_2O_2. Pour le procédé à l'acide nitrique, il est considéré que l'épuration avec le H_2O_2 donne des niveaux de déversement inférieurs à ceux obtenus avec l'épuration au NaOH, mais des niveaux de déversement similaires peuvent être atteints en combinant l'utilisation de O_2 pour l'oxydation du NO à l'épuration au NaOH (voir figure 7.8).

L'efficacité de l'épuration au NaOH est affectée par le rapport NO/NO_2, par conséquent l'utilisation d'oxygène réduit à la fois le travail de l'épurateur au NaOH en convertissant davantage de NO en HNO_3 destiné au recyclage et donne un meilleur rapport NO/NO_2 pour l'épuration.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La production en aval de la solution de sulfate ferrique à partir du copperes induit un degré plus élevé d'utilisation du copperes et une réduction de l'impact de la production du TiO_2 sur l'environnement.

Interactions entre les milieux
Les émissions de NO_X dans l'air après l'épuration finale du gaz de procédé. Les émissions de NO_X estimées s'élèvent à 0,04 kg de NO_X par tonne de produit, ce qui équivaut en moyenne à 600 mg/Nm^3 de gaz libéré dans l'atmosphère.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée soumise. Se référer au tableau 7.27.

Applicabilité
Technique applicable aux installations de production de sulfate ferrique basées sur le procédé d'oxydation avec le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
Utilisation complète du copperes obtenu en tant que co-produit dans la production du dioxyde de titane, aboutissant à une réduction de l'impact du procédé de production sur l'environnement. Le sulfate ferrique est un produit à valeur ajoutée supplémentaire dans ce groupe.

Exemple d'installations de production
Aucune information détaillée soumise. Se référer au tableau 7.26.

Littérature de référence
[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001].

7.5.4.4.2 Production de sulfate ferrique à partir de copperes par le procédé d'oxydation directe

Description
Dans ce procédé, la suspension de copperes est pompée dans le réacteur sous pression où de l'acide sulfurique est ajouté en présence d'un catalyseur et l'oxydation par l'oxygène gazeux peut se produire. Après l'oxydation, le sulfate ferrique obtenu est pompé dans une cuve d'ajustement où du chlorate de sodium est ajouté pour terminer l'oxydation.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La production en aval de la solution de sulfate ferrique à partir du copperes induit un degré plus élevé d'utilisation du copperes et une réduction de l'impact de la production du TiO_2 sur l'environnement.

Interactions entre les milieux
Aucune donnée détaillée soumise, cependant des libérations de sulfates dans l'eau sont rapportées (se référer au tableau 7.28). De plus, des émissions indirectes dans l'air sont générées à cause de la production de l'oxygène.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée soumise. Se référer au tableau 7.28.

Applicabilité
Technique applicable aux installations de production de sulfate ferrique utilisant le procédé d'oxydation directe avec l'oxygène.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
Utilisation complète du copperes obtenu en tant que co-produit dans la production du dioxyde de titane, aboutissant à une réduction de l'impact du procédé de production sur l'environnement. Le sulfate ferrique est un produit à valeur ajoutée supplémentaire dans ce groupe.

Exemple d'installations de production
Aucune information détaillée soumise. Se référer au tableau 7.26.

Littérature de référence
[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001].

7.5.4.4.3 Production de sulfate ferrique sec

Description
La fabrication de sulfate ferrique est influencée par la demande du marché. Les sources d'approvisionnement en sulfate ferrique liquide se trouvent normalement dans les pays de production du fait du coût de transport relativement élevé. Le produit sec est fabriqué pour approvisionner les marchés plus éloignés. La conversion du sulfate ferrique en solution en un produit sec est traditionnellement mené en utilisant un séchoir-atomiseur. La consommation d'énergie reflètera la quantité d'eau de cristallisation se trouvant dans le produit final, laquelle varie selon les fabricants et donne différentes propriétés en termes de facilité de dissolution et de manipulation. Le nettoyage des gaz comprendra traditionnellement l'utilisation d'un épurateur Venturi par voie humide et de filtres à sac

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La production en aval de sulfate ferrique solide (à partir du sulfate ferrique en solution dérivé du copperes) induit un degré plus élevé d'utilisation du copperes et une réduction de l'impact de la production du TiO_2 sur l'environnement.

Interactions entre les milieux
Le séchage du sulfate ferrique pour donner un produit à partir de la solution de $Fe_2(SO_4)_3$ de concentration initiale de 40 % implique l'utilisation de combustibles et donc la libération de NO_X, de SO_X et (éventuellement) de poussières dans l'atmosphère.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée soumise. Se référer au tableau 7.29.

Applicabilité
Technique applicable aux installations produisant du sulfate ferrique solide.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
Utilisation complète du copperes obtenu en tant que co-produit dans la production du dioxyde de titane, aboutissant à une réduction de l'impact du procédé de production sur l'environnement. Le sulfate ferrique est un produit à valeur ajoutée supplémentaire dans ce groupe.

Exemple d'installations de production
L'installation de production de sulfate ferrique basée à Pori, Finlande.
L'installation de production de sulfate ferrique basé à Huelva, Espagne.

Littérature de référence
[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004].

7.5.4.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du sulfate ferrique liquide et solide $Fe_2(SO_4)_3$

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.1.5.

Pour la production de sulfate ferrique liquide et solide, les MTD consistent à :

1. Atteindre un degré élevé d'utilisation du copperes dans des conditions locales données (demande du marché pour du sulfate ferrique, nécessité de récupérer du copperes en réserve, configuration de l'installation de production, équilibre entre l'approvisionnement et la demande en énergie, entre autres), appliquer le procédé de production de la liqueur de sulfate ferrique soit par la réaction du copperes avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, soit par oxydation directe du copperes avec de l'oxygène et de l'acide sulfurique (voir la Section 7.5.4.4.1 et 7.5.4.4.2).

2. Réduire les émissions de poussières résultant du séchage par atomisation de la solution de $Fe_2(SO_4)_3$ à 40 % entre 0,03 et 0,5 kg par tonne de sulfate ferrique solide produit en utilisant des épurateurs Venturi par voie humide et des filtres à sac (voir les Sections 7.5.4.3.3 et 7.5.4.4.3).

7.5.5 Chlorosulfate de fer

7.5.5.1 Information de base

Nom du produit : Chlorosulfate de fer
Numéro de CAS : 12410-14-9

L'application principale du chlorosulfate de fer (sulfate de chlorure ferrique) se trouvent dans le secteur du traitement de l'eau, en particulier l'eau potable et la préparation d'eaux industrielles. Il est approprié en tant que floculant pour la précipitation des phosphates et l'élimination d'un sulfure contenu dans un effluent. Il est également approprié pour le conditionnement des boues, cependant cette étape de traitement des effluents utilise souvent des additifs moins chers, comme des solutions de chlorure ferreux ou des solutions de copperes [59, CEFIC-TDMA, 2004].

Les principaux producteurs européens de chlorosulfate de fer sont indiqués dans le tableau 7.30.

Pays	Nombre de sites	Capacité de production en tonnes par an
Allemagne	1	110000
France	1	50000
Total	**2**	**160000**

Tableau 7.30 : principaux producteurs européens de chlorosulfate de fer [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.5.2 Description du procédé

Le copperes est d'abord dissous dans de l'eau chaude (intrant énergétique). La solution est chlorée avec du Cl_2 dans des colonnes à bulle avec recirculation à contre-courant. Le Cl_2 n'ayant pas réagi (non absorbé) est traité avec une solution de sulfate ferreux (copperes) dans un épurateur séparé. La liqueur de l'épurateur est périodiquement déchargée et mélangée à une solution fraîche de sulfate ferreux envoyée vers une colonne de chloration. La solution de sulfate ferrique chlorée est ensuite déchargée de la colonne dans une cuve à décantation pour séparer les substances insolubles. La solution limpide est commercialisée sans traitement supplémentaire.

$$FeSO_4.7H_2O + 1/2Cl_2 \rightarrow FeClSO_4 + 7H_2O$$

Cette réaction est exothermique et la température augmente de 50 à 80 °C

Le schéma du procédé de fabrication du chlorosulfate de fer est présenté sur la figure 7.11.

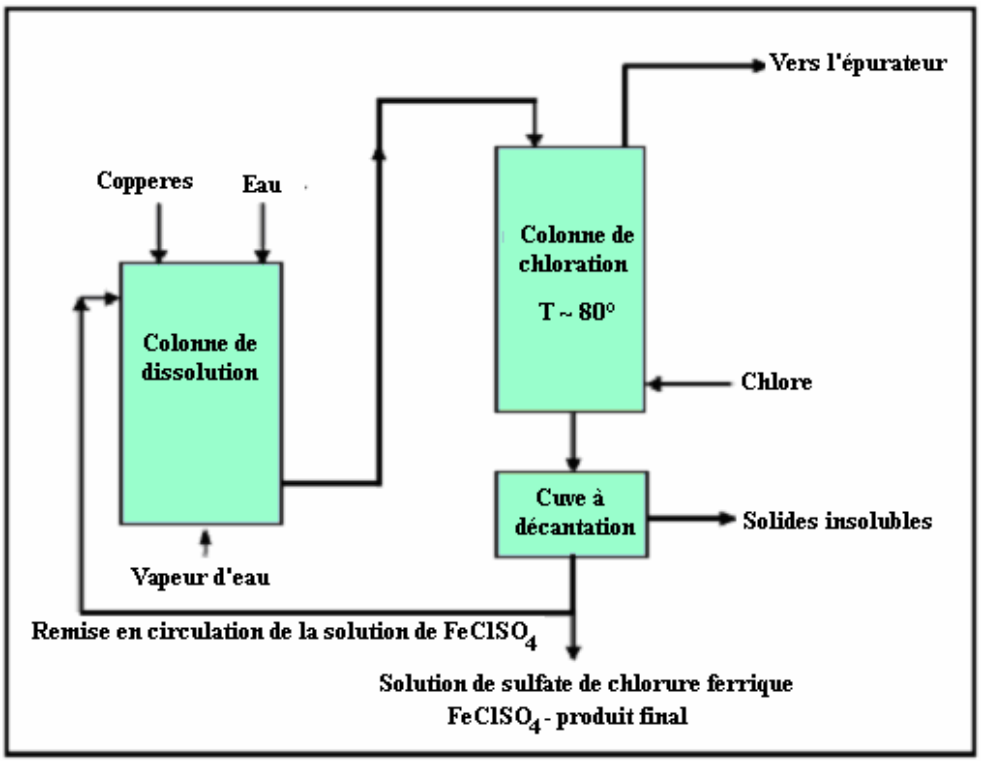


Figure 7.11 :schéma de procédé – fabrication du sulfate de chlorure ferrique
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.5.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

Les valeurs typiques de consommation et d'émission pour la production du chlorosulfate de fer sont présentées dans le tableau 7.31.

Consommation d'énergie et d'eau		
Consommation d'énergie GJ/t de produit	0,15 à 1,17	
Consommation d'eau m^3/t de produit	320	
Emissions dans l'air		
Produit chimique	Emission en kg/t de produit	Concentration de l'émission
Cl		< 0,2 ppm
Emissions dans l'eau		
Produit chimique	Emission en kg/t de produit	
Aucune	ND	
Déchet en décharge		
Produit chimique	kg de déchet/t de produit	Commentaires
Aucun	ND	

Tableau 7.31 : valeurs typiques de consommation et d'émission – production du chlorosulfate de fer
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.5.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4

7.5.5.4.1 Chlorosulfate de fer produit à partir du copperes par chloration

Description
Le chlorosulfate de fer appartient à la famille des sels de fer, lesquels sont des co-produits de la fabrication du dioxyde de titane. Le chlorosulfate de fer dérive du « copperes », qui est le co-produit principal issu de la fabrication du TiO_2 par le procédé au sulfate. Plus la famille de produits

finaux commercialisables dérivés du copperes sera grande, plus le degré d'utilisation du copperes sera élevé et plus l'impact combiné de la production du TiO_2 par le procédé au sulfate sur l'environnement sera faible.
La solution chaude de copperes est chlorée avec du chlore gazeux. Le Cl_2 n'ayant pas réagi est traité avec une solution de copperes qui est recyclée dans le procédé. La solution de sulfate ferrique chloré (chlorosulfate de fer) est commercialisée sans traitement supplémentaire.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La production en aval de la solution de chlorosulfate de fer à partir du copperes induit un degré plus élevé d'utilisation du copperes et une réduction de l'impact de la production du TiO_2 sur l'environnement.

Interactions entre les milieux
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Aucune information soumise. Se référer au tableau 7.31.

Applicabilité
Technique applicable aux installations produisant du chlorosulfate de fer par la procédé de chloration avec du chlore.

Economie
Aucune information soumise.

Motivation de la mise en œuvre
Utilisation complète du copperes obtenu en tant que co-produit dans la production du dioxyde de titane, aboutissant à une réduction de l'impact du procédé de production sur l'environnement. Le sulfate ferrique est un produit à valeur ajoutée supplémentaire dans ce groupe.

Exemple d'installations de production
Aucune information détaillée soumise. Se référer au tableau 7.30.

Littérature de référence
[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001].

7.5.5.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du chlorosulfate de fer ($FeClSO_4$)

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.1.5.

Pour la production de chlorosulfate de fer, les MTD consistent à :

Réduire les émissions de chlore dans l'air à un niveau inférieur à 0,2 ppm de Cl_2 dans le gaz rejeté par l'épurateur en lavant le gaz de sortie du chlorateur avec une solution de sulfate ferreux (copperes) –voir Sections 7.5.5.3 et 7.5.5.4.1).

7.5.6 Pigment à base d'oxyde de fer

7.5.6.1 Information de base

Nom du produit : pigment à base d'oxyde de fer
Numéro de CAS : 1309-37-1

La fabrication de pigment à base d'oxyde de fer à partir du copperes présente de nombreux avantages d'un point de vue environnemental [59, CEFIC-TDMA, 2004], à savoir :

- elle utilise le copperes en excès
- de l'acide sulfurique réutilisable est généré

• elle satisfait les besoins d'un marché

La principale utilisation du pigment à base d'oxyde de fer est présentée dans le tableau 7.32 ci-dessous.

Utilisation	Application
Pigment	Utilisé dans un grand éventail d'apprêts décoratifs où des tons jaune, rouge et noir sont nécessaires

Tableau 7.32 : principale utilisation du pigment à base d'oxyde de fer

Le principal producteur européen est indiqué dans le tableau 7.33 ci-dessous.

Pays	Nombre de sites	Capacité de production en tonnes par an
République tchèque	1	12000

Tableau 7.33 : principal producteur européen de pigment à base d'oxyde de fer

Pour obtenir des informations sur la production des pigments à base d'oxyde de fer, se référer au SIC BREF.

7.5.6.2 Description du procès

La technologie est basée sur la calcination du copperes [59, CEFIC-TDMA, 2004]. La première étape est une déshydratation du copperes dans un four à déshydratation pour former le monohydrate de sulfate ferreux. Les granulés du monohydrate produit sont classés. Dans l'étape suivante, la partie à gros grain du monohydrate est calcinée et la partie fine du monohydrate est vendu. Le déchet gazeux (SO_3) issu de la calcination du monohydrate est traité dans l'installation de production d'acide sulfurique. L'acide sulfurique qui est produit est utilisé dans la production du dioxyde de titane. Le produit calciné est suspendu dans de l'eau. Les sels solubles (sulfate ferrique et sulfate ferreux) sont éliminés par lavage. La totalité de l'eau usée est traitée dans une installation de neutralisation (qui est commune pour toutes les installations de Precheza, c'est-à-dire pour le dioxyde de titane et l'acide sulfurique). La suspension lavée est classée et les particules de non-pigment sont éliminées (déchet à base d'oxydes). Ces déchets à base d'oxydes sont mis en décharge. La suspension classée est épaissie et séchée dans un sécheur. Le pigment est broyé, homogénéisé et conditionné dans des sacs en papier de 25 kg ou des conteneurs souples de 1000 kg.

$$4\ FeSO_4.7\ H_2O \rightarrow 4\ FeSO_4.H_2O + O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 4SO_3$$

Le schéma du procédé de production des pigments à base d'oxyde de fer est présenté sur la figure 7.12.

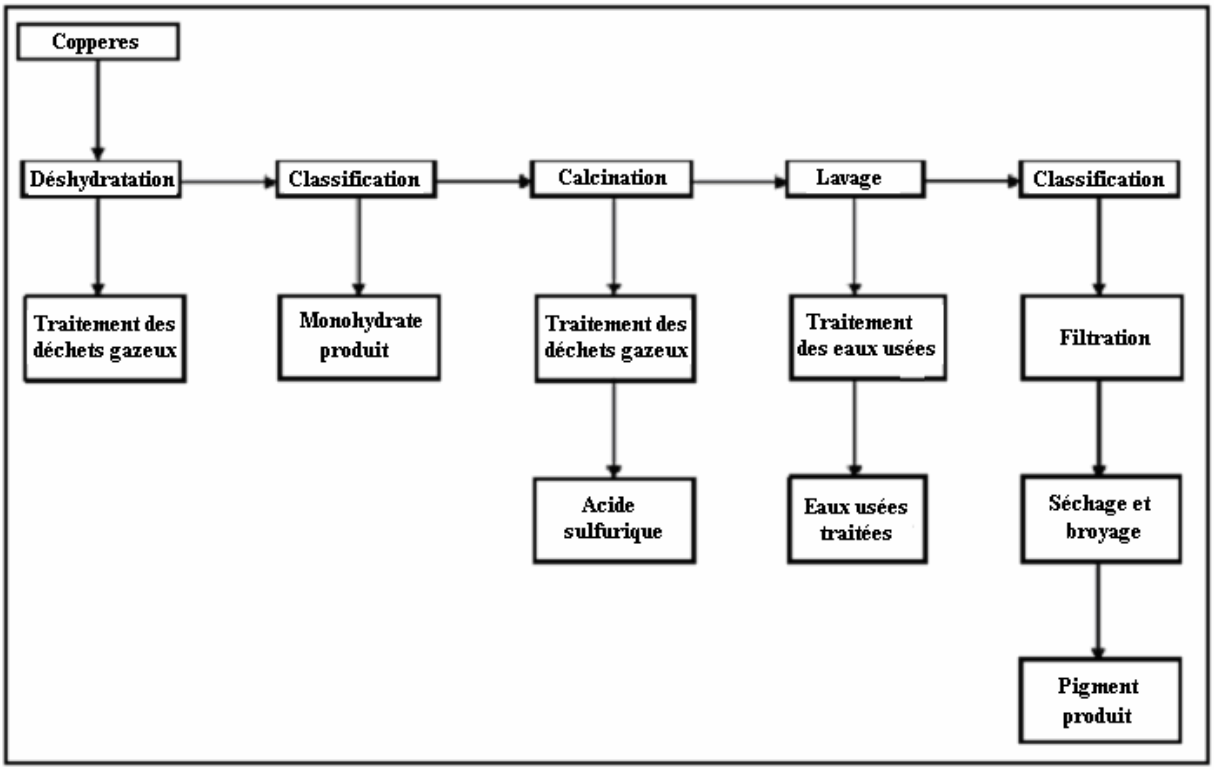


Figure 7.12 : schéma du procédé de production des pigments à base d'oxyde de fer [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.6.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

La consommation d'énergie et d'eau pour l'ensemble l'installation de production de pigment à base d'oxyde de fer est présentée dans le tableau 7.34.

Consommation d'eau et d'énergie	
Consommation d'énergie en GJ/t de produit	28
Consommation d'eau en m^3/t de produit	27

Tableau 7.34 : consommation d'énergie et d'eau pour l'ensemble de l'installation de production de pigment à base d'oxyde de fer.

Les valeurs typiques d'émission pour la déshydratation du copperes sont présentées dans le tableau 7.35.

Emissions dans l'air		
Produit chimique	Émission en kg/t de produit	Concentration de l'émission
SO_X	2,6	< 150 mg/Nm^3
NO_X	2,6	< 150 mg/Nm^3
Poussières ($FeSO_4.H_2O$)	1,3	< 90 mg/Nm^3

Tableau 7.35 : valeurs typiques d'émission pour la déshydratation du copperes

Les valeurs typiques d'émission pour la calcination sont présentées dans le tableau 7.36.

Emissions dans l'air		
Produit chimique	Émission en kg/t de produit	Concentration de l'émission
SO_X	32	< 1200 mg/Nm^3
NO_X	1,6	< 60 mg/Nm^3
Poussières ($FeSO_4$ + Fe_2O_3)	0	0

Tableau 7.36 : valeurs typiques d'émission pour la calcination

Les valeurs typiques d'émission pour le séchage sont présentées dans le tableau 7.37.

Emissions dans l'air		
Produit chimique	Émission en kg/t de produit	Concentration de l'émission
SO_X	0,04	< 10 mg/Nm^3
NO_X	0,26	< 50 mg/Nm^3
Poussières (Fe_2O_3)	0,006	< 10 mg/Nm^3
Déchet en décharge		
Produit chimique	kg de déchet/t de produit	Commentaires
Aucun	55	

Tableau 7.37 : valeurs d'émission et de consommation pour la production du pigment à base d'oxyde de fer
[59, CEFIC-YDMA, 2004]

7.5.6.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4

7.5.6.4.1 Oxyde de fer produit à partir du copperes par déshydratation et calcination

Description
L'oxyde de fer appartient à la famille des sels de fer, lesquels sont des co-produits de la fabrication du dioxyde de titane. L'oxyde de fer dérive du « copperes », qui est le co-produit principal issu de la fabrication du TiO_2 par le procédé au sulfate. Plus la famille de produits finaux commercialisables dérivés du copperes sera grande, plus le degré d'utilisation du copperes sera élevé et plus l'impact combiné de la production du TiO_2 par le procédé au sulfate sur l'environnement sera faible.

La fabrication des pigments à base d'oxyde de fer par calcination du copperes est influencée par la demande du marché. La technologie est basée sur la calcination du copperes. La première étape est la déshydratation du copperes dans un four pour former le monohydrate de sulfate ferreux, qui est ensuite calciné. Le déchet gazeux (SO_3) issu de la calcination du monohydrate est traité dans l'installation de production d'acide sulfurique. L'acide sulfurique qui est obtenu est utilisé dans la production du dioxyde de titane.
Le produit calciné est suspendu dans de l'eau. Les sels solubles sont éliminés par lavage. L'eau usée est traitée dans l'installation de neutralisation. La suspension lavée est classée et les particules de non-pigment sont éliminées et mises en décharge. La suspension classée est épaissie et le pigment sec est broyé et homogénéisé.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La production en aval du pigment à base d'oxyde de fer à partir du copperes induit un degré plus élevé d'utilisation du copperes et une réduction de l'impact de la production du TiO_2 sur l'environnement.

Interactions entre les milieux
Emissions potentiellement importantes de SO_X, quand la production du pigment à base d'oxyde de fer à partir du copperes n'est pas intégrée au niveau du site à la production de l'acide sulfurique. De plus, les déchets à base d'oxydes sont mis en décharge.

Données opérationnelles
Se référer aux données incluses dans la section 7.5.6.3 ci-dessus.

Applicabilité
En principe, applicable à l'installation produisant le pigment à base d'oxyde de fer intégrée à une installation de production qui utilise le gaz rejeté chargé en SO_X issu de la calcination de l'oxyde de fer, par exemple une installation de production d'acide sulfurique.

Economie
Aucune information soumise.

Motivation de la mise en œuvre
Utilisation complète du copperes, aboutissant à une réduction de l'impact du procédé de production sur l'environnement. Le sulfate ferrique est un produit à valeur ajoutée supplémentaire dans ce groupe.

Exemple d'installations de production
L'installation de production d'oxyde de fer basée à Precheza, République Tchèque.

Littérature de référence
[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001].

7.5.6.4.2 Production d'acide sulfurique à partir du déchet gazeux dans la production de l'oxyde de fer

Description
Le type de four de calcination utilisé dans le procédé n'est pas critique en termes d'impacts sur l'environnement. La production d'acide sulfurique à partir du déchet gazeux dérivé de la production du pigment à base d'oxyde de fer (étape de calcination) est possible. Les capacités de production des deux installations de production doivent ensuite être harmonisées afin de permettre une grande flexibilité de fonctionnement à long terme avec un impact minimal des émissions gazeuses de SO_X sur l'environnement. Se référer également à la figure 7.12.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Quand l'installation de production de pigment à base d'oxyde de fer est intégrée à une installation de production pouvant utiliser le gazeux rejeté chargé en SO_X issu de la calcination de l'oxyde de fer, comme une installation de production d'acide sulfurique, une réduction importante des émissions de SO_X dans l'air peut être obtenue.

Interactions entre les milieux
Aucune donnée soumise. Cependant, l'impact des impuretés se trouvant dans le déchet gazeux à la fois sur la durée de vie du catalyseur au vanadium utilisé dans l'installation de production d'acide sulfurique et sur la qualité de l'acide sulfurique produit doit être analysé.

Données opérationnelles
Se référer aux données incluses dans la section 7.5.6.3 ci-dessus. Voir également la figure 7.12.

Applicabilité
Cette technique est applicable à la production intégrée de pigment à base d'oxyde de fer et d'acide sulfurique, à condition qu'il soit possible de réutiliser l'acide sulfurique produit.

Economie
Aucune information soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement et la réduction du coût de fabrication de l'oxyde de fer.

Exemple d'installations de production
L'installation de production d'oxyde de fer basée à Precheza, République Tchèque.

Littérature de référence
[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Allemagne, 2001].

7.5.6.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication de pigment à base d'oxyde de fer (Fe_2O_3)

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.1.5.

Pour la production de pigment à base d'oxyde de fer, les MTD consistent à :

1. Maintenir la consommation globale d'énergie dans le procédé inférieure à 28 GJ par tonne de Fe_2O_3 produit en optimisant la chaîne d'opérations dans le procédé, à partir de la déshydratation du copperes, utilisé comme matière première, dans le four jusqu'au séchage et au broyage du pigment à base d'oxyde de fer (voir les Sections 7.5.6.3 et 7.5.6.4).

2. Réduire des émissions de NO_X dans l'air provenant du four de déshydratation du copperes à un niveau inférieur à 2,6 kg de NO_2 par tonne de Fe_2O_3 produit (équivalent à environ 150 mg de NO/Nm^3) en contrôlant et en optimisant les paramètres du procédé dans la déshydratation du copperes en monohydrate de sulfate ferreux (voir les Sections 7.5.6.3 et 7.5.6.4).

3. Réduire les émissions de SO_X dans l'air issues de la calcination du monohydrate de sulfate ferreux à un niveau inférieur à 32 kg de SO_2 par tonne de Fe_2O_3 produit (équivalent à environ 1200 mg de SO_2/Nm^3) en intégrant le fonctionnement de l'installation de production de Fe_2O_3 à l'installation de production d'acide sulfurique au niveau du site et en harmonisant à long terme l'utilisation des capacités de production des deux installations de production (voir les Sections 7.5.6.3 et 7.5.6.4).

4. Réduire les émissions de poussières provenant de la production du pigment à base de Fe_2O_3 dans l'air à 1,3 kg par tonne de Fe_2O_3 produit en utilisant une combinaison de techniques d'élimination de poussières, y compris des filtres à sac (voir les Sections 7.5.6.3 et 7.5.6.4 et la Section 7.5.3.3).

7.6 Oxyde de plomb

7.6.1 Informations générales

7.6.1.1 Introduction

La présente section concerne la production d'oxydes de plomb, plus précisément le plomb rouge (Pb_3O_4) et la litharge (PbO).

Il existe une autre forme d'oxyde de plomb, une substance partiellement oxydée traditionnellement connue sous le nom « d'oxyde de batterie » ou « oxyde gris ». Cet oxyde est exclusivement utilisé par l'industrie des batteries au plomb-acide et la majeure partie est produite sur place pour la demande captive. Par conséquent, cette forme d'oxyde de plomb n'est en principe pas abordée dans cette section.

Actuellement, environ 1 million de tonne de plomb est consommé par an sur le marché de la batterie au plomb-acide en Europe pour la production des batteries de démarrage des automobiles ainsi que des batteries industrielles de traction et stationnaires. Pour plus informations sur « l'oxyde de batterie », se référer à la directive du conseil 91/157/CEE du 26/03/1991 et au Projet de Directive du PE et du Conseil sur les Batteries et les Accumulateurs et les Batteries et les Accumulateurs Usés COM(2003) 723 finale, 21/11/2003 [85, BEPRIP, 2004-2005].

Comme la fabrication des composés à base de plomb est extrêmement réglementée, tous les fabricants d'oxydes de plomb prennent des précautions pour éviter des émissions à partir de leurs installations de production.. Ceci implique des normes élevées de précautions et des procédés de réduction des émissions utilisés dans la production des oxydes de plomb et inclus également les employés qui sont en contact avec les composés à base de plomb au niveau de l'installation de production (se référer à la section 7.6.2.3 ci-dessus).

7.6.1.2 Informations de base

L'utilisation du plomb continu à augmenter et est passée de 4 millions de tonnes par an dans le monde dans les années 1960 à 6 millions de tonnes dans les années 1990. Pratiquement 2 millions de tonnes par an sont produites en Europe. Une production secondaire ou un recyclage est désormais largement pratiqué et s'élève actuellement à environ 70 % d'utilisation dans le monde. Le plomb possède d'importantes propriétés, en particulier la malléabilité, la facilité de production, la facilité de fusion et de jonction, et une bonne résistance à la corrosion dans la plupart des environnements communs.

Les oxydes de plomb forment une famille de composés contenant un nombre différent d'atomes d'oxygène par molécule, en fonction de l'état de valence (Pb^{+2} ou Pb^{+4}) du plomb et des deux structures cristallines différentes (tétragonale et orthorhombique) avec la même formule chimique [96, CEFIC-ELOA, 2004].

En fonction du degré d'oxydation, les oxydes de plomb peuvent exister sous diverses formes, dont certaines sont présentées dans le tableau 7.38.

No	Formule	Formule complexe	Degré d'oxydation	Teneur en Pb (%)
1	PbO		$PbO_{1,000}$	92,832
2	Pb_3O_4	2 PbO PbO_4	$PbO_{1,333}$	90,665
3	PbO_2		$PbO_{2,000}$	86,622

Tableau 7.38 : formes communes des oxydes de plomb
[96, CEFIC-ELOE, 2004]

En plus des différents degrés d'oxydation, le PbO existe sous deux formes cristallines, ce qui induit différentes propriétés physiques. Le degré d'oxydation et les différentes modifications du réseau nécessitent divers procédés de production et diverses conditions de fonctionnement pour obtenir le produit souhaité et un produit à base d'oxyde de plomb de grande pureté.

Les trois types d'oxydes de plomb traditionnellement produits dans l'UE-15 sont présentés dans le tableau 7.39.

Type d'oxyde	Nom	Nom trivial	Formule
Litharge	Monoxyde de plomb β	Oxyde de plomb jaune	PbO
Plomb rouge	Minium	Minium	Pb_3O_4
Oxyde de batterie	Mélange d'oxyde de plomb α et d'oxyde de plomb β	« Oxyde gris » ou « oxyde plombeux »	Pb/PbO

Tableau 7.39 :types d'oxydes de plomb traditionnellement produits dans l'UE-15 [96, CEFIC-ELOA, 2004]

L'oxyde de batterie (« oxyde gris » ou « oxyde plombeux ») est un mélange de PbO et de Pb (contenant approximativement 70 % de PbO et 30 % de Pb). Cette forme d'oxyde de plomb est utilisée exclusivement par l'industrie de la batterie au plomb-acide et la majeure partie de l'oxyde de plomb est produite sur place où il est nécessaire – voir Section 7.6.1.1.

7.6.1.3 Profils d'utilisation et importance économique

7.6.1.3.1 Applications pour la litharge

La litharge est utilisée pour les applications suivantes [96, CEFIC-ELOA, 2004] :

Verre technique
Dans les écrans de téléviseurs et d'autres tubes cathodiques (par exemple, les moniteurs d'ordinateur), l'oxyde de plomb est utilisé pour protéger les utilisateurs contre les rayonnements nocifs. La densité élevée et les bonnes propriétés optiques du verre plombé le rendent utile pour cette application. Le verre du cône contient environ 22 % d'oxyde de plomb, le col et la tige contiennent 30 % d'oxyde de plomb et le fritte (« verre de soudure » utilisé pour relier les différentes sections) contient 70 % d'oxyde de plomb. L'utilisation de l'oxyde de plomb dans les écrans de téléviseurs est l'une de ses plus importantes applications actuelles. La litharge ainsi que le plomb rouge peuvent être utilisés dans diverses applications de verre optique (lentilles, fibres, etc.).

Cristal
L'oxyde de plomb a été ajouté aux verres depuis les temps anciens. Le principal avantage pour les premiers fabricants de verre était l'importante réduction de la température de fusion. L'ajout d'oxyde de plomb change également d'autres propriétés du verre. Le verre plombé possède un indice de réfraction accrue lui donnant une apparence de cristal plus attrayante et le rendant approprié pour certain verre optique. L'oxyde de plomb dans le cristal est utilisé pour améliorer la couleur, le ton et la manipulation. Le cristal au plomb contient environ 24 % d'oxyde de plomb (se référer également au BREF sur l'Industrie de Fabrication du Verre).

Industrie des céramiques
Les composés à base de plomb sont utilisés depuis extrêmement longtemps pour le vitrage. La litharge améliore les propriétés physiques des glaçures céramiques en améliorant leurs caractéristiques d'écoulement à la température et leurs propriétés de couleur. L'émaux vitrifiés pour métaux peuvent être préparés avec de la litharge, principalement pour le revêtement de la fonte.

Stabilisateurs pour PVC
Tous les thermoplastiques ont besoin de petites quantités d'additifs, appelés stabilisateurs, pour éviter que le matériau se dégrade rapidement lors de sa fabrication ou de son utilisation. La litharge est consommée en quantités importantes dans l'industrie européenne des plastiques. La litharge est utilisée pour fabriquer des stabilisateurs de PVC (sulfates de plomb, phosphites de plomb, stéarates de plomb, etc.). En général, ces sels de plomb, utilisés en quantités relativement petites -< 2 %- améliorent de manière importante que la stabilité thermique et la photostabilité des produits en

PVC, comme les encadrements de fenêtres, les gouttières, les canalisations et d'autres produits utilisés à l'extérieur.

Autres
L'oxyde de plomb est utilisé dans les lubrifiants de spécialité, comme additif pour le raffinage du pétrole, comme agent de vulcanisation du caoutchouc et comme pigment inorganique.

7.6.1.3.2 Applications pour le plomb rouge

Le plomb rouge est utilisé pour les applications suivantes [96, CEFIC-ELOA, 2004] :

Batterie de stockage au plomb-acide
Le plomb rouge est utilisé dans les plaques de batterie soit sous sa forme propre (principalement dans les batteries industrielles), soit sous la forme d'un mélange avec l'oxyde de batterie dans les batteries pour automobiles. Le plomb rouge améliore les propriétés électrochimiques de la batterie.

Verre technique
Dans les écrans de téléviseurs et d'autres tubes cathodiques (moniteurs d'ordinateur), le plomb rouge est également utilisé pour protéger les utilisateurs contre les rayonnements nocifs.

Autre verre
Le verre optique (lentilles et fibres) est également une application pour le plomb rouge et la litharge.

Industries des céramiques et du verre
Comme pour la litharge, le plomb rouge est utilisé pour fabriquer des verres et des glaçures en améliorant les propriétés thermiques et physiques ainsi que la manipulation.

Peintures et pigments
Le plomb rouge a été traditionnellement utilisé comme pigment anticorrosion très efficace. Désormais, cette application est en déclin et le plomb rouge est seulement utilisé pour certaines applications industrielles de spécialistes.

7.6.1.4 Importance économique

La consommation de plomb pour la fabrication des pigments et d'autres composés dans l'UE-15 est rapportée par le Groupe International d'Etudes sur le Plomb et le Zinc. Cependant, il doit être noté que ces données concernent tous les composés à base de plomb et pas seulement les oxydes de plomb. Le tableau 7.40 présente la consommation de plomb pour la fabrication des pigments et d'autres composés dans l'UE-15 en 2000 [96, CEFIC-ELOA, 2004]. La consommation estimée de plomb métallique dans l'UE-15 pour les oxydes de plomb du « marché libre » par application (c'est-à-dire ne comprenant pas les oxydes produits en interne par les fabricants de batteries au plomb-acide) est présentée dans le tableau 7.41 ci-dessous [96, CEFIC-ELOA, 2004].

Pays	Consommation de plomb (tonnes)
Allemagne	88300
Italie	23900
Espagne	23500
Royaume-Uni	18600
France	16600
Autriche	14500
Pays-Bas	4000
Belgique	1800
Total pour l'UE-15	**191200**

Tableau 7.40 : consommation de plomb dans l'UE-15 pour la fabrication de pigments et d'autres composés
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Application	Consommation (tonnes)
Verre de téléviseur	33000
Cristal	25000
Stabilisateurs de PVC	50000
Céramiques	25000
Pigments	16000
Batteries (seulement sur le marché libre)	8500
Divers	8500
Total dans l'UE-15	**166000**

Tableau 7.41 : consommation estimée de plomb métallique dans l'UE-15 pour les oxydes métalliques du « marché libre »
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

7.6.2 Techniques et procédés appliqués

7.6.2.1 Frontières du procédé

Dans l'industrie de l'oxyde de plomb en Europe de l'Ouest, certaines compagnies produisent des oxydes de plomb pratiquement exclusivement pour la vente externe, d'autres produisent des oxydes de plomb afin de préparer des composés stabilisants à base de plomb et d'autres encore achètent l'oxyde de plomb à l'extérieur pour produire des composés stabilisants à base de plomb. Il doit être noté que la formule du produit stabilisant final est un mélange complexe de divers composants et que certains producteurs en Europe de l'Ouest ne font que le mélange et ne fabriquent pas les matières premières de base utilisées dans les mélanges.
Du faits des différentes voies de production, il est nécessaire subdiviser ceci par produit. Le plomb est l'intrant principal de matières premières, habituellement avec une pureté de 99,9 % pour la feuille de plomb et la production des oxydes de plomb. La production des oxydes de plomb se concentre sur trois des oxydes précédemment mentionnés (PbO, Pb_3O_4 et Pb/PbO). Ces produits sont des matériaux intrants pour d'autres procédés de fabrication en aval externes à la production des oxydes de plomb. Dans certains cas seulement, la production des stabilisateurs à base de plomb et des oxydes de plomb est située sur le même site de production. Les frontières du procédé pour la production des oxydes de plomb sont définies sur la figure 7.13.

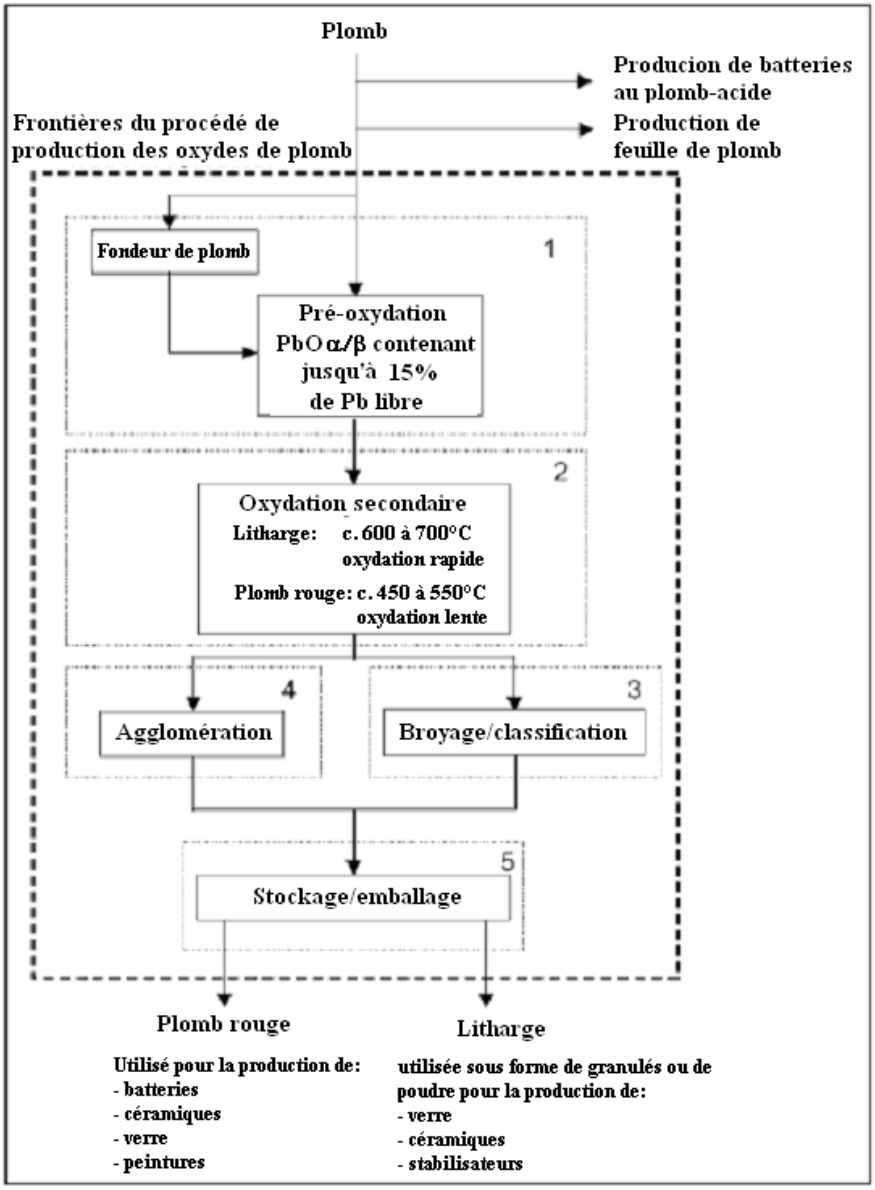


Figure 7.13 : frontières du procédé indiquant différentes étapes de procédé dans la production des oxydes de plomb
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

7.6.2.2 Procédés de production des oxydes de plomb

En général, la production des oxydes de plomb englobe la production de la « litharge » (PbO), de « l'oxyde de batteries » (Pb/PbO) et du « plomb/minium rouge » (Pb_3O_4). Comme on peut voir sur la figure 7.13, la production des oxydes de plomb est réalisée en utilisant les cinq étapes principales de transformation suivantes :

1. Pré-oxydation (production de l'oxyde « brut »)
2. Oxydation secondaire (oxydation finale)
3. Broyage/classification
4. Agglomération
5. Emballage

Ces cinq étapes seront expliquées dans les cinq sections suivantes.

7.6.2.2.1 Pré-oxydation (production de l'oxyde « brute »)

Dans l'étape de pré-oxydation, du plomb liquide ou solide, en tant que matière première, est oxydé à l'air à une température comprise entre 350 °C et 650 °C. Les lingots de plomb peuvent être introduits dans un fondeur de plomb pour produire un plomb liquide qui est introduit dans un réacteur à agitation (procédé de Barton), ou les lingots entiers sont directement introduits dans un

four rotatif. Le réacteur à agitation et le four rotatif fonctionnent tous les deux sous pression négative, l'oxyde étant transporté dans un système de séparation par filtration. La température et l'écoulement de l'air sont utilisés dans le procédé pour contrôler la teneur en plomb libre et la structure cristalline de l'oxyde brut produit. Une teneur en plomb libre allant jusqu'à 15 % est classique.

Tous les procédés industriels de fabrication des oxydes de plomb utilisent du plomb métallique hautement raffiné (99,9 %) comme matière première. L'oxydation du plomb métallique est exothermique. Cependant, pour le procédé utilisant le réacteur à agitation, le plomb doit tout d'abord être fondu. Pour le procédé utilisant le four rotatif, le gaz est traditionnellement utilisé pour chauffer la première section du four afin de fondre les lingots de plomb d'alimentation. Une fois la réaction d'oxydation initiée, le profil de température dans le procédé peut être maintenu sans chaleur supplémentaire. La chimie du procédé est une oxydation du plomb avec l'oxygène atmosphérique. Le degré d'oxydation peut varier de 60 % jusqu'à 99 %, en fonction de la conception des installations de production et des méthodes opérationnelles. La température réactionnelle (habituellement fixée entre 400 °C et 640 °C), la pression partielle en oxygène de l'air et le temps de présence dans le procédé déterminent si le matériau brut obtenu est davantage approprié pour l'oxyde de batteries (c'est-à-dire qu'aucun traitement supplémentaire n'est réalisé), le plomb rouge ou la litharge. Des exemples de ces techniques sont décrits ci-dessous :

Réacteur à agitation

L'oxydation du plomb fondu est traditionnellement réalisée dans un réacteur à agitation. Dans ce réacteur à agitation, l'oxydation connue sous le nom de « procédé de Barton » a lieu dans un procédé continu. Le degré d'oxydation peut varier de 60 % jusqu'à 99 %, en fonction de la conception de l'installation de production et des méthodes opérationnelles. Les autres variables du procédé ont déjà été décrites ci-dessus.

Un schéma de procédé représentant les étapes du procédé de Barton (pré-oxydation dans un réacteur à agitation) est présenté sur la figure 7.14.

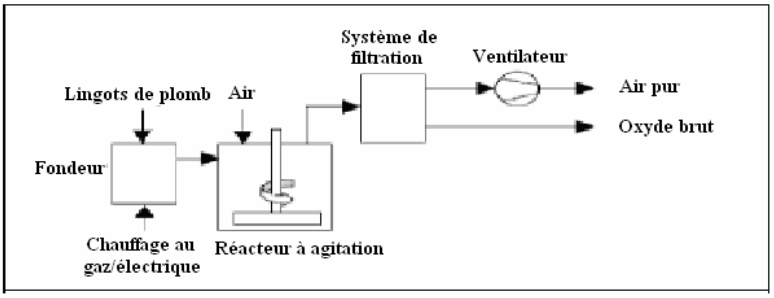


Figure 7.14 : pré-oxydation dans un réacteur à agitation [96, CEFIC, ELOA, 2004]

Le creuset contenant le plomb fondu a une température comprise entre 400 °C et 500 °C est installé près du réacteur et normalement plus haut que le réacteur. L'oxyde est aspiré hors du réacteur sous aspiration par air. La séparation du produit et de l'air a lieu dans un système de filtration. Un cyclone peut être utilisé avant le filtre principale, mais il n'est pas toujours nécessaire.

L'oxydé est retiré du cyclone/filtre principal à produit (sacs filtrants). Un filtre secondaire (situé au même endroit que le filtre principal ou une seconde installation de filtration centrale) peut être utilisé comme filtre de sécurité au cas où un trou serait percé dans un sac du filtre à produit. Les chutes de température et de pression dans toutes les unités de filtration sont surveillées. Les unités modernes de filtration par tissu de grande surface en combinaison avec un nettoyage automatique permet de s'assurer que les spécifications de la législation européenne sur le contrôle de la pollution sont remplies.

Fours rotatifs

La pré- oxydation est également menée dans des fours rotatifs- un schéma de procédé est présenté sur la figure 7.15. Le four principale tourne sur des rouleaux et est actionné par un pignon et une roue de couronne. Le tambour intérieur est divisé en quatre sections entourées par un logement recouvert d'un produit réfractaire qui sert d'isolant thermique et à contrôler la chaleur. La première section est continuellement chauffée de l'extérieur dans le but de fondre les lingots de plomb introduits dans le tambour. Cette section est comparable au creuset du réacteur à agitation, bien

qu'il y ait déjà un degré initial d'oxydation. Plus le matériau se déplace le long du four, plus il est oxydé. Les fines particules d'oxydes sont éliminées par l'écoulement de l'air à travers le four et transportées à travers le système de filtration. Puisque la réaction d'oxydation est exothermique, il est nécessaire d'injecter de l'eau à l'intérieur du tambour pour contrôler la température réactionnelle. Un oxyde brut contenant 90 à 99 % de PbO peut être obtenu dans un four rotatif.

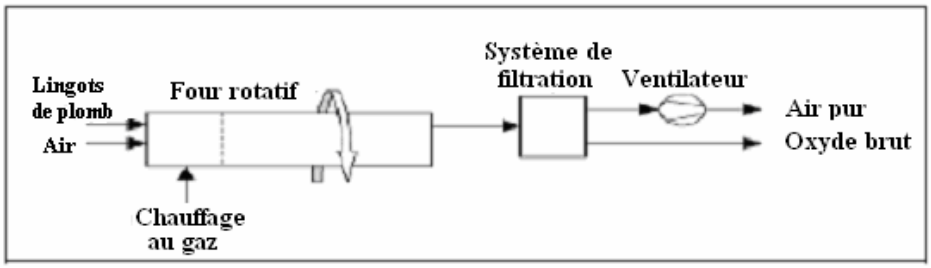


Figure 7.15 : pré-oxydation dans un four rotatif
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Par rapport au réacteur à agitation, la capacité de production du four rotatif est plus importante et sa consommation spécifique d'énergie est inférieure. Cependant, le procédé utilisant le réacteur à agitation est bien plus flexible et atteint une production stable en peu de temps, tandis que le four rotatif a besoin d'un peu de temps pour se stabiliser.

7.6.2.2.2 Oxydation secondaire (oxydation finale)

Les oxydes bruts produits dans l'étape de pré-oxydation contiennent un certain pourcentage de plomb métallique. Ces résidus de plomb doivent être encore oxydés pour obtenir les produits souhaités. L'étape d'oxydation secondaire peut être menée dans divers récipients réactionnels (par exemple, des fours discontinus, des fours tubulaires chauffés, des fours rotatifs chauffés). Chacun des procédés précédemment mentionnés diffèrents en termes de profil de température - temps de présence perçu par l'oxyde brut et présente différents avantages en termes de coûts de production, de cycle et de qualité produit.

Comme mentionné ci-dessus, les résidus de plomb contenu dans les oxydes bruts doivent être encore oxydés pour obtenir la litharge ou, dans le cas du plomb rouge, le monoxyde de plomb lui-même doit être encore oxydé. L'oxyde de batterie, qui est un matériau partiellement oxydé, n'a pas besoin d'une oxydation supplémentaire. Pour la production de la litharge, l'étape d'oxydation secondaire, qui est également appelée calcination, est menée à une température minimale de 580 °C, bien que des températures dépassant 600 °C soient classiques. Le procédé d'oxydation nécessaire pour former le plomb rouge est généralement mené à une température comprise entre 480 °C et 490 °C, quand l'unité fonctionne à une pression partielle en oxygène accrue, et à environ 550 °C quand le procédé est mené à pression atmosphérique. L'oxydation secondaire des deux produits peut avoir lieu dans différentes unités, dont plusieurs sont décrites ci-dessous.

Four à sole/discontinu
Dans le cas des fours discontinus, la technique appliquée la plus commune est le chauffage indirect par-dessous, et parfois avec des ventilateurs spéciaux pour la circulation des gaz chauds. L'oxyde peut être lentement agité par un arbre central équipé de bras racleurs ; pour les fours à litharge, un raclage manuel (avec de grandes perches) peut également être utilisé. L'oxyde brut reste dans le four jusqu'à ce que le plomb métallique soit complètement oxydé. De cette manière, l'oxyde brut est traité en discontinu. Le processus prend entre 90 et 120 minutes pour la litharge, tandis que pour le plomb rouge le temps de traitement peut être de 8 à 36 heures en fonction de la qualité de l'oxyde brut, de la teneur en plomb libre et du degré requis d'oxydation dans le plomb rouge final. La figure 7.16 représente le schéma de procédé de l'oxydation secondaire dans un four discontinu.

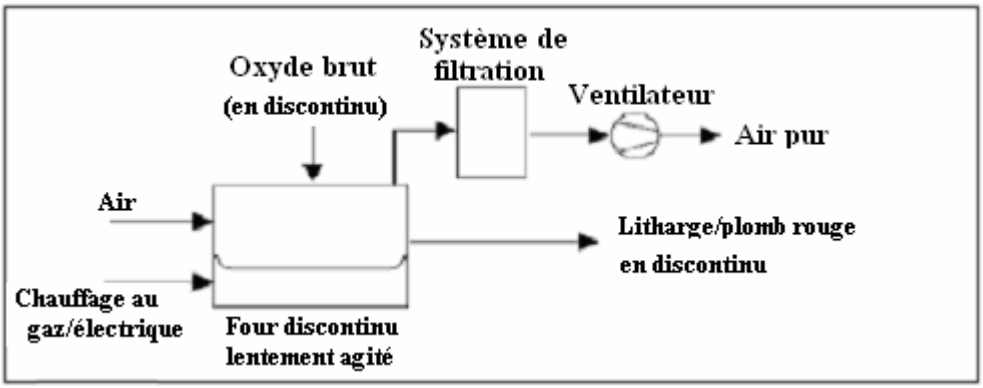


Figure 7.16 : oxydation secondaire dans un four discontinu
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Four tubulaire chauffé

Le principe d'un transporteur à vis indirectement chauffé pour la calcination est assez simple et très efficace. Dans un tube chauffé, le matériau est continuellement transporté par des pales en mouvement. Les fours de grande capacité pour la litharge et le plomb rouge sont composés d'un certain nombre de ces tubes chauffés connectés en série/parallèle. Le mode continu de fonctionnement nécessite un oxyde brut d'alimentation de qualité constante pour assurer une oxydation complète. Le plomb rouge nécessite un temps de traitement environ 10 à 20 fois plus long que celui nécessaire pour la litharge (en fonction de la qualité de l'oxyde brut et du degré final d'oxydation requis). L'oxydation secondaire dans un transporteur tubulaire à vis est représentée schématiquement sur la figure 7.17.

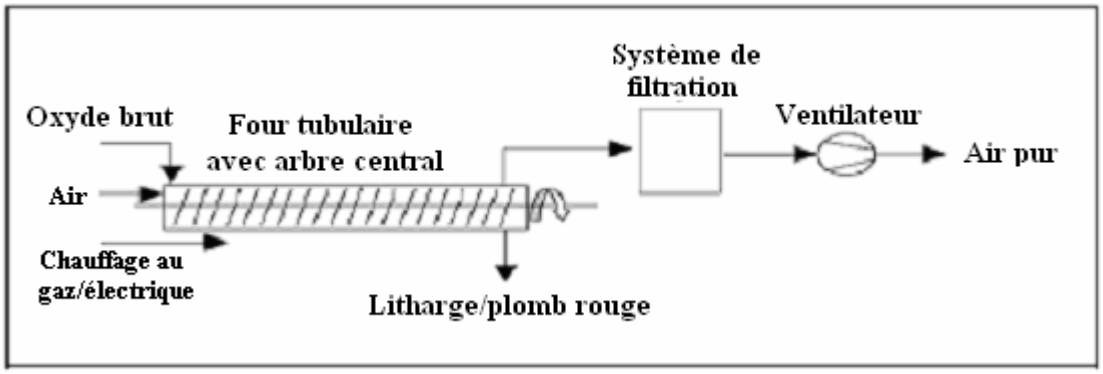


Figure 7.17 : oxydation secondaire dans un four tubulaire
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Four rotatif chauffé

Le four rotatif pour l'oxydation secondaire fonctionne très bien sur le même principe que celui de la pré-oxydation. L'oxyde brut est continuellement introduit dans le tambour principal. L'oxyde se déplace progressivement le long du tambour qui est dans le même temps mis en rotation et chauffé de l'extérieur. Le temps de traitement est contrôlé par le nombre de rotations par minute, le niveau de remplissage et le flux d'oxyde à travers l'unité.

La figure 7.18 représente un schéma de l'oxydation secondaire dans un four rotatif.

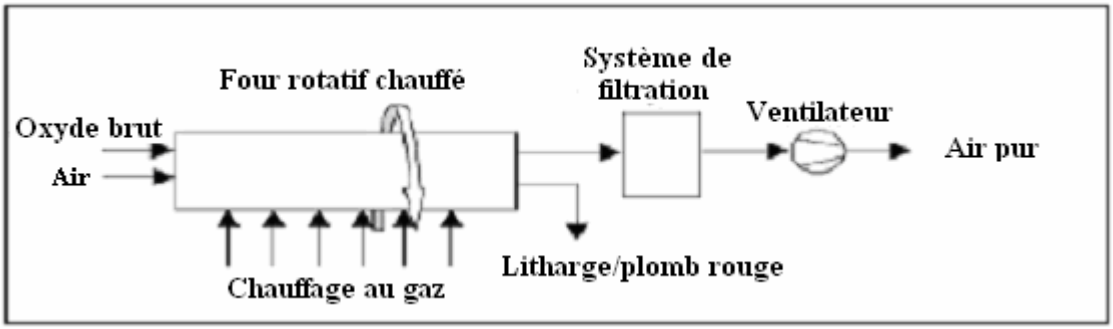


Figure 7.18 : oxydation secondaire dans un four rotatif
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

7.6.2.2.3 Broyage/classification

Après le procédé d'oxydation, certains procédés de finition supplémentaires sont nécessaires, comme un broyage et une classification pour éliminer les agglomérats formés lors de l'oxydation secondaire. Du fait du traitement secondaire, du plomb libre et de la température, un certain degré d'agglomération est à attendre. Divers procédés de broyage/concassage classique sont utilisés - une caractéristique commune est qu'ils fonctionnent sous aspiration pour minimiser les éventuelles émissions. Les agglomérats gros et durs peuvent également être séparés et recyclés dans le procédé. Ces étapes de broyage et de classification sont normalement combinées à des unités de filtration de grande surface et comprennent souvent un nettoyage automatique. La litharge est très souvent demandée sous forme de poudre pour permettre une bonne réactivité dans les transformations chimiques ultérieures (par exemple, la production de stabilisateur). Pour le plomb rouge, un broyage est habituellement nécessaire pour atteindre une certaine densité du produit. Le broyage/concassage et la classification pneumatique sont des procédés classiques. Dans certains cas, les deux procédés sont appliqués, comme suit.

Broyage

Le procédé le plus simple est un procédé de broyage en une étape. Cependant, le broyage de la litharge peut former des dépôts à l'intérieur du logement du broyeur. Les agglomérats gros et durs sont recyclés dans le procédé de calcination. Par ailleurs, le plomb rouge est facilement broyé et peu ou pas de dépôt se forme dans le broyeur ou les canalisations. Les broyeurs à broches et les turbo-broyeurs s'avèrent être les mieux appropriés pour la litharge et le plomb rouge. Il fonctionne avec un écoulement d'air de volume relativement élevé sous aspiration, le produit étant mis dans un silo de stockage et l'air vecteur passant à travers un système de filtration.

Classification pneumatique

Dans certains cas, des séparateurs pneumatiques sont utilisés. Le matériau dispersé dans l'air vecteur est toujours soumis à des contraintes relativement élevées pouvant aider à rompre les agglomérats peu solides. Le matériau plus léger/sous forme de poudre est porté par l'air dans un système de filtration. Les agglomérats plus durs se déposent et sont éliminés. L'utilisation de broyeur à broches, de turbo-broyeurs et de séparateurs pneumatiques nécessite un dépoussiérage efficace de l'air usé. Ceci peut être réalisé en utilisant un système à double filtration, normalement se présentant sous la forme d'unités à filtre à sac de tissu de grande surface, équipées d'un nettoyage automatique.

7.6.2.2.4 Agglomération

Il existe un certain nombre de techniques pour produire un oxyde de plomb sous forme de granulés. Ceci se trouve plus traditionnellement dans la production de la litharge, mais peut également être utilisé pour le plomb rouge. La technique d'agglomération peut être : une sélection des agglomérats produits dans le procédé d'oxydation ; un compactage mécanique ; l'utilisation d'additifs, tels que du silicate de sodium ; des fours d'agglomération spécialisés où l'oxyde de plomb est liquéfié, puis pulvérisé pour produire un granulé « coulé » ; le frittage dans une chambre rotative à chauffage directe. Pour tous ces procédés, les granulés doivent être tamisés pour sélectionner la fraction demandée par le client. Les particules de plus grande taille et de plus petite taille peuvent être recyclées dans le procédé.

Il est présenté dans ce qui suit les procédés d'agglomération traditionnellement utilisés pour la fabrication de granulés à partir de la poudre d'oxyde de plomb (principalement pour la litharge, en moindre quantité de plomb rouge) :

- les agglomérats sont produits naturellement par l'oxydation secondaire. L'élimination sélective de ces agglomérats donne un produit sous forme de granulés. Ce procédé est seulement utilisé pour la litharge
- la litharge peut être transférée dans une installation de compactage mécanique où le produit poudreux humide est pressé des rouleaux. Le matériau compacté est cassé et la fraction ayant la taille demandée est séparée

• la litharge peut être humidifiée et introduite dans un tambour à chauffage direct tournant lentement. Ceci provoque l'agglomération de l'oxyde et forme des particules dures pouvant être sélectionnées par tamisage
• des additifs, tels que du silicate de potassium/silice, peuvent également être ajoutés à l'oxyde de plomb et passés par un tambour/table en rotation avec chauffage pour former un produit sous forme de granulés
• pour le verre technique, une particule coulée de litharge est préférée du fait de sa dureté relative. Ce type de granulés nécessite un four de grande capacité (directement) chauffé aux gaz. L'oxyde brut/la litharge est introduit(e) dans une chambre à fusion où la température est augmentée jusqu'à une température supérieure à 900 °C. La litharge fond et sort de la chambre, où elle est frappée par un jet d'air ou une plaque rotative en acier. Ces deux traitements aboutissent à la formation de petites particules à partir de la litharge liquide, lesquelles tombent puis refroidissent dans une grande chambre.

Pour les produits sous forme de granulés, les considérations principales pour l'utilisateur final sont la facilité de manipulation, les propriétés d'écoulement et de mélange, la dureté et la formation de poussières, ainsi que le coût relatif. Il doit être indiqué que pour toutes les étapes de production décrites, la technologie actuelle utilisée dans une situation donnée dépend, dans une large mesure, de divers facteurs techniques et commerciaux (par exemple, disponibilité et coût de l'énergie, volumes et qualités de la production, variabilité de la charge production tout au long de l'année, etc.).

7.6.2.2.5 Emballage

Les produits finis des procédés d'oxydation sont pratiquement tous exclusivement stockés en silo ou en trémies alimentés par l'intermédiaire de systèmes de transport pneumatique ou mécanique fermés . Les systèmes de stockage et de transport sont connectés à des installations de filtration pour s'assurer qu'ils sont maintenus sous aspiration et ainsi minimiser d'éventuelles émissions de poussières. Les produits finaux peuvent être emballés et transportés en voiture-silos, dans de gros sacs en tissu, des sacs en matière plastique, des conteneurs en acier, des sacs en papier ou des fûts en acier. L'emballage des oxydes de plomb doit être certifié conforme pour le transport des produits dangereux.

Les points de distribution et les machines de remplissage et d'emballage sont équipés de systèmes à extraction d'air afin de minimiser les émissions fugaces de poussières - se référer également à la Section 7.6.2.3 ci-dessous. Les matériaux d'emballage contaminés par les composés du plomb sont mis au rebut dans des systèmes fermés - se référer à la section 7.6.3.1.3 ci-dessous [85, BEPRIP, 2004-2005].

7.6.2.3 Système de gestion pour réduire les émissions diffuses et l'exposition au plomb

Les fabricants d'oxyde de plomb doivent éviter ou minimiser les émissions de plomb pour réduire l'impact du plomb sur l'environnement et pour protéger l'état de santé de leurs employés. En particulier, les mesures appliquées pour réduire les émissions fugaces dans la production de l'oxyde de plomb sont d'une importance cruciale. Comme mentionné ci-dessus dans la Section 7.6.2.2.5, des systèmes d'extraction d'air sont utilisés pour minimiser les émissions fugaces de poussières. Des circuits fermés maintenus sous pression négative pour toutes les opérations de procédé, à partir du fondeur de plomb jusqu'à la manipulation, l'emballage et le stockage du produit, empêchent ou réduisent les émissions diffuses et sont en particulier efficaces en combinaison avec les systèmes de gestion pour réduire l'exposition au plomb. Hormis les mesures appliquées pour la réduction des émissions diffuses, des systèmes de contrôle supplémentaire sont introduits pour minimiser l'inhalation de poussières de plomb. Les mesures supplémentaires pour protéger l'état de santé des employés se résument comme suit [96, CEFIC-ELOA, 2004] :

• nettoyage régulier du poste de travail pour éviter l'accumulation de poussières

• surveiller les concentrations en plomb dans l'air et respecter les limites. Le taux maximum de plomb dans l'air permis au niveau du poste de travail est de 0,15 mg/m^3 dans l'UE. Certains Etats membres ont des normes plus strictes (par exemple, 0,1 mg/m^3)
• utilisation d'un équipement de protection personnelle appropriée, en particulier une protection respiratoire.
• dépistage périodique des employés pour l'état de santé générale et l'exposition plomb. Il existe des niveaux réglementaires d'exposition au-dessus desquels l'employeur doit agir pour réduire l'exposition des individus et au-dessus desquelles les individus doivent être retirés de la zone où ils seront exposées au plomb
• pratiques d'hygiène efficaces pour réduire l'exposition au plomb du personnel. Ceci comprend la mise à disposition de zones propres pour manger et boire, la mise à disposition de vêtements à porter sur le site et à enlever au moment du départ, une interdiction de fumer sur le site, le lavage des mains avant de manger.

7.6.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

7.6.3.1 Emissions issues de la production des oxydes de plomb

Les émissions issues de la production des oxydes de plomb sont résumées sur la figure 7.19.

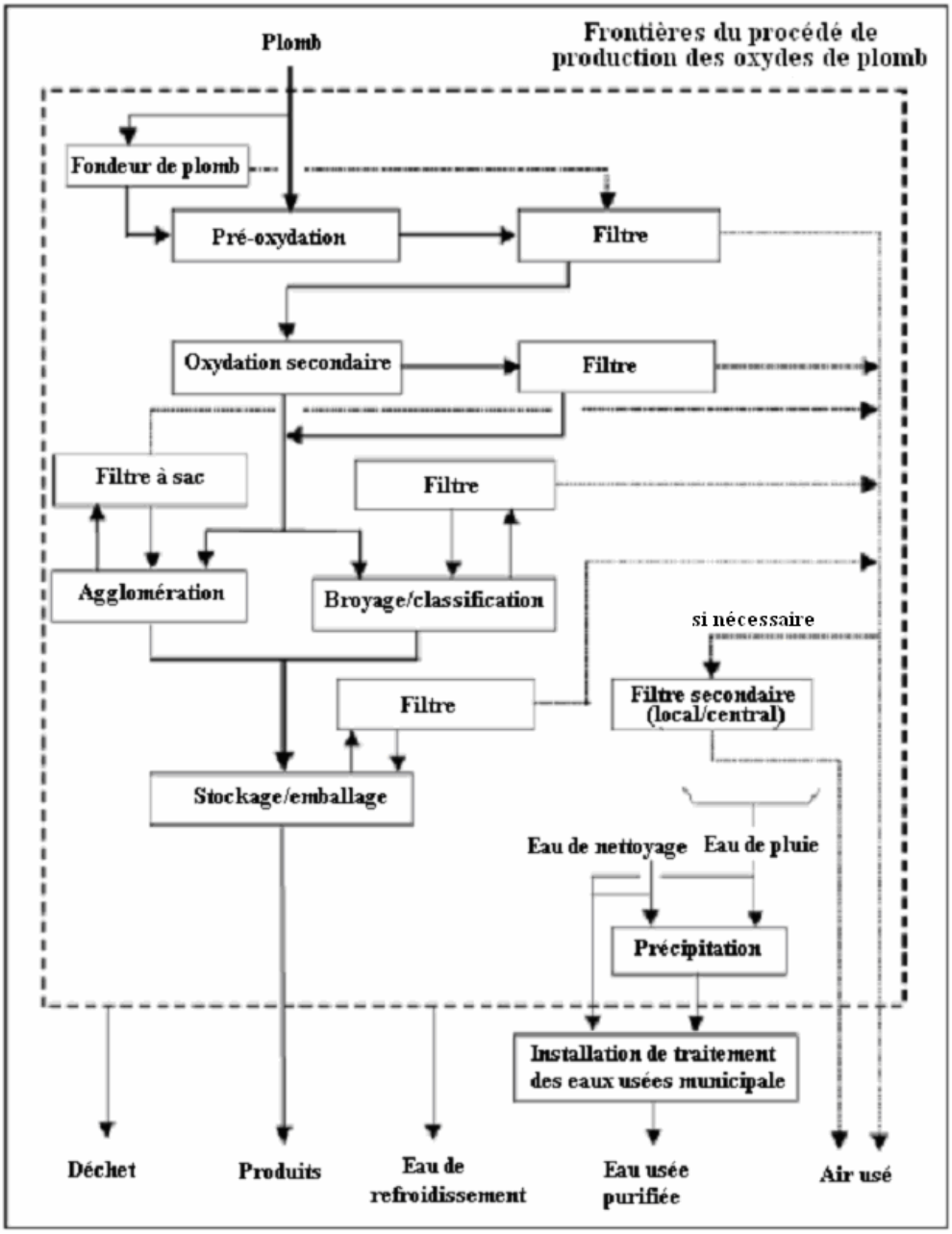


Figure 7.19 : émissions issues de la production des oxydes de plomb [96, CEFIC-ELOA, 2004]

7.6.3.1.1 Emissions dans l'air

Du fait des effets de la production des composés à base de plomb sur l'environnement et la santé, le procédé total de production d'oxyde de plomb est un circuit en grande partie fermée maintenue sous pression négative. Les oxydes bruts, les produits totalement oxydés et les produits finis sont traditionnellement transportés par l'intermédiaire de transporteurs pneumatiques, des distributeurs à vis et des élévateurs à godets. Des unités modernes de séparation par filtration permettant de séparer la poudre/produit du flux d'air porteur sont traditionnellement utilisées. En général, le système de filtration est constitué d'un filtre à produit principal et peut être suivi par un filtre de sécurité secondaire. Le second filtre peut être une unité individuelle directement connectée au filtre à produit ou un gros filtre de sécurité central.

Le filtre à produit principal est habituellement une installation de filtres à sac en tissu. Un matériau classique pour sac de filtre utilisé dans la production des oxydes de plomb est un feutre aiguilleté en polyester. Ce type de matériau pour filtre peut être utilisé à des températures allant jusqu'à 140 °C.

Les unités de filtration sont habituellement équipées d'un dispositif de contrôle de la température de l'air de sortie et d'alarmes pour protéger les sacs filtrants, ainsi que d'une mesure continue de la chute de pression différentielle. Le principe du système de filtration en tissu utilisé dans l'industrie des oxydes de plomb est présenté sur la figure 7.20 [96, CEFIC-ELOA, 2004], voir également le BREF sur les Systèmes de Gestion/Traitement des Eaux Usées et des Déchets Gazeux dans le Secteur de la Chimie (CWW).

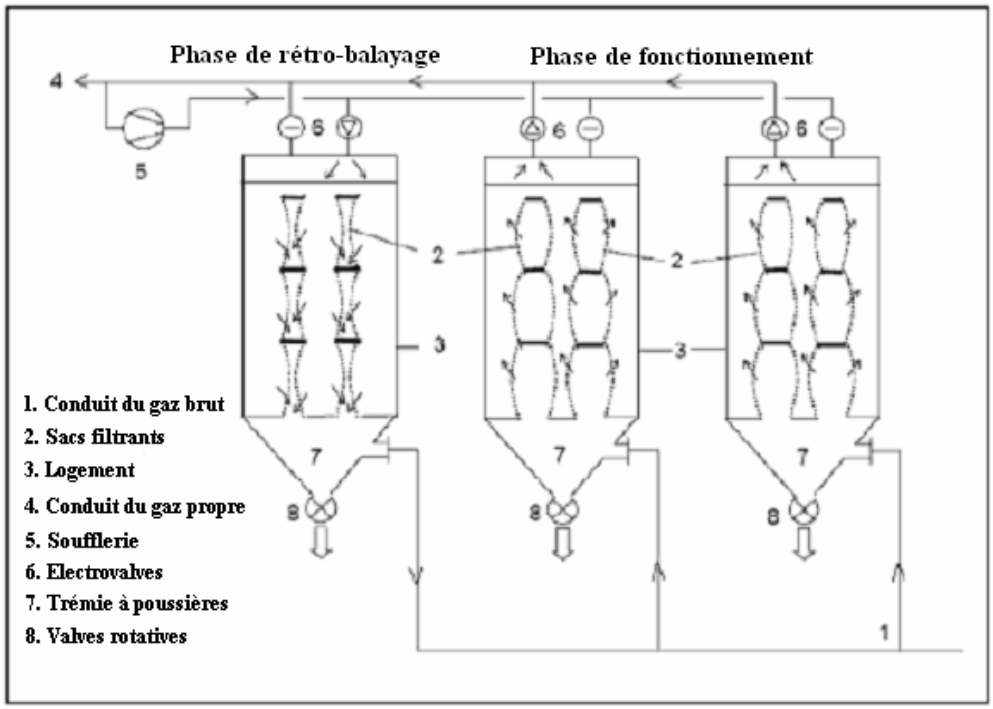


Figure 7.20 : exemple de systèmes à filtres en tissu utilisé dans l'industrie des oxydes de plomb
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Si cela est nécessaire, les filtres secondaires sont habituellement des unités de type cassette (voir la figure 7.21). Elles sont également équipées d'une mesure de chute de pression différentielle. Dans un tel cas, la pression différentielle est davantage susceptible de permettre la détection d'une augmentation soudaine de pression provoquée par l'entraînement des oxydes à partir d'un sac percé dans le filtre à produit principal. Le filtre secondaire permet de s'assurer qu'il n'y a pas de libération d'oxyde dans l'environnement.

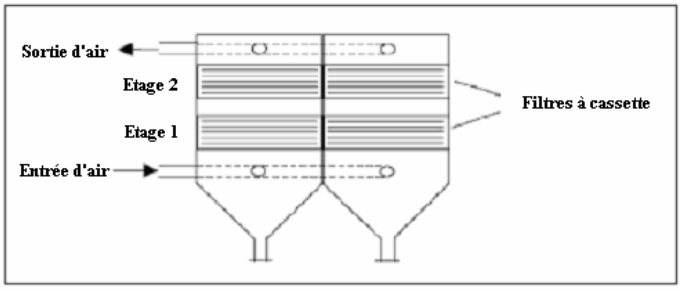


Figure 7.21 : principe d'un système de filtration à cassettes
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

En fonction de la combinaison des systèmes de filtration, la purification de l'air rejeté par la production de l'oxyde de plomb permet d'atteindre des valeurs comprises entre 0,7 et 6 g de Pb émis dans l'air par tonne de Pb produit ou utilisé.

7.6.3.1.2 Emission dans l'eau

L'eau est seulement utilisée pour le refroidissement indirect des fours ou pour une injection directe dans le procédé. La production d'oxyde de plomb est un procédé par voie sèche, de sorte qu'aucune eau de procédé n'est émise. Cependant, les producteurs d'oxyde de plomb doivent prendre en considération les flux partiels suivant :

- l'eau de pluie
- l'eau issue des opérations de nettoyage
- l'eau de refroidissement

Contrairement à l'eau de refroidissement, l'eau de pluie et l'eau provenant des opérations de nettoyage doivent normalement être purifiées pour réduire la concentration en Pb. Dans la plupart des cas, l'eau usée est traitée par des moyens physico-chimiques. A l'aide d'additifs dans l'eau, par exemple des polymères organiques, la teneur en plomb est réduite par précipitation à des valeurs inférieures à la limite légale de 0,5 mg de Pb/l. Le facteur d'émission varie de 0,07 à 0,18 g de plomb émis dans l'eau par tonne de Pb produit ou utilisé. Selon les spécifications légales locales, d'autres entreprises déversent leurs courants partiellement contaminés dans les installations municipales de traitement des eaux usées.

7.6.3.1.3 Déchets solides

Les résidus solides principaux issus de la production des oxydes de plomb sont en principe similaires à ceux rencontrés dans d'autres activités industrielles [96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005]. La méthode de traitement sélectionnée pour traiter les déchets solides issus de la production des oxydes de plomb dépend principalement du degré de contamination avec les composés du plomb (résidus issus de la production, matériaux d'emballage des oxydes de plomb) et des substances dangereuses (par exemple, le briquetage).

Le taux de recyclage des déchets dépend de la teneur en plomb et du coût. En fonction du type de déchets, les types suivants de traitement des déchets sont exécutés (voir tableau 7.42 ci-dessous) :

Recyclage	Par exemple, les résidus à haute teneur en Pb dans le fondeur
Incinération	Par exemple, le matériau d'emballage contaminé par le Pb (mis en dépôt dans des systèmes fermés)
Mise en décharge	Par exemple, le briquetage (les déchets inorganiques contenant du Pb et d'autres substances dangereuses)

Tableau 7.42 : méthodes principales de traitement des déchets solides dans l'industrie des oxydes de plomb
[96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005]

La quantité de déchets devant être incinérés, mis en décharge ou recyclés hors des frontières du procédé varie de manière importante d'année en année, en fonction du type de déchets, par exemple le briquetage. La plupart des installations de production d'oxyde de plomb possèdent des

facteurs d'émission spécifiques pour les déchets solides inorganiques compris en 2 et 6 kg de b/t de Pb produit ou utilisé.

7.6.3.2 Consommation d'énergie et émissions de CO_2 associées

Dans la plupart des installations de production, du gaz est utilisé pour chauffer les fours, tandis que l'énergie électrique est nécessaire pour la ventilation et la machinerie rotative. Par conséquent, la consommation d'énergie d'une installation de production d'oxyde de plomb inclut à la fois une demande pour du gaz et de l'électricité. La demande spécifique en énergie (kWh) par tonne de plomb est indiquée dans le tableau 7.43 ci-dessous :

Consommation d'énergie par tonne de Pb		
Gaz	min	190 kWh
	max	640 kWh
Electricité	min	160 kWh
	max	250 kWh
Energie totale	min	350 kWh
	max	890 kWh

Tableau 7.43 : consommation d'énergie par tonne de plomb d'une installation de production typique d'oxyde de plomb

La plage entre les valeurs minimales et maximales dépend principalement de la capacité de production de l'installation, du volume de production effectif et des différentes technologies utilisées. En fonction de la consommation en gaz d'une installation de production typique d'oxyde de plomb, les émissions de CO_2 calculées par tonne de produit sont indiquées dans le tableau 7.44.

Emissions de CO_2	min	38 kg
	max	126 kg

Tableau 7.44 : émissions de CO_2 par tonne de plomb
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Dans plusieurs cas, des fours électriques sont utilisés pour la production des oxydes de plomb. La demande en énergie électrique pour l'installation entière (fours, ventilation, machinerie) se situe dans la plage de 390 à 420 kWh par tonne de plomb. Ces unités n'émettent pas de CO_2 (à comparer avec la consommation d'énergie indiquée dans le tableau 7.43 ci-dessus).

7.6.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4

7.6.4.1 Nettoyage des gaz rejetés par la production des oxydes de plomb

Description
Le procédé de production total d'oxydes de plomb, comprenant le fondeur de plomb, la pré-oxydation, l'oxydation secondaire, l'agglomération, le broyage/classification et le stockage/emballage est un circuit en grande partie fermée maintenu sous pression négative (voir figure 7.19 ci-dessus). Les oxydes bruts, les produits totalement oxydés et les produits finis sont transportés par l'intermédiaire de transporteurs pneumatiques, de distributeurs à vis et d'élévateurs à godets. Des unités modernes de séparation par filtre pour séparer la poudre/produit du flux d'air porteur sont traditionnellement utilisées.
Le système de filtration est composé d'un filtre à produit principal et peut être suivi d'un filtre de sécurité secondaire. Le second filtre peut être une unité individuelle directement connectée au filtre à produit ou un gros filtre de sécurité central. Le filtre à produit principal est habituellement une installation de filtres à sac en tissu. Un matériau classique pour sac de filtre utilisé dans la production des oxydes de plomb est un feutre aiguilleté en polyester. Ce type de matériau pour filtre peut être utilisé à des températures allant jusqu'à 140 °C. Le principe du système à filtres en tissu utilisé dans l'industrie de l'oxyde de plomb est présenté sur la figure 7.20. Si cela est nécessaire, les filtres secondaires sont habituellement des unités les types de cassettes (voir figure

7.21). Le filtre secondaire permet de s'assurer qu'il n'y a pas de libérations d'oxyde de plomb dans l'environnement (se référer à la Section 7.6.3.1.1 ci-dessus).

Bénéfices obtenus pour l'environnement
L'utilisation du filtre principal et du filtre secondaire dans le procédé de production globale d'oxyde de plomb permet le nettoyage de l'air rejeté et la minimisation des émissions de plomb dans l'atmosphère.

Interactions entre les milieux
Aucun effet secondaire ou désavantage provoqué par la mise en oeuvre de cette technique n'a été rapporté.

Données opérationnelles
Avec les systèmes de filtration mentionnés ci-dessus, et en fonction de la configuration des filtres utilisés, la purification de l'air rejeté par la production des oxydes de plomb permet d'atteindre des valeurs situées entre 0,7 et 6 g de Pb émis dans l'air par tonne de Pb produit ou utilisé.

Il a été rapporté qu'avec l'utilisation combinée d'un filtre à sac et d'un filtre à cassettes secondaire, des valeurs d'émission de poussières très basses d'environ 0,05 mg/Nm^3 sont atteintes dans l'installation de production d'oxydes de plomb basée en Autriche.

Cependant, d'après l'expérience actuelle de l'industrie des oxydes de plomb, quand un aménagement composé d'un filtre principal en tissu/toile suivi d'un filtre à cassettes secondaire ou d'un filtre central secondaire est utilisé, des émissions inférieures à 0,2 mg/Nm^3 peuvent généralement être atteintes.

Des valeurs d'émissions inférieures à 0,1 mg/Nm^3 sont difficiles à mesurer et des valeurs de 0,05 mg/Nm^3 impliquent un taux de remplacement des filtres non économique et peuvent nécessiter une diminution du niveau de production. De plus, les fournisseurs de filtres ne garantiront pas des émissions inférieures à 0,15 mg/Nm^3 pour les installations de production basées sur la technologie actuelle

Applicabilité
Cette technique est applicable aux installations produisant des oxydes de plomb.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement et la minimisation du contact des employés avec le plomb.

Exemple d'installations de production
L'installation de production d'oxydes de plomb en Autriche.

Littérature de référence
[96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005].
Se référer également au BREF sur les Systèmes de Gestion/Traitement des Eaux Usées et des Déchets Gazeux dans le Secteur de la Chimie (CWW).

7.6.4.2 Nettoyage des eaux usées

Description
L'eau de pluie et l'eau issue des opérations de nettoyage doivent être purifiées pour réduire la concentration en Pb. Dans la plupart des cas, l'eau usée est traitée par des moyens physico-chimiques. A l'aide d'additifs dans l'eau, par exemple des polymères organiques, la teneur en plomb est réduite par précipitation à des valeurs inférieures à la limite légale de 0,5 mg de Pb/l. Selon les spécifications légales locales, d'autres entreprises déversent leurs courants partiellement

contaminés dans les installations municipales de traitement des eaux usées (voir figure 7.19 ci-dessus).

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La minimisation des émissions de composés à base de plomb dans le milieu aquatique.

Interactions entre les milieux
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Le facteur d'émission varie de 0,07 à 0,18 g de Pb émis dans l'eau par tonne de Pb produit ou utilisé. Pas d'autre donnée soumise

Applicabilité
Cette technique est applicable aux installations produisant des oxydes de plomb.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
Aucune information soumise.

Littérature de référence
[96, CEFIC-ELOA, 2004].

7.6.4.3 Recyclage des résidus à haute teneur en plomb dans le fondeur de plomb

Description
Les résidus principaux issus de la production des oxydes de plomb et les méthodes appliquées pour le traitement des déchets solides sont décrits dans la Section 7.6.3.1.3 ci-dessus. Puisque la génération de déchets solides contenant des composés à base de plomb ne peut pas être évitée lors de la fabrication industrielle des oxydes de plomb, le plus important du point de vue de la protection de l'environnement est le recyclage des résidus à haute teneur en Pb dans le fondeur de plomb (se référer à la figure 7.13 ci-dessus).

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La réduction du déversement des déchets solides contenant des composés à base de plomb.

Interactions entre les milieux
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
La plupart des installations de production d'oxydes de plomb possèdent des facteurs d'émissions spécifiques pour les déchets solides inorganiques compris entre 2 et 6 kg/t de Pb produit ou utilisé.

Applicabilité
Cette technique est applicable aux installations produisant des oxydes de plomb.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
Aucune information soumise.

Littérature de référence
[96, CEFIC-ELOA, 2004].

7.6.4.4 Systèmes disponibles pour l'utilisation de l'énergie dans la production des oxydes de plomb

Description
Dans la plupart des installations produisant des oxydes de plomb, du gaz est utilisé pour chauffer les fours, tandis que l'énergie électrique est nécessaire pour la ventilation et la machinerie rotative. La consommation d'énergie d'une installation de production d'oxydes de plomb comprend à la fois une demande pour du gaz et de l'électricité. La demande spécifique en énergie (kWh) par tonne de plomb est indiquée dans le tableau 7.43 ci-dessus. En fonction de la consommation en gaz d'une installation typique produisant des oxydes de plomb, les émissions de CO_2 calculées par tonne de produit sont indiquées dans le tableau 7.44 ci-dessus.

Dans plusieurs cas, des fours électriques sont utilisés pour la production des oxydes de plomb. La demande en énergie électrique pour l'installation entière (fours, ventilation, machinerie) est ensuite bien inférieure. Ces unités n'émettent pas de CO_2 au niveau du site de production des oxydes de plomb.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Les systèmes à rendement énergétique élevé, utilisés en particulier dans les fours à plomb, permettent de réduire l'impact de la fabrication des oxydes de plomb sur l'environnement

Interactions entre les milieux
Plus on utilisera d'énergie primaire pour la production des oxydes de plomb, plus les niveaux d'émissions de CO_2 dans l'atmosphère seront élevés.

Afin de comparer en détail les deux options opérationnelles mentionnées ci-dessus, une analyse de la demande pour des combustibles primaires (gaz naturel utilisé directement pour le four à plomb par rapport au charbon pour produire l'électricité hors de l'installation de production du PbO, qui est ensuite utilisée pour le four à plomb) doit être réalisée, en prenant également en considération les émissions associées de CO_2, SO_X et NO_X dans l'atmosphère.

Données opérationnelles
En fonction de la capacité de l'installation de production et de la technologie utilisée, quand du gaz naturel est utilisé pour le four à plomb, la consommation totale en énergie (gaz et électricité) dans la fabrication des oxydes de plomb varie entre 350 et 890 kWh par tonne de plomb produit. Par ailleurs, quand un four électrique est utilisé, la consommation totale en énergie (électricité) pour la fabrication des oxydes de plomb varie entre 390 et 420 kWh par tonne de plomb produit.

Applicabilité
Cette technique est applicable aux installations produisant des oxydes de plomb basées sur des fours chauffés à la fois par le gaz naturel et l'énergie électrique.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
Le rendement énergétique élevé dans ce procédé, ce qui diminue les coûts de fabrication des oxydes de plomb et réduit l'impact de la production des oxydes de plomb sur l'environnement.

Exemple d'installations de production
Aucune information soumise

Littérature de référence
[96, CEFIC-ELOA, 2004].

7.6.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication des oxydes de plomb

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.1.5.

Comme précédemment décrit dans la présente section, les conclusions concernant les MTD tirées ici concernent la production des oxydes de plomb, plus précisément le plomb rouge (Pb_3O_4) et ma litharge (PbO), mais ne concerne pas la production de l'oxyde de batterie (Pb/PbO). Étant donné les différents procédés et les différents fonctionnements d'unités appliqués dans la production des oxydes de plomb, les conclusions se focalisent principalement sur ces techniques, pour lesquelles il était possible de justifier le fait qu'elles répondent au objectifs environnementaux et aux cibles de performance associées aux MTD, comme suit :

Pour la production des oxydes de plomb, les MTD consistent à :

1. Réduire les émissions de poussières à des valeurs comprises entre < 0,1 et 0,2 mg/Nm^3 en utilisant un filtre à produit principal suivi d'un filtre de sécurité (voir les Sections 7.6.3.1.1 et 7.6.4.1).

2. Réduire la teneur en Pb dans les eaux usées à des valeurs comprises entre 0,07 et 0,18 g de Pb par tonne de Pb produit en purifiant les eaux de pluie contaminée et l'eau issue des opérations de nettoyage par un traitement physico-chimique à l'aide d'additifs dans l'eau permettant la précipitation et la séparation des composés à base de plomb des eaux usées (voir les Section 7.6.3.1.2 et 7.6.4.2).

3. Recycler les résidus à teneur élevée en Pb dans le fondeur de plomb pour réduire les déchets solides contenant des composés à base de plomb à 2 à 6 kg de Pb par tonne de Pb produit (voir les sections 7.6.3.1.3 et 7.6.4.3).

4. En fonction de la technologie utilisée pour la fabrication des oxydes de plomb et de la capacité de l'installation de production, utiliser des systèmes à rendement énergétique élevé dans les fours à plomb pour maintenir la consommation globale d'énergie dans la plage de 350 à 890 kWh par tonne de plomb produit quand des fours chauffés au gaz naturel sont utilisés et de 390 et 420 kWh par tonne de plomb produit quand des fours électriques sont utilisés (voir les Sections 7.6.3.2 et 7.6.4.4).

7.7 Composés du magnésium

7.7.1 Informations générales

7.7.1.1 Introduction

Le magnésium est le huitième élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une teneur de 2,1 % et le troisième élément le plus abondant dans l'eau de mer, qui est une source inépuisable de matières premières en relation avec le magnésium. Outre l'eau de mer, d'autres sources principales de Mg se trouvent dans la dolomite, dans la roche de magnésite, dans les saumures et dans les gisements de sels. On n'a jamais trouvé de magnésium sous forme élémentaire, et on le rencontre habituellement sous la forme du chlorure, de l'oxyde hydraté, du sulfate, du silicate ou du carbonate, en sels soit complexes, soit simples [31, R. N. Shreve, 1945]. Du point de vue industriel, les minéraux de magnésium les plus importants sont le carbonate de magnésium ($MgCO_3$, magnésite), le carbonate de calcium et de magnésium ($CaCO_3$. $MgCO_3$, dolomite), le chlorure de magnésium $MgCl_2$ et son sel double avec le chlorure de potassium (KCl . $MgCl_2$. $6H_2O$, carnallite), le sulfate de magnésium ($MgSO_4$. H_2O, kiesérite) et des silicates de magnésium tels que l'amiante ou l'olivine [48, W. Buchner et al, 1989]. Les composés du magnésium sont très utilisés pour la production de magnésium métallique, de produits réfractaires et de composés isolants, et trouvent des applications dans les industries du caoutchouc, des encres d'imprimerie, des produits pharmaceutiques et des produits de toilette [31, R. N. Shreve, 1945].

Chlorure de magnésium
Produit à partir de l'eau de mer, des lacs salés, des eaux salées souterraines, des saumures résiduelles de l'industrie de la potasse, et de $MgCO_3$ ou MgO. La production de $MgCl_2$ est étroitement liée à la fabrication de magnésium métallique. En 1984, approximativement 1 million de tonnes de chlorure de magnésium a été fabriqué dans le monde occidental, dont plus de 80 % a été utilisé dans la fabrication électrolytique de magnésium. Les principaux consommateurs de métal Mg sont les Etats-Unis, la Russie et l'Allemagne, et les principaux producteurs sont les Etats-Unis, la Russie et la Norvège. Pour les informations sur la production de métal magnésium primaire en Europe, se reporter au document de référence sur les meilleures techniques disponibles (BREF) traitant des industries des métaux non ferreux.

Carbonate de magnésium (magnésite)
C'est le minéral de Mg extrait à ciel ouvert le plus important. Environ 12 millions de tonnes de magnésite brute ont été extraits en 1985, les principaux pays miniers étant la Chine, la Russie, la Corée du Nord, l'Autriche et la Grèce. Seulement de petites quantités de $MgCO_3$ sont produites par synthèse de sels de Mg et CO_2. La magnésite naturelle est presque exclusivement utilisée pour la fabrication de MgO (magnésie), par la transformation par calcination au-dessus de 550°C en produits de type magnésies de différentes qualités, principalement de qualité réfractaire [48, W. Buchner et coll., 1989].

Oxyde de magnésium (MgO, magnésie)
C'est le composé de magnésium industriel le plus important, trouvant ses principales applications dans l'industrie des réfractaires et dans les aciéries. La production mondiale de MgO s'est élevée à approximativement 6,5 millions de tonnes en 1984. Les matières premières pour la production d'oxyde de magnésium sont soit le carbonate de magnésium naturel (magnésite) qui est mentionné ci-dessus, soit du chlorure ou de l'hydroxyde de magnésium provenant de l'eau de mer et des saumures, mais l'importance de cette dernière voie est en diminution parce que les besoins en énergie de cette voie sont trois fois plus élevés que ceux du processus à base de magnésite. On peut également utiliser de la dolomite en produit de départ [48, W. Buchner et coll., 1989]. Se reporter également au BREF traitant des industries de la fabrication du ciment et de la chaux (CL, "Cement and Lime Manufacturing Industries").

Les diverses qualités de magnésie diffèrent par le type et par la température du processus utilisé pour calciner du carbonate ou de l'hydroxyde de magnésium. Ci-dessous figurent les principaux types de MgO [48, W. Buchner et coll., 1989] :

- la magnésie chimiquement plus réactive (caustique), brûlée à 600 – 900°C, utilisée dans la fabrication d'engrais et d'aliments pour animaux, de matériaux de construction (ciment magnésien, panneaux légers pour la construction), de produits chimiques et pharmaceutiques et dans le traitement des eaux
- la magnésie frittée, calcinée à mort, brûlée à 1600 – 2000°C, le produit de type MgO le plus important utilisé pour l'industrie des réfractaires (revêtement intérieur de fours métallurgiques, matières premières pour briques réfractaires) - se reporter au BREF traitant de l'industrie de fabrication de la céramique (CER, "Ceramic Manufacturing Industry")
- la magnésie fondue, que l'on a fait fondre à 2800 – 3000°C dans un four à arc électrique et que l'on utilise pour les creusets à hautes températures et comme matière isolante dans l'industrie du chauffage électrique.

L'oxyde de magnésium trouve la plupart de ses applications dans la production de matériaux réfractaires (BREF traitant de l'industrie de fabrication de la céramique), avec d'autres utilisations en agriculture et dans le bâtiment [6, CEFIC, 2002].

Deux principaux processus de production sont utilisés :

- à partir de chlorure de magnésium, par une réaction d'hydrolyse à haute température. La saumure de chlorure de magnésium peut être obtenue à partir, par exemple, d'eau de mer
- à partir d'hydroxyde de magnésium, par une réaction de déshydratation à haute température. L'hydroxyde de magnésium lui-même peut être obtenu du traitement de l'eau de mer ou de minerais.

Outre la poussière et le gaz de fumées, les émissions atmosphériques peuvent comprendre de l'acide chlorhydrique. Les émissions dans l'eau sont normalement d'importance secondaire. La production de déchets n'est pas prévisible, aussi longtemps que des charges d'alimentation aussi diverses que les minerais ou l'eau de mer pourront être utilisées.

Le reste de cette section traite des composés du magnésium, produits par la voie du processus par voie humide, comprenant : le chlorure de magnésium ($MgCl_2$), l'oxyde de magnésium (MgO) et l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$. Le chlorure de calcium ($CaCl_2$) est inclus, parce qu'il est produit sous la forme d'un sous-produit.

Il y a un rapport avec le BREF traitant des industries de la fabrication du ciment et de la chaux (CL, "Cement and Lime Manufacturing Industries) du fait de l'utilisation de chaux de magnésium et de calcium (chaux dolomitique) en matière première dans la production d'hydroxyde de magnésium et dans la production d'une dolomie calcinée à mort de grande pureté, que l'on utilise pour la fabrication de matières réfractaires (voir également le BREF traitant de l'industrie de fabrication de la céramique (CER, "Ceramic Manufacturing Industry").

Il y a un rapport avec la production de potasse ou de potassium, parce que le chlorure de magnésium peut être produit en grandes quantités à partir des saumures finales de l'industrie de la potasse. Il y a également un rapport avec la fabrication du titane, parce que le chlorure de magnésium est produit sous la forme d'un sous-produit.

7.7.1.2 Informations de base sur les composés du magnésium

Le chlorure de magnésium, $MgCl_2$, est l'un des principaux constituants de l'eau de mer et il apparaît dans la plupart des eaux salées naturelles et des gisements de sels formés par évaporation de l'eau de mer. Le chlorure de magnésium anhydre est principalement utilisé comme matière première dans la production de métal magnésium. Une autre utilisation importante est sous la forme de compléments alimentaires pour les animaux et dans la préparation de ciments à base d'oxychlorure. Le chlorure de magnésium est l'un des composés du magnésium le plus important sur le plan commercial [56, InfoMil, 2004].

L'oxyde de magnésium, MgO, également connu sous le nom de magnésie, apparaît dans la nature le plus communément sous la forme de groupes de cristaux dans le marbre. Les principales formes commerciales de la magnésie sont la magnésie calcinée à mort (DBM, "Dead-burned magnesia"), la magnésie caustique-calcinée (magnésie légèrement brûlée), la magnésie fort cuite ("hard-burned magnesia") et la magnésite calcinée. La magnésie calcinée à mort est très utilisée pour des applications réfractaires sous la forme de brique et de matières réfractaires de forme granulaire de base (se reporter au BREF traitant de l'industrie de fabrication de la céramique (CER, "Ceramic Manufacturing Industry")).

L'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$, apparaît naturellement sous la forme de brucite minérale. La principale utilisation de l'hydroxyde de magnésium se rencontre dans les industries de la pâte à papier et du papier. La principale utilisation captive se rencontre dans la production d'oxyde, de chlorure et de sulfate de magnésium [56, InfoMil, 2004].

Le chlorure de calcium, $CaCl_2$, est un sel cristallin de couleur blanche qui est très soluble dans l'eau. Des solutions contenant de 30 à 45 % en poids de $CaCl_2$ sont utilisées commercialement. Il est extrêmement hygroscopique et libère de grandes quantités de chaleur pendant l'absorption d'eau et lors de la dissolution. Le chlorure de calcium est utilisé pour le dégivrage, dans les champs pétroliers et trouve un grand nombre d'autres applications.

La production mondiale de magnésie calcinée à mort a été de plus de 9 millions de tonnes en l'an 2000, et la production mondiale de magnésie caustique calcinée a été de 1,3 million de tonnes. Quatre matières premières sont utilisées comme source de Mg pour la production d'oxyde de magnésium : la magnésite ($MgCO_3$), la dolomite ($MgCO_3$. $CaCO_3$), l'eau de mer, et les saumures de $MgCl_2$ que l'on exploite par dissolution [56, InfoMil, 2004].

Comme mentionné dans le tableau 7.45, diverses installations de production en Europe produisent de la magnésie (MgO).

Pays	Nombre de producteurs	Matière première*	1 CAPACITÉ (kt de MgO/an)	
			Caustique calcinée	DBM
Autriche	2	M	35	250
France	1	S	30	
Grèce	1	M	120	80
Irlande	1	S		90
Israël	1	S	10	60
Italie	3	M+S/B	30	130
Pays-Bas	1	D+B	5	150
Norvège	1	S	25	
Pologne	1	M		10
Russie	2	M	10	2670
Serbie et Monténégro	1	M	40	200
Slovaquie	2	M		440
Espagne	2	M	155	60
Turquie	4	M	50	310
Ukraine	2	M+S/B	20	200
Royaume-Uni	1	S/B	70	80
Europe en tout	**26**		**600**	**4730**

* Matière première M=magnésite, S = eau de mer, B = saumure, S/B = eau de mer ou saumure, D=dolomite
Nota: dans l'UE-25, le processus par voie humide pour produire de la magnésie calcinée à mort (DBM) n'est actuellement utilisé qu'en Irlande et aux Pays-Bas, alors que les usines de DBM en Italie et aux Royaume-Uni qui étaient basées sur le processus par voie humide sont fermées.

Tableau 7.45 : Installations européennes pour la production de diverses qualités d'oxyde de magnésium [56, InfoMil, 2004]

La production de magnésie calcinée à mort (DBM) et de magnésie caustique calcinée dans le reste du monde, en l'an 2000, figure dans le tableau 7.46.

Pays	Nombre de producteurs	Matière première*	Capacité (kt de MgO/an)	
			Caustique calcinée	DBM
Australie	2	M	50	120
Brésil	2	M	60	275
Chine	12	M	200	2485
Inde	9	M	25	260
Japon	2	S/B	65	265
Corée (N+S)	2	M+S/B		550
Etats-Unis	3	M+S/B	210	265
Reste du monde en tout	**32**		**610**	**4220**
*Matière première M = magnésite, S = eau de mer, B = saumure, S/B = eau de mer ou saumure Nota : En dehors de l'Europe, le processus par voie humide pour produire de la magnésie calcinée à mort n'est utilisé qu'au Japon et aux Etats-Unis.				

Tableau 7.46: Production de magnésie en l'an 2000 dans le reste du monde [56, InfoMil, 2004]

L'usine de magnésie qui se trouve à Veendam, aux Pays-Bas (une usine modèle en ce qui concerne le processus par voie humide qui est appliqué dans l'UE) produit de la magnésie calcinée à mort (DBM) synthétique, de la magnésie caustique calcinée, du chlorure de magnésium, de l'hydroxyde de magnésium et du chlorure de calcium. Les matières premières utilisées sont la saumure de $MgCl_2$ et la dolomite, qui sont très pures.

La capacité de production de l'usine de magnésie néerlandaise en 2002 figure dans le tableau 7.47.

MgO (DBM + caustique)	155
$MgCl_2$ (100 %)	30
$Mg(OH)_2$ (100 %)	3
$CaCl_2$ (x 10^3 m^3/an) (100 %)	31

Tableau 7.47: Capacité de production (kt/an) de l'usine de magnésie néerlandaise en 2002 [56, InfoMil, 2004]

If faut noter, cependant, que pour la capacité totale de magnésie calcinée à mort (DBM) dans l'UE, s'élevant à 1080 kt/an, la voie du processus par voie humide – traitée dans ce document – n'est actuellement appliquée que dans deux Etats Membres (les Pays-Bas : 150 kt/an, et l'Irlande : 90 kt/an), et couvre approximativement 22 % de la capacité totale en DBM de l'UE.

A son tour, la voie du processus par voie sèche pour produire de la magnésie calcinée à mort (DBM) est actuellement utilisée en Autriche, en Grèce, en Pologne, en Slovaquie et en Espagne, et couvre approximativement 78 % de la capacité totale en DBM de l'UE [85, BEPRIP, 2004-2005].

Alors que la voie du processus par voie humide utilisée par l'usine néerlandaise située à Veendam, partant de matières premières pures, c'est-à-dire de saumure de $MgCl_2$ et de dolomite (CaO . MgO) est abordée de façon détaillée dans ce document, la voie du processus par voie sèche pour la production de magnésie calcinée à mort (MgO), partant de magnésite naturelle ($MgCO_3$) extraite, n'est pas traitée dans ce document - se reporter à la révision du document BREF sur le ciment et la chaux (CL, "Cement and Lime").

La raison principale à ceci est que la voie du processus par voie sèche pour obtenir de la magnésie calcinée à mort, qu'applique la majorité des fabricants de l'UE, a ses principaux liens dans le secteur de l'industrie minérale, en dehors des limites du secteur de l'industrie chimique [85, BEPRIP, 2004-2005].

Par conséquent, il faut également souligner que les conclusions de MTD (Meilleures techniques disponibles) sur les composés du magnésium qui ont été tirées dans ce document, sur la base des données et des informations ayant rapport à la voie du processus par voie humide, ne peuvent pas être considérées comme illustratives pour la voie du processus par voie sèche.

7.7.2 Procédés industriels utilisés

Comme indiqué ci-dessus, le procédé par voie humide décrit dans la présente section est celui de l'installation de production d'oxyde de magnésium basée à Veendam au Pays-Bas. Cette installation de production produit de l'oxyde de magnésium calciné à mort en tant que produit final à partir de deux matières premières, la chaux de calcium et de magnésium (dolime) et la saumure de chlorure de magnésium. La dolime est importée, tandis que la compagnie extrait elle-même le chlorure de magnésium.

La figure 7.22 représentent le schéma global des procédés de production appliqués dans l'installation de production d'oxyde de magnésium basé à Veendam aux Pays-Bas. Le schéma est partagé en trois zones : exploitation minière, sections par voie humide et sections par voie sèche.

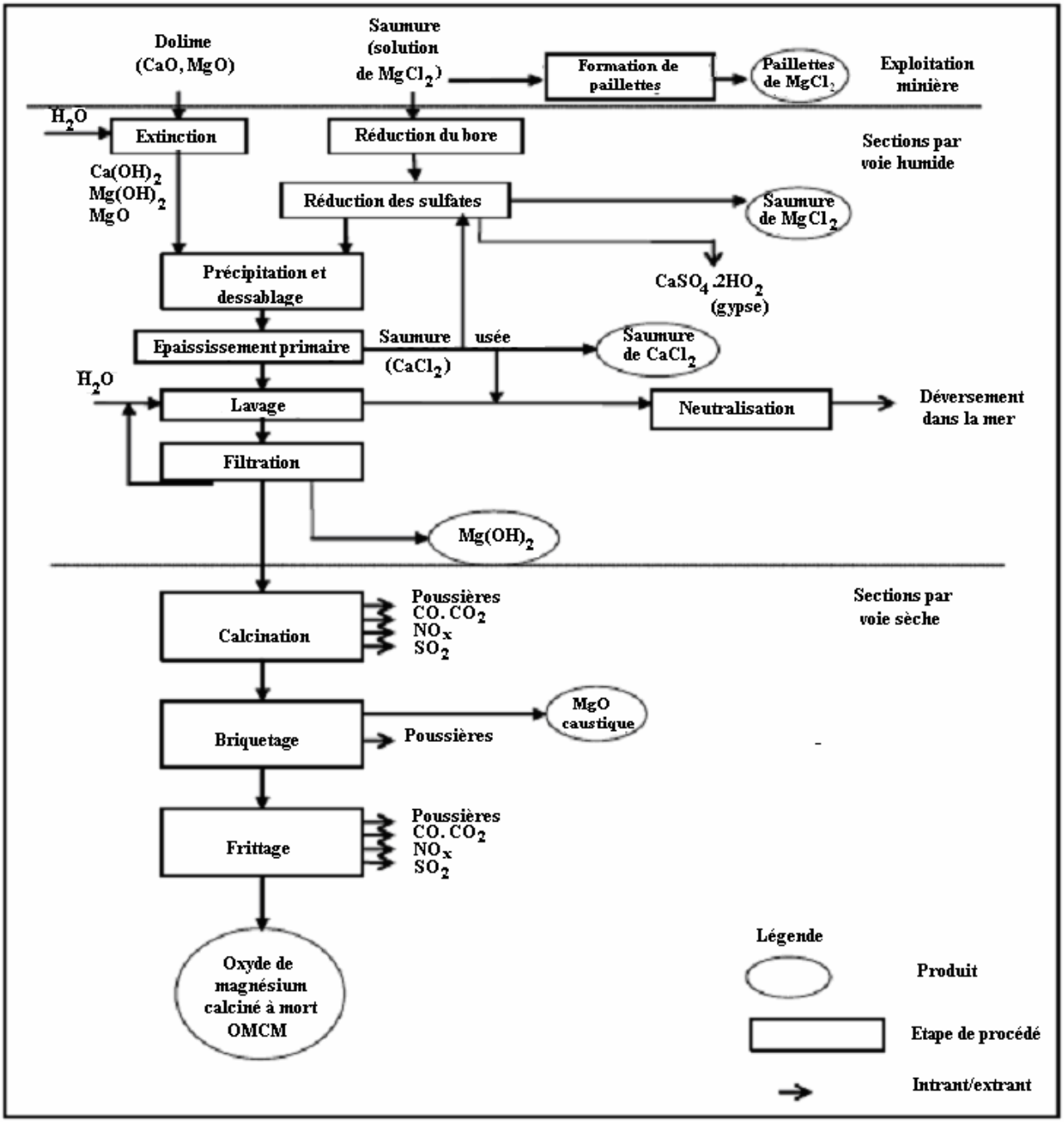


Figure 7.22 : schéma du procédé de production de l'oxyde de magnésium (OMCM) au Pays-Bas [56, InfoMil, 2004]

7.7.2.1 Exploitation par dissolution

L'exploitation par dissolution (indiquée sur le schéma par exploitation minière) est la voie la plus facile pour extraire les sels du sous-sol profond. L'exploitation par dissolution est réalisée en appliquant principalement les techniques de forage pétrolier et de gaz pour atteindre des profondeurs de plusieurs centaines à plusieurs milliers de mètres. L'injection d'eau a pour conséquence la dissolution des sels. Pour obtenir cela, deux tubes sont placés dans un tubage.

L'eau est pompée vers le bas à travers un tube, tandis que la saumure dissoute est poussée vers la surface dans l'autre (se référer également au chapitre 2 - carbonate de calcium, par l'application de ces techniques à l'exploitation par dissolution de la saumure). L'exploitation par dissolution des sels crée des cavernes qui, après épuisement du dépôt de sels, sont parfois utilisées comme conteneurs de stockage (par exemple, pour le pétrole ou le gaz).

7.7.2.2 Production du chlorure de magnésium (solide)

Du chlorure de magnésium est également produit sous forme solide, le procédé étant appelé formation de paillettes. L'eau de condensation du procédé d'évaporation préchauffe la saumure de chlorure de magnésium à 34 % en poids à une température d'environ 95 °C. L'eau s'évapore de la saumure par ébullition à une température de 170 °C pour donner une solution saturée à 47 % en poids. Ce liquide concentré chaud est ensuite transporté vers un tambour rotatif refroidi à l'eau, ou des paillettes de chlorure de magnésium solide (bischofite, $MgCl_2.6\ H_2O$) se forment par cristallisation. L'alimentation en énergie pour l'évaporateur provient d'une huile thermique à 240 °C obtenue par échange thermique. L'huile thermique est chauffée par trois fours alimentés au gaz naturel.

7.7.2.3 Production d'OMCM et d'autres composés du Mg (sections par voie humides)

7.7.2.3.1 Réduction du bore et des sulfates

La saumure brute de chlorure de magnésium destinée à la production du MgO est traitée dans un échangeur d'ions pour éliminer le bore. La résine sélective du bore est régénérée avec de l'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique est collecté et utilisé pour neutraliser l'effluent.

Pour réduire les sulfates se trouvant dans la saumure de chlorure de magnésium, de la saumure de chlorure de calcium est ensuite utilisée. Un filtre à bande sous vide épaissit et assèche la gypse précipitée ($CaSO_4.2H_2O$) formée. Le déversement provenant de l'épaississeur est une saumure purifiée prête à être utilisée dans l'étape de précipitation de l'hydroxyde de magnésium. Le précipité de gypse est transporté à l'emplacement de l'exploitation minière et envoyé dans les cavernes par pompage.

La réaction chimique de désulfurisation de la saumure est :

$$MgSO_4 + CaCl_2 \rightarrow MgCl_2 + CaSO_4.2H_2O$$

Le bore est réduit afin d'améliorer respectivement la pureté chimique de l'hydroxyde de magnésium et les propriétés réfractaires de l'oxyde de magnésium fritté.. La teneur en sulfate dans la saumure de chlorure de magnésium brute doit être diminuée pour réduire les émissions de SO_2 provenant du frittage réalisé lors d'une étape de procédé ultérieur. Des températures élevées de frittage peuvent même provoquer des émissions de soufre élémentaire, si celui-ci est présent.

7.7.2.3.2 Purification

Certaines applications nécessitent une purification supplémentaire de la saumure de chlorure de magnésium. La filtration élimine le fer non-dissous. Une purification supplémentaire est réalisée par oxydation du fer dissous pour donner un précipité de Fe(III) puis filtration sur membrane.

7.7.2.3.3 Extinction de la dolomite

L'autre matière première, la dolime solide (oxyde de calcium/oxyde de magnésium) doit être éteinte avant qu'elle puisse être utilisée dans le procédé.

Pendant l'extinction, le composant oxyde de calcium s'hydrate complètement, tandis que seulement une partie de l'oxyde de magnésium s'hydrate. La réaction chimique est :

$$CaOMgO + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2$$

Pour l'exploitation de la dolomite, voir le BREF sur les Industries de Fabrication du Ciment et de la Chaux (CL).

7.7.2.3.4 Précipitation de l'hydroxyde de magnésium

La dolime sous forme de paillettes est mélangée avec la saumure de chlorure de magnésium prétraitée ($MgCl_2$). La réaction chimique nette est :

$$Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2 + MgCl_2 \rightarrow 2\ Mg(OH)_2 + CaCl_2(aq)$$

Pendant le procédé de lavage, l'oxyde de magnésium s'hydrate davantage pour former de l'hydroxyde de magnésium. Le précipité d'hydroxyde de magnésium est lavé, filtré et introduit dans les fours de calcination. Le chlorure de calcium est partiellement réutilisé pour la désulfurisation de la saumure. L'autre partie est utilisée pour la production de chlorure de calcium concentré et comprimé.

7.7.2.3.5 Lavage et épaississement

La suspension contenant l'hydroxyde de magnésium solide et le chlorure de calcium dissous est lavée à contre-courant pour éliminer tous les chlorures. Pendant ce procédé, un floculant est ajouté pour améliorer la décantation et le comportement de compactage de la suspension d'hydroxyde de magnésium. Dans trois filtres à tambour rotatif sous vide, la suspension de magnésium est déshydratée pour former un gâteau de filtration contenant approximativement 54 % en poids de solides. La saumure usée est partiellement recyclée dans l'étape de désulfurisation, tandis que l'autre partie avec l'eau de lavage est l'effluent, lequel est neutralisé pour l'empêcher de sédimenter.

7.7.2.4 Sections par voie sèche appliquées dans la production des composés de magnésium

Les procédés par voie sèche appliqués dans la production des composés de magnésium comprennent : la calcination, le briquetage et le frittage.

7.7.2.4.1 Calcination

Une partie du gâteau de filtration contenant de l'hydroxyde de magnésium est directement introduite par le haut d'un four de Herreshoff à étages multiples. Le matériau se dessèche davantage et se calcine pour former de l'oxyde de magnésium caustique. L'autre partie du gâteau de filtration est introduite dans le pré-sécheur. Elle y est mélangée avec le $Mg(OH)_2$ déjà sec et exposée aux gaz chauds rejetés par le pré-sécheur. Le gâteau d'hydroxyde de magnésium pré-séché est introduit à mi-chemin dans un four de calcination. Le procédé de calcination est mené à des température contrôlées allant jusqu'à 1100 °C en utilisant des brûleurs à gaz naturel/air. La réaction chimique de calcination est :

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$$

La poudre caustique produite est transportée à la section de briquetage ou vendue en tant que poudre de MgO caustique.

7.7.2.4.2 Briquetage

La poudre d'oxyde de magnésium caustique est compactée en briquettes en forme d'amande en deux étapes. Pendant le pré-compression, le MgO caustique se mélange à un matériau tamisé provenant de la seconde étape. Ce matériau pré-comprimé est encore comprimé dans la seconde étape. Ensuite, ces dénommés briquettes « vertes » sont tamisées. Les matériaux fins sont renvoyés à l'étape de pré-compression, tandis que la fraction grossière est introduite dans le four à arbre pour être frittées ou vendue telle qu'elle sur le marché.

7.7.2.4.3 Frittage

Les briquettes vertes sont frittées (calcinées à mort) dans un four à arbre ayant une section en coupe de forme ovale. Le four à arbre est chauffé aux gaz. Le mélange de gaz naturel et d'air primaire est brûlé avec de l'air secondaire préchauffé. Les briquettes vertes sont introduites en continu dans le four à arbre. Les briquettes s'affaissent lentement dans le four où elles sont comprimées à cause de la température élevée. Dans la section basse du four, les briquettes chaudes sont refroidies par l'air secondaire. Cet air secondaire préchauffé est responsable de combustion complète du gaz naturel. Le temps de présence dans le four à arbre est contrôlé par un racloir, qui est un barrot en mouvement sur une table, qui retire le produit du four. Une température allant jusqu'à 2200 °C est atteinte pour produire de un oxyde de magnésium dense calciné à mort de grande pureté. Après avoir été retiré du four à arbre, le produit est refroidi et stocké en silos. Les gaz chauds rejetés par le refroidisseur de produit sont dépoussiérés et mélangés aux gaz chauds rejetés par le four.

7.7.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

Les problèmes environnementaux principaux associés à la production des composés du magnésium sont les polluants de l'air, l'utilisation d'eau et d'énergie et la production de déchets.

7.7.3.1 Utilisation de matière première et consommation d'énergie

Pour la production d'une tonne d'oxyde de magnésium calciné à mort, 1,2 tonnes de dolime ainsi que 1,2 tonnes de saumure de $MgCl_2$ sont nécessaires. Pour l'exploitation minière, l'énergie est principalement utilisée pour la compression et le pompage. La consommation principale d'énergie pour la production des composés de magnésium est pour les procédés de calcination et de frittage. L'intrant énergétique est à la fois l'électricité et le gaz naturel. L'énergie globale utilisée pour la production d'oxyde de magnésium est d'environ 11,5 GJ/tonne de MgO [56, InfoMil, 2004].

7.7.3.2 Emissions dans l'air

Les émissions dans l'air sont principalement des déchets gazeux issus de la calcination et du frittage contenant du NO_X, du CO, du CO_2, du SO_2 et des poussières contenant de l'oxyde de magnésium (MgO). De petites quantités de chlorures et de fluorures sont également émises du fait de la décomposition des sels provoquées par la température élevée du frittage.

Les émissions dans l'air issues de la préparation des paillettes sont relativement petites par rapport à celles de la calcination et du frittage. Les émissions de NO_X sont d'environ 1 à 2 tonnes par an, tandis que la concentration est d'environ 70 mg/Nm^3. L'émission de CO_2 est conforme à l'utilisation du gaz naturel et se situe entre 3,5 et 4 kt/an. La vapeur d'acide (HCl) évaporée est condensée, neutralisée avec de la soude caustique et utilisée comme eau d'injection pour l'exploitation minière.

7.7.3.2.1 Poussières

L'émission totale de poussières de l'installation de production d'oxyde de magnésium basée aux Pays-Bas est d'environ 0,3 kg de poussières/tonne d'oxyde de magnésium (sous forme de MgO) produit [56,

InfoMil, 2004]. La concentration globale moyenne de poussières est de 35 mg/Nm^3, principalement du fait des nouveaux PES (précipitateur électrostatique).

Les sources de principale d'émission de poussières sont les émissions de gaz rejetés par la calcination et le frittage. Au niveau de la section de briquetage, l'air est collecté pour empêcher les émissions de poussières de MgO. L'air filtré est émis séparément de la souche de cheminée. Le prélèvement de la dolime et le chargement du produit OMCM final donne émissions de poussières minimes par rapport aux gaz rejetés. L'air est ici également collecté à partir du transporteur à courroie ainsi qu'à partir de l'équipement de chargement pour empêcher les émissions de poussières. Après le filtrage des poussières, cet air est libéré dans l'atmosphère au niveau du toit.

7.7.3.2.2 NO_X, CO et CO_2

Du fait des procédés de combustion du gaz naturel et de l'air, pour la calcination et le frittage, il y a des émissions d'oxydes d'azote et d'oxydes de carbone. La teneur en carbone du gaz naturel, d'environ 2 kg de CO_2/Nm^3 contribue également aux émissions de CO_2.

7.7.3.2.3 SO_2, Cl^- et F^-

A cause de la température élevée pour le frittage, même les sels de chlorures, sulfates et fluorures restants s'évaporent ou se décomposent en constituants volatiles. Une partie de ces constituants volatiles se condense en haut du four à arbre ou dans le conduit du gaz rejeté avant l'épurateur.

7.7.3.2.4 Calcination et frittage

Les émissions indicatives de l'installation de production d'oxyde de magnésium basée aux Pays-Bas pendant l'année 2002 issues des fours de calcination et des fours de frittage sont présentées séparément, parce qu'ils émettent chacun à travers une souche de cheminée séparée [56, InfoMil, 2004], [85, BEPRIP, 2004-2005].

Emissions de gaz rejetés par les fours de calcination (kg/tonne de MgO produit) :

- SO_2 ND (non disponible)
- CO 2 à 9
- NO_X 0,1 à 0,4

Emissions de gaz rejetés par les fours de frittage (kg/tonne de MgO produit) :

- SO_2 0,6
- CO 1,5 à 5,5
- NO_X 2,0 à 4,0

L'émission indicative totale de NO_X pour la calcination et le frittage est de 2,1 à 4,4 kg de NO_X (sous forme de NO_2)t de MgO, cependant, selon la norme de prestation (PSR, 2005), l'émission de NO_X issue du procédé est à un niveau plus élevé de 5,2 kg de NO_2/ tonne de MgO produit [85, BEPRIP, 2004-2005].

L'émission indicative totale de CO pour la calcination et le frittage est de 3,5 à 14,5 kg de CO/t de MgO.

L'émission indicative totale de CO_2 pour la calcination et le frittage est de 570 kg /t de MgO.

7.7.3.3 Emissions dans l'eau

Pratiquement 3 millions de m^3 d'eaux usées (voir ci-dessous) sont déversés chaque année par un pipeline dans l'eau superficielle de l'estuaire d'Ems-Dollard aux Pays-Bas. La saumure usée de

chlorure de calcium provenant de l'épaississeur d'hydroxyde de magnésium représente la majeure partie de celles-ci.

Les autres courants proviennent de la purification du chlorure de magnésium, de la réduction du bore/sulfate et de l'eau usée de lavage issue du procédé de lavage de l'hydroxyde de magnésium. L'effluent est analysé pour Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, B^{3+} et le chrome et de zinc. Ces substances proviennent des matières premières utilisées, la dolime (Cr et Zn) et la saumure de chlorure de magnésium (les autres éléments). La teneur en solide en suspension est normalement inférieure à 0,01 kg/m^3.

Les concentrations moyennes et les charges annuelles moyennes basées sur la concentration moyenne et le débit dans l'installation de production d'oxyde de magnésium basée aux Pays-Bas pour 2002 sont présentées dans le tableau 7.48.

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^{+}	Na^{+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	B^{3+}	Cr	Zn
Conc. mg/l							2,5	0,064	0,032
Charge kg/an								213,5	105,5
Conc. g/l	0,33	21,11	0,54	2,21	41,99	0,35			
Charge tonne/an	1099	70285	1785	7359	139807	1163	8,6		
Note : en 2002, l'installation de production d'oxyde de magnésium basée aux Pays-Bas à déverser 3329400 m^3/an, dont 340000 m^3 provenaient d'une compagnie voisine. Étant donné la charge d'eaux usées issues de la production du MgO d'environ 3 million de m^3/an et une installation de production de MgO ayant une capacité de 155 kt/an (voir Section 7.7.1.2 ci-dessus), une charge spécifique d'eaux usées déchargées par tonne de produit est d'environ 20 m^3/t de MgO.									

Tableau 7.48 : Emissions dans l'eau - concentrations moyennes et charge annuelle moyenne (Pays-Bas)
[56, InfoMil, 2004]

7.7.3.4 Déchets solides

La gypse provenant de la désulfurisation (3200 tonnes par an) est rejetée dans les cavernes de $MgCl_2$. Il y a une quantité relativement petite de déchets dangereux provenant de l'exploitation minière et de la production des composés du magnésium, 7,8 tonnes en 2002. Le liquide rejeté par l'épurateur est épaissi puis centrifugé pour donner un matériau solide, qui est stocké en conteneurs souples. Malgré la concentration fluorure (F) (présent dans la dolime), il peut être rejeté en tant que déchet. La direction de l'installation de production d'oxyde de magnésium hollandaise basée à Veendam étudie d'autres applications pour le traitement d'environ 700 tonnes/an de courant. La quantité de déchets non dangereux est principalement constituée de 10,3 tonnes de dolime usée. Les autres courants de produits seront réutilisés en interne et vendus en tant que sous-produits, voir la figure 7.22.

7.7.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4

7.7.4.1 Techniques de réduction des émissions de poussières

Description
Les techniques de réduction pour la calcination, le briquetage et le frittage sont décrites ci-dessous.

Calcination
Le gaz chaud rejeté par le four de calcination, comprenant des poussières de MgO, est utilisé dans le pré-sécheur d'hydroxyde de magnésium pour évaporer l'eau du gâteau de filtration. Après la pré-sécheur, un cyclone sépare les particules solides de poussière des gaz rejetés, qui sont renvoyés dans le four de calcination. Ensuite, la poussière fine est piégée dans un précipitateur électrostatique (PES). Le gaz rejeté nettoyé est libéré dans l'atmosphère par la souche de cheminée. La poussière séparée est

transportée vers le filtrat à sac et introduit à mi-chemin dans le four de calcination. Les précipitateurs électrostatiques ont été remplacés par de nouveaux, et ils éliminent donc désormais environ 99 % de la poussière des gaz rejetés par le four de calcination.

Briquetage
A plusieurs endroits de la section de briquetage, l'air est collecté pour empêcher la poussière d'être libérée dans l'aire de production. Cet air usée est nettoyé par un filtrat à sac. La poussière séparée est renvoyée vers la section de briquetage, tandis que l'air nettoyé est émis séparément à partir d'une souche de cheminée.

Frittage
Les gaz de combustion quittent le four à arbre par le haut par la conduite de fumée. Les gaz chauds rejetés sont traités en trois étapes. Premièrement, les plus grosses particules de poussière sont séparées dans une benne de récupération. Ensuite, un cyclone sépare les plus petites particules. Cette poussière appelée « poussière du four à arbre » peut être réintroduite dans le procédé ou collectée et vendue. L'étape de nettoyage suivante utilise un épurateur Venturi qui, avec le HCl et le SO_2, élimine également les substances volatiles et les poussières. Pour réaliser cela, de l'eau est injectée dans l'épurateur Venturi puis les gaz sont pulvérisés avec le liquide en recirculation de l'épurateur. Le gaz usé traité saturé par de la vapeur d'eau est passé dans un séparateur de gouttelettes et est mélangé à l'air chaud du refroidisseur de produit. Le courant combiné est libéré dans l'atmosphère par la souche de cheminée des fours à arbre.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Les techniques de réduction utilisées pour l'émission de poussières dans la production des composés de magnésium permettent de réduire la quantité de poussières de MgO libérées dans l'atmosphère.

Interactions entre les milieux
Aucun effet secondaire ou désavantage n'est provoqué par la mise en oeuvre de cette technique.

Données opérationnelles
Dans la section de calcination, une concentration moyenne mensuelle en poussière inférieure à 35 mg/Nm^3 est atteinte. Dans la section de frittage, les émissions de poussière sont réduites à environ 115 mg/Nm^3. D'autres études pour réduire l'émission de SO_2 se concentrent également sur la diminution des émissions de poussière à un niveau d'environ 50 mg/Nm^3.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant de l'oxyde de magnésium calciné à mort.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
L'installation de production d'oxyde de magnésium calciné à mort basée à Veendam, Pays-Bas.

Littérature de référence
[56, InfoMil, 2004].

7.7.4.2 Techniques de réduction pour les émissions de SO_2 issues du frittage

Description
Comme décrit dans la Section 7.7.4.1 ci-dessus, la troisième étape de nettoyage utilise un épurateur Venturi qui, avec le HCl et le SO_2, élimine également les substances volatiles et les poussières. Pour réaliser cela, de l'eau est injectée dans l'épurateur Venturi puis les gaz sont pulvérisés avec le liquide en recirculation de l'épurateur. Le gaz usé traité saturé par de la vapeur d'eau est passé dans un

séparateur de gouttelettes et est mélangé à l'air chaud du refroidisseur de produit. Le courant combiné est libéré dans l'atmosphère par la souche de cheminée des fours à arbre.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La réduction des émissions de SO_2 dans l'atmosphère.

Interactions entre les milieux
Aucun effet secondaire ou désavantage n'est provoqué par la mise en oeuvre de cette technique.

Données opérationnelles
Dans les épurateurs Venturi après les fours à arbre de frittage, le SO_2 est également éliminé, mais seulement 20 %. Des études sont menées pour savoir s'il est techniquement et économiquement faisable de réduire le SO_2 à moins de 200 mg/Nm^3.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant de l'oxyde de magnésium calciné à mort.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
L'installation de production d'oxyde de magnésium calciné à mort basée à Veendam, Pays-Bas.

Littérature de référence
[56, InfoMil, 2004].

7.7.4.3 Techniques de réduction pour les émissions de NO_X et de CO

Description
Les techniques de réduction pour la production des paillettes, la calcination et le frittage sont décrites ci-dessous.

Production des paillettes
Les émissions de NO_X issues de la production des paillettes ont été réduites en remplaçant un brûleur par un brûleur à faible production de NO_X pour le four à gaz.

Calcination
Pour les fours de calcination, la réglage des brûleurs est une procédure standard. L'émission de CO par les fours de calcination est élevée du fait de conditions de combustion non-optimales. Avec un nouvel équipement, en régulant le rapport air/gaz par flux, l'efficacité de combustion sera accrue et l'émission de CO sera diminuée [56, InfoMil, 2004].

Frittage
A partir d'une étude d'évaluation réalisée à la fin des années 1990, il est apparu que la RCS (réduction catalytique sélective) utilisée comme technique pour éliminer le NO_X des gaz de combustion issus des fours de frittage est très incertaine d'un point de vue technique et économique. Ceci est principalement due aux incertitudes sur la durée de vie du catalyseur et à la nature très polluante des gaz rejetés [56, InfoMil, 2004]. Les émissions de NO_X et de CO provenant des fours à arbre pour le frittage ont donc été réduites par des mesures intégrées au procédé. La quantité d'air secondaire en excès est réduite pour atteindre des conditions de combustion stœchiométriques. L'air secondaire en excès est utilisé pour refroidir le produit chaud provenant du four. Par conséquent, la diminution de température doit être compensée par une injection d'eau supplémentaire. L'émission de CO associée peut être diminuée en changeant la profondeur des brûleurs [56, InfoMil, 2004].

Bénéfices obtenus pour l'environnement
Réduction importante des émissions de NO_X et de CO dans l'atmosphère.

Interactions entre les milieux
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Dans la section de frittage, l'émission de CO se situe dans la plage de 1,5 à 5,5 kg/tonne de MgO produit et l'émission de NO_X se situe dans la plage de 2 à 4 kg/tonne de MgO produit. Voir la Section 7.7.3.2.4.

L'émission indicative totale de NO_X pour la calcination et le frittage est de 2,1 à 4,4 kg de NO_X (sous forme de NO_2)/t de MgO. L'émission indicative totale de CO pour la calcination et le frittage est de 3,5 à 14,5 kg de CO/t de MgO.

Applicabilité
Applicable aux installations produisant de l'oxyde de magnésium calciné à mort.

Economie
Aucune donnée soumise.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
L'installation de production d'oxyde de magnésium calciné à mort basée à Veendam, Pays-Bas.

Littérature de référence
[56, InfoMil, 2004].

7.7.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication des oxydes de plomb

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.1.5.

Les conclusions sur les MTD concernant les composés du magnésium concernent, en principe, la production de l'oxyde de magnésium calciné à mort (MgO) à partir de la saumure de $MgCl_2$ et de la dolomite, et sont divisées en trois groupes : conclusions communes sur le procédé par voie sèche et par voie humide, puis conclusions concernant le procédé par voie humide et enfin conclusions sur le procédé par voie sèche, comme suit.

Pour les sections par voie humide et par voie sèche appliquées à la production de l'oxyde de magnésium calciné à mort (MgO) à partir de la saumure de $MgCl_2$ et de la dolomite, les MDT consiste à :

1. Maintenir la consommation de matières premières et d'énergie au niveau de :

- 1,2 tonne de saumure de $MgCl_2$ par tonne d'OMCM (MgO) produit
- 1,2 tonne de dolime par tonne d'OMCM (MgO) produit
- 11,5 GJ d'énergie par tonne d'OMCM (MgO) produit

en optimisant le procédé de production d'oxyde de magnésium calciné à mort - voir Section 7.7.3.1.

Pour les sections par voie humide appliquées à la production de l'oxyde de magnésium calciné à mort à partir de la saumure de $MgCl_2$ et de la dolomite, les MDT consiste à :

1. Maintenir le volume global d'eaux usées déversées par le procédé par voie humide à un niveau inférieur à 20 m^3 d'eaux usées par tonne de MgO produit, avec une teneur en chlorure inférieure à 42 g de Cl^- par litre d'eaux usées, entre autres, en contrôlant la pureté des matières premières (saumure de $MgCl_2$ et dolime) et la concentration de la saumure de $MgCl_2$ brute utilisée dans le procédé (voir les Sections 7.7.1.2 et 7.7.3.3).

2. Réduire les déchets solides en contrôlant le procédé de désulfurisation de la saumure de $MgCl_2$ et en rejetant la gypse ($CaSO_4.2H_2O$) dans les cavernes de saumures de $MgCl_2$ brutes (voir la Section 7.7.3.4).

Pour les sections par voie sèche appliquées à la production de l'oxyde de magnésium calciné à mort à partir de la saumure de $MgCl_2$ et de la dolomite, les MDT consiste à :

1. Réduire les émissions de poussières dans l'air à moins de 0,3 kg de poussières par tonne d'oxyde de magnésium calciné un mort (sous forme de MgO) produit, ce qui équivaut à moins de 35 mg/Nm^3, en utilisant une combinaison de techniques de réduction des poussières, telle qu'un cyclone et un précipitateur électrostatique (dans l'étape de calcination), un filtre à sac (dans l'étape de briquetage) et une benne de récupération, puis un cyclone et un épurateur Venturi par voie humide (dans l'étape de frittage) - voir les Sections 7.7.3.2.1 et 7.7.4.1.

2. Réduire les émissions de SO_2 issues de la section des fours de frittage à moins de 0,6 kg de SO_2 par tonne d'oxyde de magnésium calciné à mort (sous forme de MgO) produit en utilisant un épurateur Venturi, ce qui permet également l'élimination du HCl, des substances volatiles et des poussières (voir les sections 7.7.3.2.4 et 7.7.4.2).

3. Réduire les émissions de NO_X et de CO respectivement à 2,1 à 4,4 kg de NO_X (sous forme de NO_2) et à 3,5 à 14,5 kg de CO par tonne de MgO produit, en utilisant des mesures intégrées au procédé (voir les Sections 7.7.3.2.4 et 7.7.4.3), comprenant l'application :

• d'un brûleur à faible dégagement de NO_X pour le four à gaz dans la section de production des paillettes
• d'un réglage du brûleur, avec un ajustement du rapport air/gaz par flux dans la section de calcination
• d'une réduction de la quantité d'air secondaire en excès pour optimiser les conditions de combustion et en changeant la profondeur des brûleurs dans la section de frittage.

7.8 Silicate de sodium

7.8.1 Informations générales

7.8.1.1 Introduction

Les silicates de sodium sont utilisés soit sous forme solide (verre soluble solide), soit sous forme de solution dans l'eau (solution de verre soluble). Ils sont caractérisés par un rapport molaire SiO_2 : Na_2O de l'ordre de 1 : 4. Les silicates de sodium dont les rapports molaires sont bas (par exemple, 1) sont utilisés sous forme de solution dans les détergents (par exemple, liquide vaisselle), les silicates de sodium ayant des rapports intermédiaires (par exemple, 2) sont utilisés comme produit de départ pour les zéolithes, tandis que les silicates de sodium dont les rapports molaires sont plus élevés (par exemple, supérieurs à 2,5) trouvent une application dans la production de la silice synthétique amorphe [6, CEFIC, 2002].

Un ensemble de dérivés est produit par la réaction entre le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et la silice (SiO_2) en modifiant le rapport carbonate de sodium sur silice.

Quand le silicate de sodium solide est recherché, le procédé utilisé est très similaire à la production du verre (voir le BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre), et il implique la réaction à haute température d'un sable sélectionné et du carbonate de calcium à plus de 1100 °C, comme pour la réaction suivante qui donne du verre soluble fondu :

$$nSiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow n(SiO_2)Na_2O + CO_2$$

Le four du réacteur fonctionne en continue ou en discontinue. Le mélange de matières premières est ajouté à une masse liquide de verre soluble fondu traditionnellement maintenue à 1100 °C par des brûleurs à gaz/huile. Le verre soluble fondu déborde et est refroidi/solidifié sur un refroidisseur à courroie, mais il peut également être dissous dans de l'eau pour donner une solution de verre soluble, qui est ensuite clarifiée par filtration puis expédiée.

Les émissions dans l'air comprennent le gaz rejeté par le four réactionnel ; les émissions de NO_X et de poussières représentent un problème important. De plus, la poussière provenant de la manipulation des matières premières (sable, carbonate de sodium) doit également être prise en considération. Le procédé ne génère pas d'importantes quantités d'eaux usées et de déchets solides, cependant la consommation de (mazout ou gaz naturel) est importante [6, CEFIC, 2002].

Certains procédés fonctionnent en phase aqueuse, en utilisant un sable sélectionné et de l'hydroxyde de sodium, et ils fournissent ensuite directement le silicate de sodium en solution :

$$2NaOH + nSiO_2 \rightarrow n(SiO_2)Na_2O + H_2O$$

Les solutions de silicate sont ensuite traitées avec des acides minéraux pour produire différents types de silices amorphes, y compris la silice précipitée et le gel de silice (se référer au chapitre 5 sur la silice amorphe synthétique).

7.8.1.2 Données de base sur l'industrie de la fabrication du verre dans l'UE-15

Le BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre, qui aborde également le secteur des « verres spéciaux », contient des informations sur les producteurs, les capacités de production et les techniques utilisées dans la production du silicate de sodium (silicate de sodium solide) dans l'Union européenne (UE-15).

La production de verre soluble solide dans l'Union européenne (UE-15) en 1997 a été enregistrée à 560000 tonnes, avec des capacités de production estimées à 600000 tonnes par an. Le verre soluble solide est produit en Allemagne, au Royaume-Uni, aux Pays-Bas, en France, en Finlande, au Portugal et en Espagne. Les capacités de production des fours de silicate de sodium sont de moins de 40 tonnes

à plus de 350 tonnes par jour et sont principalement des fours à cuve à régénération ou à récupération utilisant des brûleurs transversaux, bien que d'autres configurations de fours soient utilisées en Europe.

Dans le cas d'un rapport molaire entre 2 et 2,5, les verres solubles sont directement produits en faisant fondre du sable et de l'hydroxyde de sodium sous pression (la procédure hydrothermique). Approximativement 20 à 30 % du verre soluble sont produits dans l'UE-15 en utilisant le procédé hydrothermique, lequel implique la dissolution directe du sable dans l'hydroxyde de sodium pour produire une solution de silicate cristallin en une étape. La réaction a lieu dans des autoclaves, spécialement conçues pour résister aux conditions agressives. Après filtration, le produit est obtenu sous la forme d'une solution de silicate de sodium contenant 48 % de solide et dont le rapport en poids (RP) est de 2,0 - voir également la figure 7.23 et la Section 7.8.3.6 ci-dessous.

Finalement, il doit également être noté que du silicate de potassium peut être produit dans la réaction avec le sable par l'intermédiaire du four ou du procédé hydrothermique en remplaçant le sel de sodium (carbonate ou hydroxyde) dans le sel de potassium équivalent.

7.8.1.3 Utilisations du silicate de sodium et producteurs en Europe

Les silicates de sodium sont principalement utilisés pour la production des détergents. De plus, ils sont utilisés en grand volume comme produits de base pour la fabrication de l'acide silicique, comme additifs pour les caoutchoucs et les plastiques, et comme catalyseurs de craquage pour l'industrie pétrochimique. Ils sont également utilisés pour la synthèse des zéolithes, des gels de silice et des saumures, pour les glues, comme agents de liaison pour les couleurs de peinture aqueuse, pour la flottation du minerai, dans l'industrie des céramiques, du ciment et de la fonderie, comme floculant pour le traitement des eaux, et pour la solidification chimique des sols.

Les volumes de production demandés augmenteront probablement de manière importante sur les cinq prochaines années, car la production des pneumatiques demande de grandes quantités de silicate de sodium. L'utilisation du silicate de sodium pour la production des pneumatiques réduit de 5 % le frottement de roulage, ce qui permet aux voiture et aux camions de consommer moins de carburant.

Les solutions de silicate de potassium sont principalement utilisées pour la production de revêtements pour électrodes de soudure, comme agents de liaison pour les substances fluorescentes dans les tubes à image, pour l'imprégnation des briques et des murs, et comme agents de liaison pour la décontamination. Un autre domaine d'application important se trouve dans le recyclage du papier. Dans le procédé de « désencrage », du verre soluble liquide est utilisé pour stabiliser les valeurs de pH.

En se basant sur les données soumises [43, UBA-Allemagne, 2001], les fournisseurs allemands de silicates de sodium sont indiqués dans le tableau 7.49 ci-dessous comme exemple de producteurs en Europe.

Installations de production de silicate de sodium en Allemagne	Catégorie du produit	Capacités de production de l'installation
Wurzen	Verre soluble/solution	Capacités en Allemagne d'environ 350000 tonnes par an (verre solide sous forme de SiO_2)
Düsseldorf	Verre soluble/solution	
Ludwigshafen	Verre soluble/solution	

Tableau 7.49 : situation géographique des installations de production de silicate de sodium et capacités de production en Allemagne
[53, UBA-Allemagne, 2001]

Cette capacité se réfère au volume de production de verre solide. Une partie est vendue directement à l'état solide et une partie sous forme de verre liquide après dissolution. Un certain nombre de petits fournisseurs de verre liquide ne fabrique pas de verre solide à cause des considérations économiques, mais ils achètent le verre solide à l'extérieur. Pour l'évaluation des effets sur l'environnement, les conditions spécifiques au niveau du site de production doivent être prises en considération, par

conséquent ces fournisseurs de solutions ne sont pas importants pour les aspects environnementaux allemands et ne figurent donc pas dans le tableau 7.49.

Par rapport aux données de 2001 provenant d'Allemagne, il est indiqué que la production totale de silicate alcalin en Europe de l'Ouest en 1995 a été enregistrée à 757000 tonnes, dont 704000 tonnes pour des installations de production de 13 membres du CEES (producteurs européens de silicate), comprenant 260000 tonnes de blocs de four à un RP de 3,3 (rapport en poids), 300000 tonnes de liqueur de four à un RP de 3,3, 91000 tonnes de liqueur hydrothermique à un RP de 2,0, 15000 tonnes de poudre atomisée à un RP de 2,0 et 38000 tonnes de métasilicate pentahydraté [116, M. Fawer, 1996]- voir également la Section 7.23 ci-dessous.

7.8.2 Procédés appliqués et techniques

La base chimique et physique des silicates de sodium est présentée ci-dessous.

7.8.2.1 Réactions chimique

La voie principale conduisant à la production du silicate de sodium passe par la fusion de sable quartzeux très pur et de carbonate de sodium (carbonate de soude), dans la plupart des cas dans un four à des températures de 1300 à 1500 °C. Les équations suivantes illustrent la stœchiométrie des réaction du procédé :

$$(1)\ 2\ SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O\ 2\ SiO_2 + CO_2$$
$$(2)\ 4\ SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O\ 4\ SiO_2 + CO_2$$

Comme on peut le voir dans les équations, différents rapports molaires entre la soude et le sable sont possibles. Du fait des propriétés différentes des produits ayant différents rapports molaires, ils peuvent être utilisés pour divers application.

Une distinction générale est faite entre les silicates solides et les solutions de silicate liquide. Les silicates sont des verres solides produits par la solidification du produit de fusion de la soude et du sable. Les verres dissous dans de l'eau sont des verres liquides. Les qualités techniques importantes des silicates de sodium possèdent un rapport molaire dans la plage de 2 à 4 moles de SiO_2 pour 1 mole de Na_2O. La plupart des produits commerciaux sont des solutions de verre soluble concentré, produites en utilisant des silicates solides ayant un rapport molaire d'environ 3,3.

Il existe également des silicates de sodium possédant un rapport molaire de 1 mole de SiO_2 pour 1 à 1,5 moles de Na_2O. Ces produits sont moins importants et sont offerts sous la forme de cristaux exempts d'eau ou d'hydrates. Les silicates sont habituellement classés selon leurs matières premières (potassium ou sodium) ou selon leur quotient de % en poids de SiO_2 par le % en poids de Me_2O. Le rapport molaire est plus important que le rapport en poids, le rapport molaire étant obtenu en multipliant le rapport en poids du silicate de sodium par 1,032. Le rapport molaire SiO_2/Na_2O est décisifs pour les propriétés des différents silicates de sodium.

7.8.2.2 Différentes qualités de silicates de sodium

7.8.2.2.1 Silicates de sodium non-aqueux ayant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \geq 2$

Les silicates non-aqueux sont des morceaux transparents de verre. Leur forme dépend du type de réceptacle dans lequel ils sont solidifiés. Leur couleur peut être bleue à verte avec différentes nuances du fait de la présence d'ions Fe^{2+}, et respectivement jaune à marron avec différentes nuances du fait de la présence d'ions Fe^{3+}. Le verre solide est produit en prenant comme base un sable pur. Les verres de silicate de sodium commerciaux ne sont habituellement pas des composés stœchiométriques. Il possède souvent un rapport molaire SiO_2/Na_2O moyen, ce qui assure la stabilité de la solution. Le tableau 7.50 présentent les verres de silicate de sodium commerciaux possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \geq 2$.

Qualité	% en poids de SiO_2	% en poids de Na_2O	Rapport en poids/molaire	
Verre de natron à teneur élevé en silicate	80	20	3,8 à 4,0	3,9 à 4,1
« Verre de natron neutre »	77	23	3,3 à 3,4	3,4 à 3,5
« Verre de natron alcalin »	67	33	2,0 à 2,1	2,1 à 2,2

Tableau 7.50 : verres solides de silicate de sodium commerciaux traditionnels possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \geq 2$
[43, UBA-Allemagne, 2001]

Les silicates de sodium possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \geq 3$ sont durement affectés par l'eau à température ambiante. Les silicates de sodium possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O = 2$ sont hygroscopiques jusqu'à un certain point et adhèrent les uns aux autres si de l'humidité est présente pendant Le stockage. Ils peuvent déjà se dissoudre à un température avoisinant le point d'ébullition de la solution. Afin d'accélérer le processus de dissolution, une température de 150 à 160 °C est souvent utilisée.

7.8.2.2.2 Solution de verres solubles possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \geq 2$

Les solutions de silicate de sodium possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \geq 2$ sont incolores, transparentes et plus ou moins visqueuses. La viscosité augmente avec la concentration et, avec une concentration non-modifiée en acide silicique, avec le rapport molaire SiO_2/Na_2O. Après avoir passé le point de la concentration critique, la viscosité augmente de manière importante avec une concentration supplémentaire. Pour chaque rapport molaire, il existe une concentration maximale. Après avoir passé cette concentration maximale, la solution devient trop visqueuse ou instable pour une manipulation technique.

Le tableau 7.51 donne des informations concernant la composition physique des solutions de verre soluble commerciales en Allemagne.

Qualité	Masse volumique kg/m^3 à 20 °C	% en poids de SiO_2	% en poids de Na_2O	% en poids de verre soluble	Rapport en poids/en mole		Viscosité à 20 °C mPa	pH à 20 °C
HK 30	1255 à 1270	21,8 à 23,2	5,6 à 6,0	27,4 à 29,2	3,70 à 3,90	3,82 à 4,02	10 à 30	10,8
Verre soluble 37/40 Allemagne	1345 à 1355	26,6 à 27,0	7,8 à 8,2	34,4 à 35,2	3,30 à 3,40	3,40 à 3,51	50 à 100	11,4
58/60	1690 à 1710	36,0 à 37,0	17,8 à 18,4	53,8 à 55,4	2,06 à 2,12	2,06 à 2,12	~60000	12,2

Tableau 7.51 : données physiques de solutions de silicate de sodium commerciales
[43, UBA-Allemagne, 2001]

Toutes les solutions de verre soluble présentent des réactions alcalines (pH > 10,6). La dilution réduit la valeur du pH, par exemple une dilution de la qualité 37/40 de verre soluble pour donner une solution à 1 % en poids provoque une réduction de la valeur du pH de 11,4 à 10,7. Le silicate de sodium liquide 37/40 avec une concentration de 3,35 % en poids est le plus gros volume de produit de verre soluble liquide en Allemagne.

7.8.2.2.3 Silicates de sodium possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \leq 1$

Ces produits sont divisés en silicates de sodium non-aqueux et en silicates de sodium contenant de l'eau de cristallisation. Le silicate de sodium non-aqueux Na_2SiO_3, qui est le seul produit techniquement important de ce type, est fabriqué avec du sable et de la soude à un rapport molaire de

1 : 1. Le métasilicate de sodium est un produit qui cristallise facilement et qui se dissous facilement dans l'eau.

Dans l'éventail des produits possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O \leq 1$, il existe plusieurs silicates de sodium contenant de l'eau de cristallisation techniquement importants, par exemple les hydrates du métasilicate acide $Na_2H_2SiO_4.xH_2O$, où x = 4, 5, 7 ou 8.

Les silicates de sodium contenant de l'eau de cristallisation sont fabriqués en mélangeant soit des verres solubles avec de l'hydroxyde de sodium, soit le métasilicate de sodium avec de l'eau, en ajoutant la quantité nécessaire d'eau de cristallisation et en les cristallisant à l'aide de germes cristallins.

7.8.2.3 Procédures de production

7.8.2.3.1 Information générales

Pour mieux illustrer les procédures principales applicables dans le secteur de l'industrie des silicates de sodium, la figure 7.23 représente un schéma du procédé de production de quatre groupes différents de silicates de sodium [116, M. Fawer, 1996] :

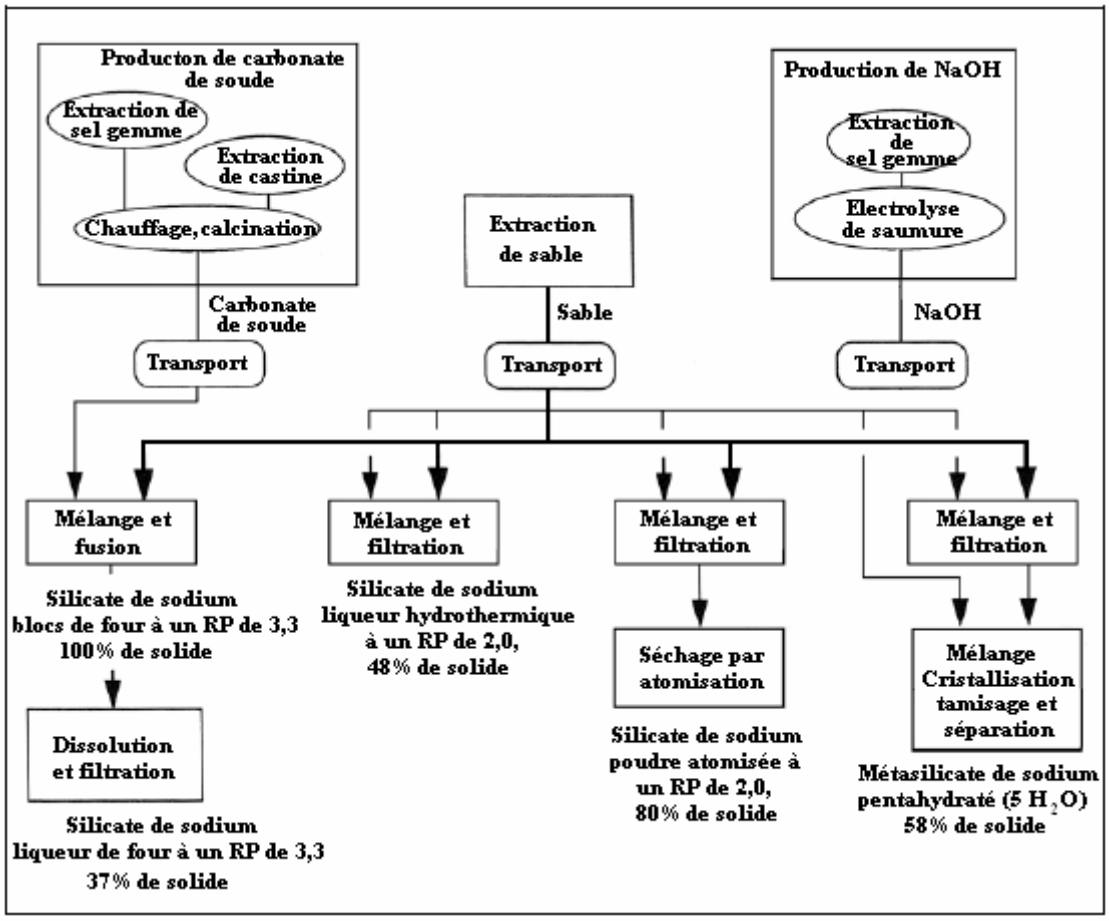


Figure 7.23 : schéma du procédé de production de quatre groupes différents de silicates de sodium
[116, M. Fawer, 1996]

Puisque le chapitre 7 concerne en principe les produits « illustratifs choisis » du LVIC-S, il a été considéré qu'il était justifié d'axer le présent document en particulier sur les techniques appliquées dans la production sur gros volume de silicates de sodium par la voie du procédé de fusion, c'est-à-dire sur la fabrication des blocs de four et de la liqueur de four (RP de 3,3).

La production de la liqueur de silicate de sodium (RP de 2,0) par la voie du procédé hydrothermique est brièvement décrite dans la Section 7.8.1.2, cependant dans une moindre mesure, les données de consommation et d'émission étant indiquées dans la section 7.8.3.6 ci-dessous [116, M. Fawer, 1996].

Les voies de procédé conduisant à la poudre atomisée de silicates de sodium à un RP de 2,0 et au métasilicate de sodium pentahydraté ne sont pas comprises dans le présent document, puisque ces produits ne sont pas classés comme étant des produits chimiques organiques de grand volume – solides et autre (le seuil de capacité de production combinée dans l'UE étant bien inférieur au niveau indicatif de 100 kt par an) - se référer à la Section 1.1.3 (paragraphe 10).

De plus, il n'a pas été considéré utile de répéter dans la présente section les informations sur les techniques de production concernant l'industrie de la fabrication du verre et le secteur des verres spéciaux (comme le four à oxy-combustible, le four électrique et la réaction sodique), qui sont décrites dans le BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre (GLS).

7.8.2.3.2 Procédures de production de silicate de sodium par la voie de la fusion

Le procédé de production de silicate de sodium par la voie de la fusion est le suivant :

$$\text{Sable + soude} \xrightarrow{\text{Fusion}} \text{Silicate de sodium solide (verre)}$$

Les verres solides sont des produits peu coûteux, cependant, malgré les coûts énergétiques relativement favorables, leur importation et leur exportation n'est pas une bonne procédure économique, à cause des coûts de transport élevés.

La production de verres solides nécessite plus énergie, principalement du gaz naturel ou du mazout. L'utilisation de mazout a pour conséquence un accroissement des émissions d'oxyde de soufre à cause de la teneur en soufre dans le combustible (< 1 % de S). Les émissions peuvent être réduites en appliquant des méthodes de réduction du SO_X dans le gaz combustible.

Quand il est comparé au procédé par fusion, la demande énergétique et l'impact sur l'environnement du procédé en solution, dans lequel un verre soluble liquide est obtenu, sont bien inférieurs. Certaines installations de production en Europe produisent des verres solubles liquides pour lesquels la production nécessite moins d'énergie, mais ceci s'applique quand le silicate de sodium solide est importé d'un pays voisin et est converti en verre soluble liquide par ajout d'eau :

$$\text{Silicate de sodium solide (verre solide)} \xrightarrow{\text{150 à 160 °C}} \text{Verre soluble liquide}$$

Dans les sections suivantes, la procédure globale de fabrication à partir de matières premières jusqu'au produit (verre soluble liquide) est décrite. Cependant, une distinction est faite entre l'utilisation d'un four à sole rotatif et d'un four à cuve pour le procédé de fusion, car il détermine les procédures nécessaires du procédé, la demande en énergie et les volumes d'émission.

Dans la plupart des cas, du sable quartzeux est utilisé comme composant d'acide silicique. Il doit être pur et lavé, avoir une teneur basse en fer et en argile, et une taille de grain entre 0,1 et 0,5 mm. Généralement, la pureté du sable quartzeux est aussi élevée que 99,7 % de SiO_2. Les autres composants, totalisant 0,3 %, sont le fer, le calcium, l'aluminium, le magnésium, le cuivre, le titane et certains élément-traces.

Pour produire les silicates de sodium les plus purs, souvent pour un usage scientifique, l'acide silicique dispersé et très pur (par exemple, l'aérosil) est recommandé. Un oxyde de sodium est ajouté sous forme de carbonate ou d'hydroxyde. Plus il sera demandé une pureté élevée pour le produit final, plus la matière première et les composants additionnels devront être purs.

Par exemple, en Allemagne, il n'y a qu'un seul producteur qui utilise le procédé dans lequel de l'acide silicique est utilisé, mais celui-ci couvre moins de 15 % de capacité globale de production allemande. Généralement, la technique des fours à cuve est utilisée dans la plupart des cas.

La température nécessaire pour le four est déterminée par la qualité souhaitée pour le produit, qui à son tour dépend des rapports molaires des composants de la matière première. La figure 7.24 représente le diagramme de fusion du système SiO_2/Na_2O en fonction du pourcentage en poids du SiO_2.

Il illustre le fait que pour la production d'un silicate de sodium possédant un rapport molaire $SiO_2/Na_2O > 3$, des températures supérieures à 1300 °C sont nécessaires. Cependant, ce diagramme présuppose des conditions de fonctionnement idéales, par exemple des relations idéales avec les matières premières.

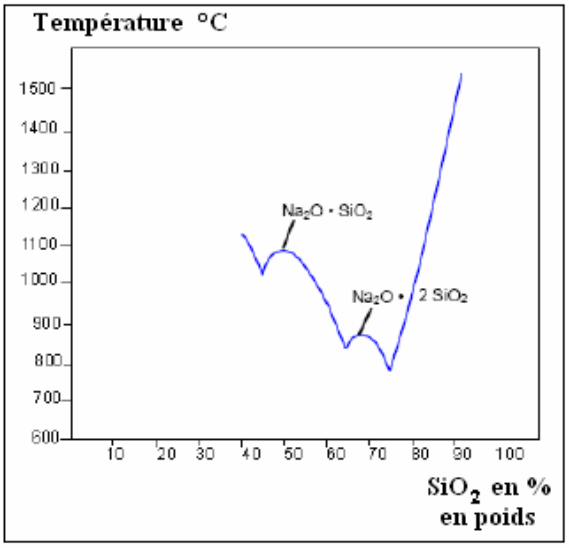


Figure 7.24 : diagramme de fusion du système SiO_2/Na_2O
[43, UBA-Allemagne, 2001]

7.8.2.3.3 Fabrication de silicate de sodium dans un four à cuve

La technique utilisée sur la plupart des sites de production en Allemagne est le four à cuve pour fondre différentes substances. Les principes de fonctionnement d'un four à cuve sont illustrés à la fois sur la figure 7.25 ci-dessous ainsi que sur la figure 2.1 du BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre (GLS). Cependant, d'autres configurations de conception de four peuvent également se trouver dans l'industrie du silicate de sodium de l'UE.

Le carbonate de soude et le sable sont introduits dans une cuve et sont chauffés par le haut avec du gaz ou du mazout au moyen d'un brûleur. A cause du flux d'air évacué, la flamme du brûleur est en forme de « U » au-dessus de la matière fondue.

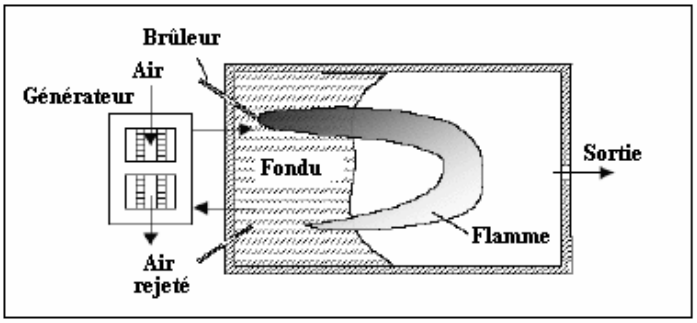


Figure 7.25 : principe de fonctionnement d'un four à cuve
[43, UBA-Allemagne, 2001]

Hors d'Allemagne, il existe deux types de four à cuve utilisés : en continu (comme en Allemagne) et en discontinu. Dans le four continu, la matière première est continuellement introduite dans le four et le produit fondu est continuellement déchargé, le niveau du produit fondu restant plus ou moins stable. Dans le four discontinu, avec une sortie fermée, la matière première est introduite dans le four jusqu'à ce qu'un certain niveau soit atteint. Ensuite, l'alimentation est arrêtée et, seulement après quelques heures, l'orifice de sortie est ouvert et le four se décharge jusqu'à ce que le niveau le plus bas d'un produit fondu soit atteint, après quoi un nouveau cycle commence.

La différence principale entre un four à cuve et un four à sole rotatif est qu'à l'intérieur du four à cuve, la matière fondue est poussée vers l'orifice de sortie seulement à cause de la différence entre la masse volumique de la matière première à base de sable et de soude et la masse volumique de la matière fondue. Dans un four à cuve, les composants de la matière première ne sont pas mélangés (comme par la rotation dans un four à sole rotatif).

Par conséquent, le temps de rétention dans un four à cuve (généralement compris entre 12 et 18 heures, parfois même jusqu'à 36 heures) est bien plus long que celui dans un four à sole rotatif. La température de fusion est de 1300 à 1400 °C.

Du fait des temps de rétention plus longs et des températures de fusion plus élevées, les substances sont fondues plus efficacement que dans un four à sole rotatif. Par conséquent, dans le cas d'un four à cuve, la teneur en grain de sable résiduel dans le produit de silicate de sodium solide est bien inférieure.

Le schéma de la procédure complète pour la production de silicate de sodium avec un four à cuve, comprenant le procédé en solution et une filtration, est représenté sur la figure 7.26.

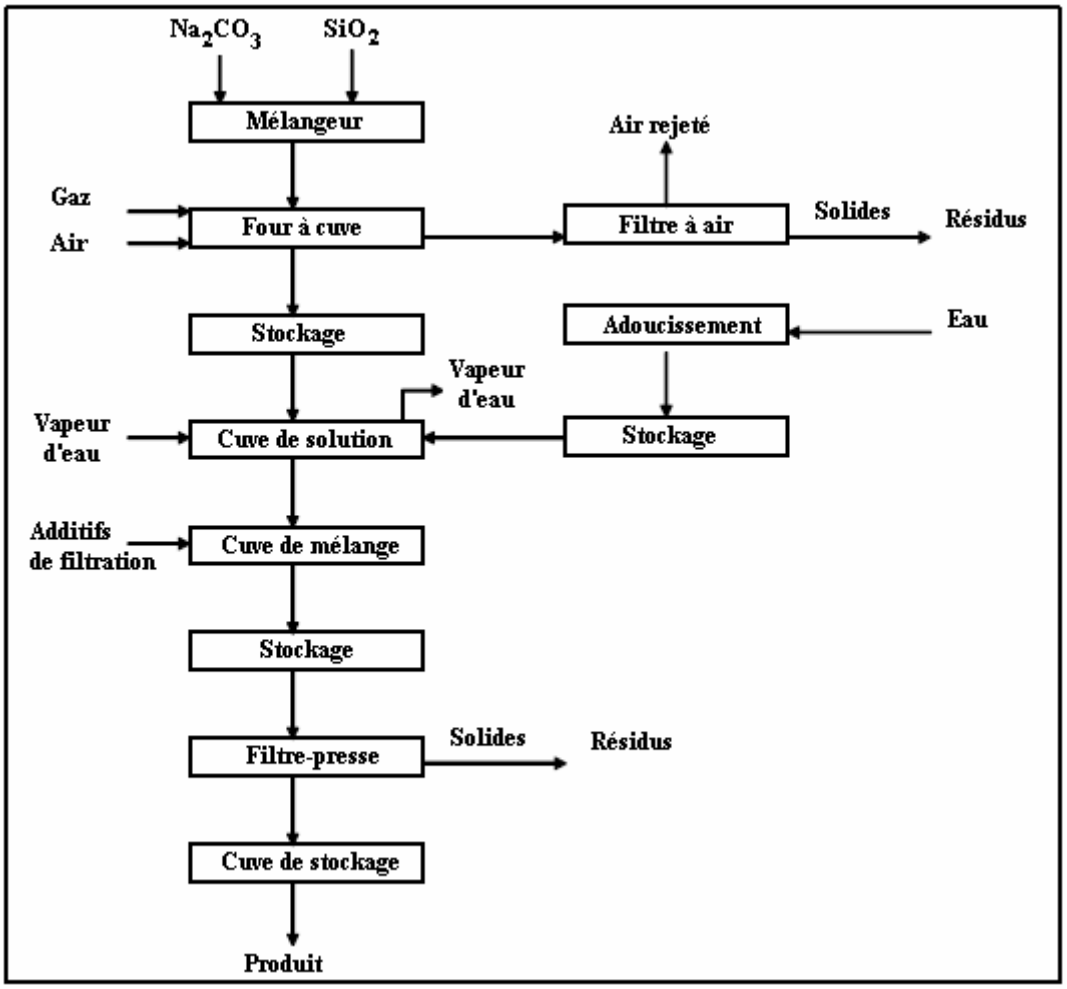


Figure 7.26 : schéma du procédé de production du silicate de sodium avec un four à cuve [43, UBA-Allemagne, 2001]

Les composants de la matière première sont acheminés par un système de mélange dans le four à cuve, où ils sont fondus. Avant d'être rejeté dans l'atmosphère, l'air usée est filtrée. Dans une installation de production, un filtre en tissu précédé par une étape de sorption est installé. Les concentrations des émissions de poussières se situent dans la plage de 5 à 30 mg/Nm^3 ; traditionnellement, des émissions inférieures à 20 mg/Nm^3 peuvent être atteintes. Les poussières filtrées sont recyclées.

Le produit fondu déversé du four à cuve est introduit dans un système de transport, comme des rouleaux lamineurs ou un élévateur (pouvant comprendre un refroidissement supplémentaire, où le produit fondu se solidifie très rapidement. Dans le cas des fours discontinus, le produit fondue est déposée sur une table de refroidissement, où il met plus de temps pour se solidifier.

Après un stockage intermédiaire, le verre soluble solide est placé dans une cuve à solution, où de l'eau et de la vapeur d'eau sont ajoutées. Le verre soluble liquide est filtré avec l'aide d'additifs de filtration puis pompé dans les cuves de stockage.

7.8.2.3.4 Fabrication de silicate de sodium dans un four à sole rotatif

Les différentes procédures de production du silicate de sodium solide et du verre soluble liquide, respectivement, peuvent être divisées comme suit :

- type de four de fusion utilisé
- système de récupération d'énergie utilisé, et
- procédé de lavage (pouvant le verre soluble liquide) appliqué.

La figure 7.27 représente le schéma de la procédure complète pour la production de silicate de sodium avec un four à sole rotatif (comprenant le procédé en solution et la filtration). Ceci s'applique seulement à une installation de production allemande, où un silicate de sodium possédant un rapport molaire de 3,45 est produit.

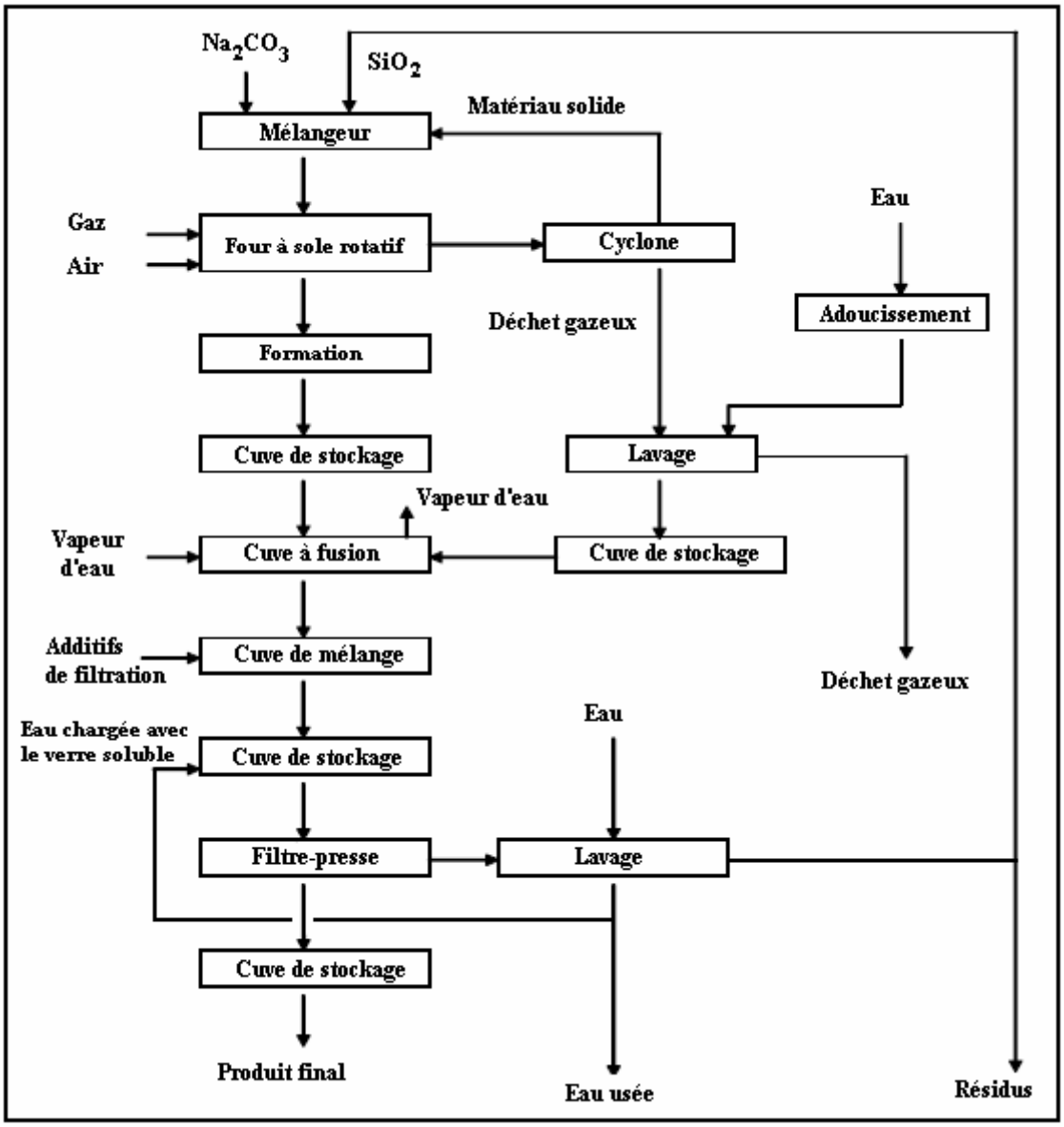


Figure 7.27 : schéma du procédé de production du silicate de sodium avec un four à sole rotatif [43, UBA-Allemagne, 2001]

Le sable et la soude sont transportés par un transporteur à partir de deux silos dans un mélangeur. L'humidité du sable analysé est de 5 à 6 %. Afin de s'assurer que les rapports des matières premières sont stables, l'humidité est régulièrement contrôlée.

Même une légère modification du rapport molaire peut induire d'importants changements dans la qualité requise du produit. Le mélange de matières premières est ensuite transmis à un four à sole rotatif et fondu à une température comprise entre 1100 et 1200 °C. La chaleur est générée par un brûleur à gaz, à contre-courant par l'orifice d'entrée du mélange de sable et de soude. Le temps de rétention du verre de sodium fondu dans le four est d'environ 5 heures. Du fait de la rotation continue, le produit fondu s'achemine lentement vers l'endroit le plus profond du four. Là, il sort du four sous la forme d'une pâte visqueuse et est placé sur un transporteur. La pâte se solidifie très rapidement sur le transporteur et ressemble à du verre. La pâte qui est immobile et flexible est mise en forme par un fût installé au-dessus du transporteur.

La figure 7.28 représente le principe de fonctionnement d'un four à sole rotatif.

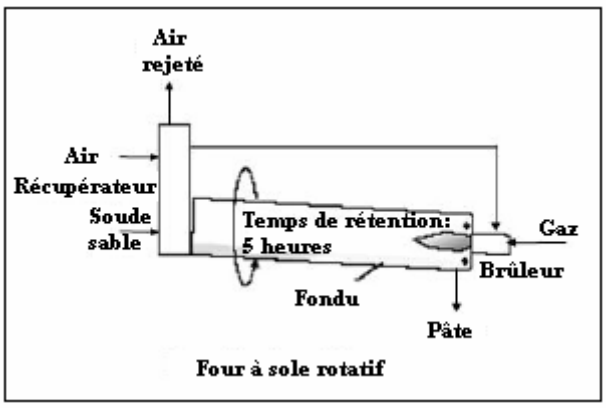


Figure 7.28 : principe de fonctionnement d'un four à sole rotatif
[43, UBA-Allemagne, 2001]

Le silicate de sodium solide ainsi produit est introduit dans une cuve de stockage puis dans un autoclave (cuve de fusion), où il est dissous dans de l'eau. Tout d'abord, les autoclaves sont remplis avec du gaz puis de l'eau adoucie est ajoutée. Pendant le cycle de rotation, les autoclaves sont mis sous pression à l'aide de vapeur vive (160 °C, à 8 bar). Une fois que le procédé de dissolution est terminé, le verre soluble liquide est introduit dans un mélangeur. Après l'ajout d'additifs de filtration, comme du gel de silice ou de la perlite, les contaminants sont séparés du produit dans un filtre-presse à membrane. Le produit final transparent obtenu, possédant une teneur en solide d'environ 36%, est finalement introduit dans des cuves de stockage.

Le gâteau de filtration est constitué de sable non-dissous, de traces d'oxyde de fer, de calcium, d'aluminium, d'additifs de filtration et de traces de poussières issues du traitement du gaz rejeté. Le gâteau de filtration est lavé afin de rincer la solution de verre soluble. Ceci permet également d'éviter que le gâteau de filtration se solidifie trop rapidement, ce qui empêcherait sa récupération. Approximativement 80 % du gâteau de filtration est recyclé et fondu de nouveau avec du sable et du carbonate de soude. Environ 20 % du gâteau de filtration est séparé du procédé de recyclage et est réutilisé, par exemple, dans l'industrie de la construction. La solution de verre soluble extraite par rinçage du gâteau de filtration est recyclée vers la cuve de stockage et de nouveau filtrée, tandis qu'une partie de celle-ci est mise au rebut sous la forme d'eaux usées.

7.8.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

7.8.3.1 Procédé avec le four à cuve - consommation d'énergie

Comme alternative à la récupération de chaleur dans un récupérateur, l'air de combustion peut être préchauffé, comme représenté sur la figure 7.29, en utilisant des régénérateurs en alternance. Le gaz usé chaud sort par une couche de briques, qui est chauffée par le gaz usé chaud. Après un certain temps, un autre régénérateur est utilisé. Le régénérateur chaud est maintenant rempli avec de l'air froid entrant, qui est chauffé par les briques chaudes. Un fonctionnement continu est atteint en changeant régulièrement de régénérateurs. Le principe du contre-courant de l'air entrant et rejeté ne peut pas être utilisé dans le cas d'un four à cuve.

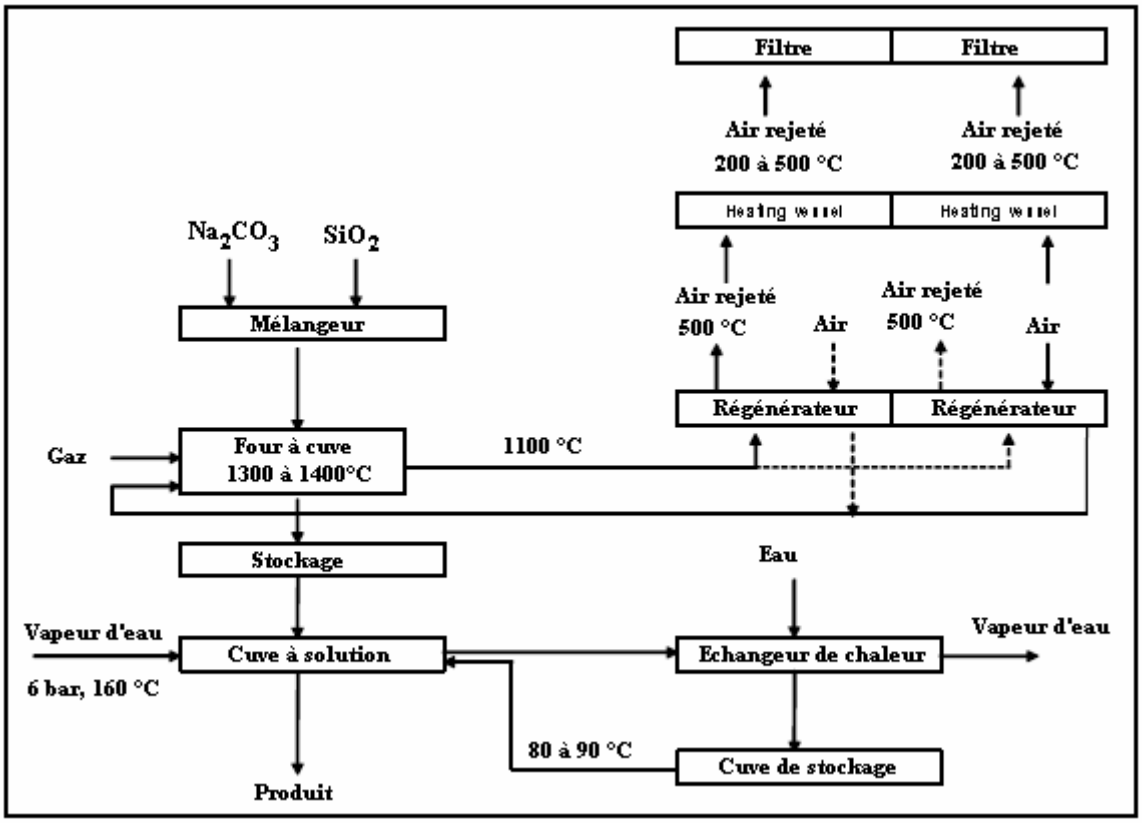


Figure 7.29 : récupération de la chaleur par les régénérateurs
[43, UBA-Allemagne, 2001]

Avec des rapports molaires similaires (3,3 à 3,45), la demande énergétique spécifique du four à cuve peut être similaire à celle du four à sole rotative. Quand on prend en considération la production d'énergie secondaire dans les régénérateurs, le rendement énergétique global du four à cuve peut être pratiquement aussi élevé que pour le four à sole. La demande énergétique spécifique pour le verre soluble liquide est au maximum de 0,1 tonne de vapeur d'eau/tonne de solution, ce qui équivaut approximativement à 280 MJ/tonne de verre soluble liquide.

7.8.3.2 Procédé avec le four à cuve - émissions

La figure 7.30 représente les différentes sources d'émission dans la production du silicate de sodium avec un four à cuve et leurs charges spécifiques :

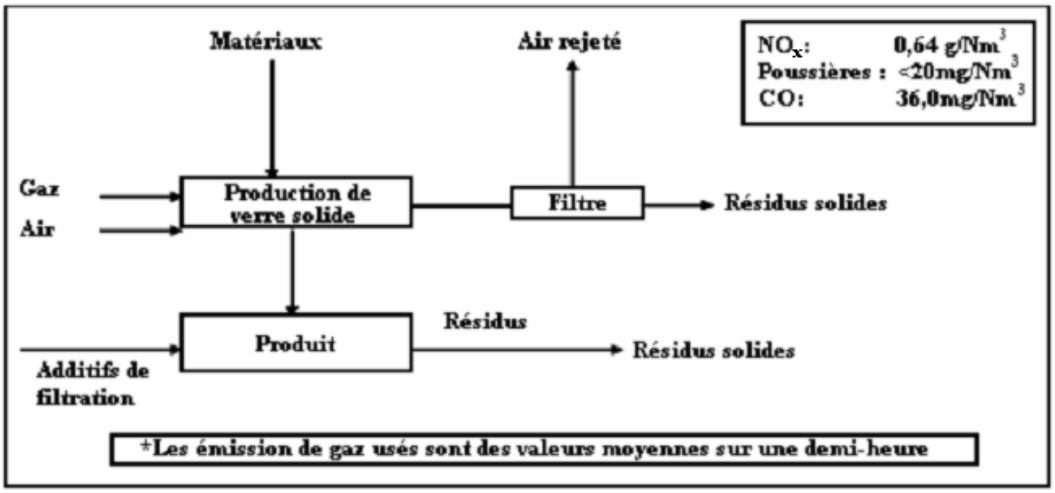


Figure 7.30 : émissions issues de la production de silicate de sodium avec un four à cuve
[43, UBA-Allemagne, 2001]

7.8.3.2.1 Emissions dans l'air

Le tableau 7.52 donne les concentrations de l'air rejeté par une installation de production utilisant un four à cuve. Les valeurs d'émission (mg/Nm^3) concernent l'air dans un état standard (273 °K, 101,3 kPa) après l'élimination de la vapeur d'eau. Les résultats obtenus se rapportent à une teneur en oxygène dans l'air rejeté de 8 %. Les émissions de dioxyde de soufre dépendent fortement du combustible utilisé pour la production du silicate de sodium. Quand du gaz naturel est utilisé, les émissions de SO_2 sont très basses. Dans le cas du mazout (< 1 % de S), les émissions de dioxyde de soufre devront être réduites par des mesures secondaires. Cependant, ceci ne s'applique pas aux fours à gaz qui utilisent du mazout en cas d'urgence seulement (dans le cas d'une rupture d'alimentation en gaz).

La composition de l'air rejeté par un site de production fonctionnant avec un four à cuve et du gaz naturel est présentée dans le tableau 7.52.

Paramètre	Unité	Valeur moyenne maximale toutes les demi-heures
Monoxyde de carbone	mg/Nm^3	36,0
Oxyde d'azote	mg/Nm^3	640
Oxyde de soufre (en fonction du combustible)	mg/Nm^3	100
Émission de poussières	mg/Nm^3	< 20
Composés chlorés gazeux inorganiques, comme le chlorure d'hydrogène	mg/Nm^3	2,0
Fluorure et fluor gazeux ou composés volatils, comme le fluorure d'hydrogène	mg/Nm^3	0,4
Ceci est basée sur un déchet gazeux sec en conditions normales, teneur en oxygène de 8 % en volume.		

Tableau 7.52 : composition de l'air rejeté - site avec four à cuve et utilisant du gaz naturel [43, UBA-Allemagne, 2001]

Le tableau 7.53 présente les concentrations des émissions dans le déchet gazeux d'un autre producteur, utilisant un four à cuve et du mazout :

Paramètre	Concentrations (valeurs moyennes toutes les demi-heures)
Poussières	14 mg/Nm^3
Oxyde d'azote	406 mg/Nm^3
Monoxyde de carbone	< 4 mg/Nm^3 (valeurs maximales moyennes toutes les demi-heures), dans la limite mesurable dans la plupart des cas
Dioxyde de soufre	364 mg/Nm^3
Chlorure d'hydrogène	3,8 mg/Nm^3
Fluorure d'hydrogène	1,07 mg/Nm^3
Ceci est basée sur un déchet gazeux sec en conditions normales, teneur en oxygène de 8 % en volume.	

Tableau 7.53 : concentrations des émissions dans le déchet gazeux - site avec four à cuve et utilisant du mazout [43, UBA-Allemagne, 2001]

La différence principale entre un four à cuve et un four à sole rotatif est la concentration en NO_X dans l'air rejeté. Davantage d'hydrogène est converti en NO_X dans un four à cuve à cause des températures de fonctionnement plus élevées.

7.8.3.2.2 Emissions dans l'eau

Dans le cas de la production de silicate de sodium avec un four à cuve, le gâteau de filtration n'est pas recyclé. Par conséquent, avec cette option, il n'y a par de procédés de lavage et aucune émission d'eau usée, sauf quand un élévateur refroidi par eau est utilisé, auquel cas il y aura des émissions d'eau usée.

7.8.3.2.3 Déchets solides

La quantité de résidus est très basse. La quantité d'additifs de filtration est d'environ 0,3 à 0,4 kg/tonne de verre soluble liquide.

7.8.3.3 Four à sol rotatif - consommation d'énergie

7.8.3.3.1 Consommation d'énergie dans la production de verre soluble solide

Le coût de l'énergie utilisée dans la production de verre soluble solide est déterminé par la demande énergétique. Dans la plupart des cas, la demande énergétique de la production du silicate de sodium dépend :

- du type et de l'efficacité de la récupération d'énergie
- du temps de rétention dans le réacteur

La figure 7.31 représente le système de récupération de chaleur dans une installation de production de silicate de sodium basée sur un four à sole rotatif.

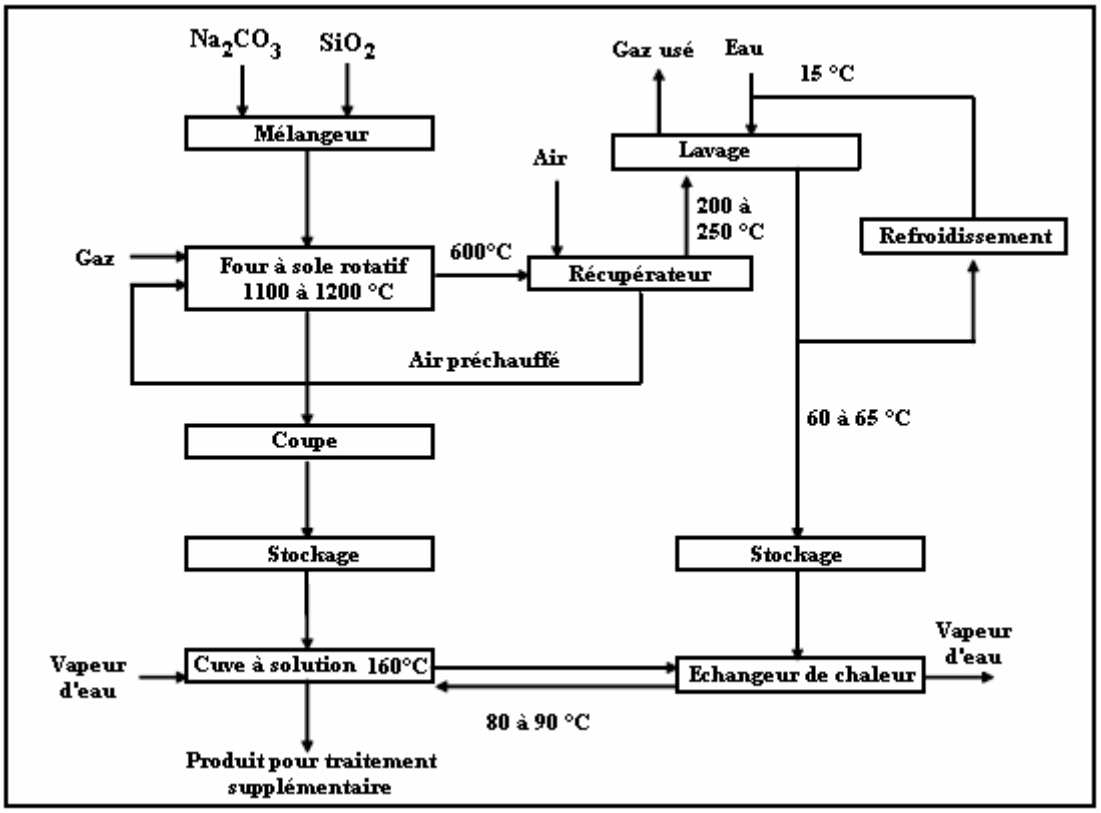


Figure 7.31 : principe de la récupération de chaleur dans une installation de production de silicate de sodium (four à sole rotatif)
[43, UBA-Allemagne, 2001]

Afin d'accroître l'efficacité énergétique et de répondre à la demande énergétique dans une installation de production de silicate de sodium utilisant un four à sol rotatif, les principes suivants doivent être pris en considération :

Principe du contre-courant
Pour obtenir une récupération maximale d'énergie, le déchet gazeux chaud chauffe la matière première entrante autant que possible. Par conséquent, le mélange de sable et de soude doit être acheminé à contre-courant de l'air rejeté sortant. Le four tourne et le mélange de sable et de soude est donc chauffé

à une température de fusion très élevée (supérieure à 1100 °C). Dans le même temps, l'air usé quitte le four à environ 600 °C. Ceci permet un échange de chaleur intense entre la matière première entrante et l'air rejeté.

Récupérateur pour le préchauffage de l'air
La chaleur restante dans l'air rejeté est utilisée pour préchauffer l'air entrant dans le procédé de combustion. Par conséquent, l'air rejeté par le four est envoyé dans un récupérateur, où il est refroidi de 600 °C à une température comprise entre 200 et 250 °C. Dans le même temps, l'air entrant est chauffé jusqu'à une température comprise entre 350 et 400 °C avant sa combustion.

Temps de rétention
Un autre facteur très important, déterminant le coût de l'énergie utilisée dans la production de verre soluble solide, est le temps de rétention du matériau dans le four. Dans l'installation de production mentionnée ci-dessus, le temps moyen de rétention est d'environ 5 heures. La vitesse d'écoulement de la charge dépend également de la vitesse de rotation, qui peut être facilement modifiée.

Les facteurs mentionnés ci-dessus déterminent la consommation spécifique d'énergie dans une installation de production de silicate de sodium utilisant un four à sole rotatif (120 Nm^3 de gaz naturel par tonne de silicate de sodium solide produit, 1 Nm^3 de gaz naturel ~ 33000 kJ).

7.8.3.3.2 Consommation d'énergie dans la production de verre soluble liquide

En plus de la demande énergétique pour fondre les matériaux intrants, de la vapeur d'eau est nécessaire pour la solution de silicate de sodium solide. Dans l'installation de production de silicate de sodium utilisant un four à sole rotatif mentionnés ci-dessus, de la vapeur d'eau à 8 bar et à une température de 160 °C est utilisée. La demande spécifique en vapeur d'eau est de 0,1 tonne par tonne de verre soluble liquide, ce qui équivaut à approximativement 280 MJ/tonne de verre soluble liquide. Le type de vapeur d'eau dépend de la vitesse de dissolution du silicate de sodium solide.

7.8.3.4 Four à sole rotatif - émissions

Les procédures de production induisent différentes émissions (air usé, eau usée et résidus). Les diverses sources d'émission et leurs charges spécifiques dans le cas de la production de silicate de sodium avec un four à sole rotatif (procédé en solution et filtration inclus) sont indiquées sur la figure 7.32.

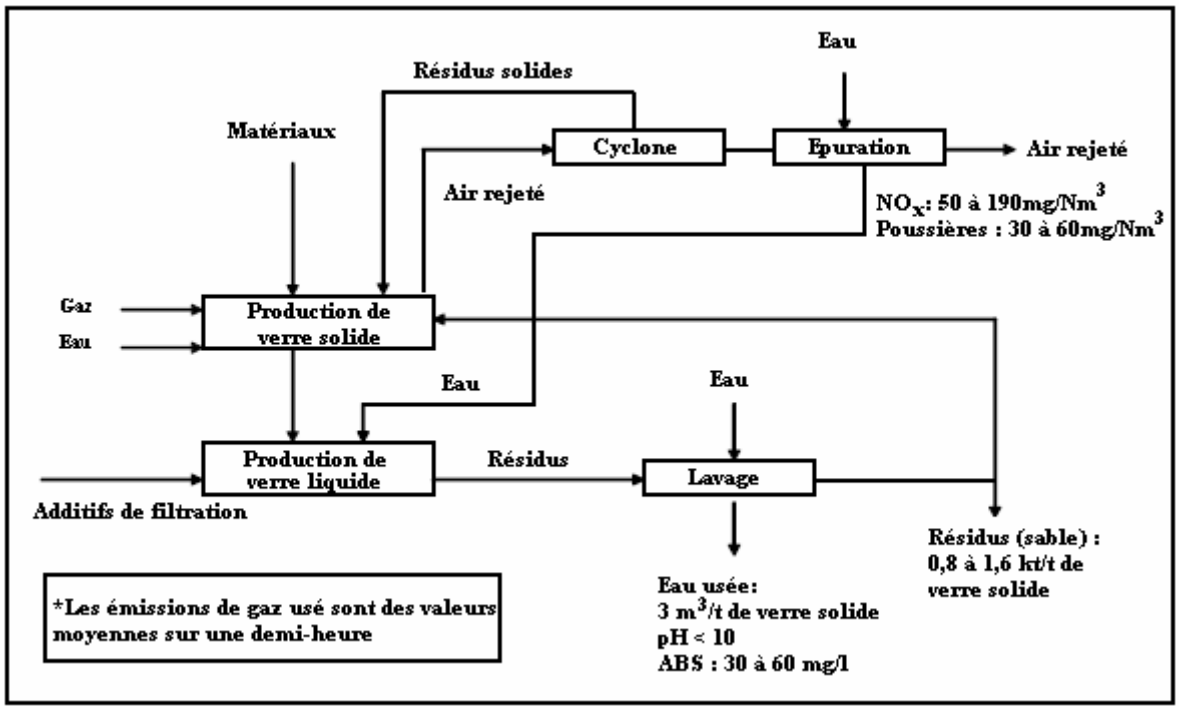


Figure 7.32 : émissions issues de la production de silicate de sodium avec un four à sole rotatif [43, UBA-Allemagne, 2001]

7.8.3.4.1 Emissions dans l'air

La composition de l'air usé dépend des réactions chimiques et des conditions du procédé de combustion. Du CO_2 est généré par la réaction de la soude et du sable quartzeux. Du dioxyde de carbone est également généré par la combustion du gaz et de l'air.

Le tableau 7.54 donnent des niveaux spécifiques d'émission et les concentrations des polluants. Les valeurs concernent l'air dans un état standard (273 °K, 101,3 kPa) et sont données en mg/Nm^3 après l'élimination de la vapeur d'eau. Ils se rapportent à une teneur en oxygène dans le gaz rejeté de 8 %.

Paramètre	Émissions spécifiques par tonne de verre soluble	Concentrations
Dioxyde de carbone issu de la combustion du gaz Dioxyde de carbone issu de la réaction	238 kg 165 kg	
Oxyde d'azote	0,075 à 0,32 kg	< 200 mg/Nm^3
Poussières	45 à 85 g	< 50 mg/Nm^3
Les concentrations sont des valeurs moyennes sur une demi-heure, basées sur plusieurs mesures, teneur en oxygène de 8 % en volume.		

Tableau 7.54 : émissions et concentrations des polluants dans l'air rejeté – four à sole rotatif [43, UBA-Allemagne, 2001]

7.8.3.4.2 Emissions dans l'eau

Les émissions d'eaux usées dépendent de la qualité souhaitée pour le verre soluble produit et de la nécessité de filtrer le verre soluble liquide. Comme les exigences sur la qualité du produit augmentent régulièrement, la filtration du verre soluble liquide est susceptible de devenir obligatoire dans le futur.

Dans le cas de la production du silicate de sodium avec un four à sole rotatif mentionné ci-dessus, les émissions d'eaux usées sont provoquées par le procédé d'adoucissement et le procédé de lavage du gâteau de filtration. L'eau usée est alcaline avec une valeur de pH ≤ 10.

La concentration en solide pouvant se déposer oscille entre 30 et 60 mg/l. Cependant, il n'y a cependant pas ou extrêmement peu d'éléments organiques et de métaux lourds dans l'eau usée. Le volume d'eau usée se situe entre 0 et 3 m^3/tonne de verre soluble.

7.8.3.4.3 Déchets solides

Avec le four à sole rotatif, on trouve environ 1 % de résidu par tonne de verre soluble. Ceci s'explique par le fait que le sable quartzeux ne réagit pas 100 % avec le carbonate de sodium. Les autres résidus issus du traitement du gaz usé sont moins importants.

Les résidus sont séparés du produit par filtration du verre soluble liquide. 0,5 à 1 kg d'additifs de filtration par tonne de verre soluble liquide doivent être ajoutés pour le reste des résidus solides.

Dans le procédé de production de silicate de sodium utilisant un four à sole rotatif, environ 0,8 à 1,6 kg de résidu par tonne de silicate de sodium solide sont générés. Ceci équivaut à environ 20 % du volume total du gâteau de filtration.

7.8.3.5 Intrants et extrants dans la production de verre soluble solide

Afin de réaliser une comparaison entre certaines données disponibles sur les niveaux de consommation et d'émission dans la production du silicate de sodium, le tableau 7.55 présente les

intrants et les extrants de la production du verre soluble solide, pris dans le BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre, comme suit :

Intrants par tonne de verre soluble		Extrants par tonne de verre soluble	
Matières premières		**Verre soluble produit**	1000 kg
Sable (sec)	772,1 kg		
Carbonate de sodium	399,6 kg	**Emissions dans l'air**	
Matériaux annexes		Fluorure (HF)	0,4 g
Eau (production de vapeur d'eau)	7,3 kg	Dioxyde de carbone**	540 kg
Produits chimiques pour le traitement de l'eau	0,1 kg	Monoxyde de carbone	0,258 kg
Consommation d'eau		Chlorure (HCl)	0,024 kg
Eau de procédé	0,28 m^3	Oxyde de soufre (sous forme de SO_2)	1,322 kg
Eau de refroidissement	0,94 m^3	Poussières	0,212 kg
Eau de lavage	0,18 m^3	Oxyde d'azote (sous forme de NO_2)	2,028 kg
(eau recyclée)	68 kg	**Eau usée**	0,28 m^3
Énergie*		BOD	0,17 g
Total	6053 MJ	COD	0,003 g
Récupérée	708 MJ	Solides en suspension	4,2 g
Consommation	5344 MJ	**Déchet solide**	0,65 kg

*Ce procédé était équipé d'une chaudière à récupération de chaleur
**Les émissions de dioxyde de carbone résultant de la réaction et du combustible

Tableau 7.55 : intrants et extrants dans la production de verre soluble solide

7.8.3.6 Intrants et extrants – silicate de sodium par la voie hydrothermique

Le tableau 7.56 présente les principales données moyennes du procédé hydrothermique (mélange et filtration) pour produire une liqueur de silicate de sodium à une RP de 2,0 contenant 48 % de solide.

Intrants par tonne de liqueur de silicate de sodium		Extrants par tonne de liqueur de silicate de sodium	
Matières premières		**Liqueur de silicate de Na produits (48 % de solides)**	1000 kg
Sable lavé	337 kg		
NaOH à 100 % (50 % aq)	209 kg	**Matériaux recyclables**	
Matériaux annexes		Résidus de filtration	0,7 kg
Eau (production de vapeur d'eau)	155 kg	Eau	69 kg
Additifs	0,7 kg	**Emissions dans l'eau**	
Consommation d'eau		Eau usée	0,11 m^3
Eau de procédé	0,46 m^3	COD (sous forme de g de O_2)	6,3 g
Eau de refroidissement	0,01 m^3	Chlorures (Cl^-)	47 g
Eau de lavage	0,30 m^3	Fer (Fe)	0,04 g
Énergie		Nitrates (NO_3^-)	0,14 g
Énergie du procédé	589 MJ	Phosphates (PO_4^-)	0,01 g
dont		Silicates	1643 g
Électricité	*53 MJ*	Solide en suspension	611 g
Gaz	*429 MJ*	**Déchet solide**	
Tous les autres procédés utilisés	*107 MJ*	Déchet minéral	8,7 kg
Énergie récupérée	Aucune	Résidus de filtration	1,2 kg
Production de combustible et distribution	184 MJ	Produits chimiques inertes	0,02 kg
Consommation d'énergie totale	773 MJ	**Émissions dans l'air**	Aucune

Tableau 7.56 : intrants et extrants dans la production du silicate de sodium par la voie hydrothermique
[116, M. Fawer, 1996]

Les quantités moyennes de sable (337 kg/t) et de NaOH (209 kg/t) utilisées dans ce procédé sont très proches des valeurs théoriques de 320 kg/t et de 206,5 kg/t respectivement. La dispersion est de 323 à 345 kg/t pour le sable et de 207 à 212 kg/t pour le NaOH.

L'utilisation moyenne d'énergie pour le procédé hydrothermique (mélange et filtration), comprenant la production de combustible et la distribution, pour produire une liqueur de silicate de sodium à un RP de 2,0 contenant 48 % de solide, est de 773 MJ/t, tandis que les chiffres pour les compagnies individuelles varient entre 400 et 1250 MJ/t.

7.8.4 Techniques à envisager dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à envisager dans la détermination de la MTD - se référer à la section 7.1.4

Le silicate de sodium (verre soluble solide) est produit par la fusion du carbonate de soude et du sable dans un processus extrêmement énergétique. Les principaux problèmes environnementaux posés par la production du silicate de sodium sont associés aux émissions dans l'air issues des fours fonctionnant au gaz naturel (ou au mazout).

Les capacités de production des fours sont de moins de 40 tonnes à plus de 350 tonnes par jour et sont principalement des fours à cuve à régénération ou à récupération, bien que des fours rotatifs soient utilisés – se référer au BREF sur le GLS, où d'autres configurations de fours utilisés en Europe sont également décrites.

A part l'émission des produits de combustion (CO_2, SO_X, NO_X), les émissions des fours contiennent également des poussières et des traces de chlorures et de fluorures qui étaient présents dans les matières premières (carbonate de soude et sable).

Il doit également être noté que dans la production du verre soluble liquide, des déchets solides sont générés à partir de l'étape de filtration (gâteau de filtration). Cependant, la quantité de résidus solides est tellement petite que les techniques à envisager dans la détermination de la MTD n'ont pas été examinées.

Par conséquent, les cinq techniques suivantes, concernant le nettoyage de l'air sortant des fours de silicate de sodium, ont pour objectif de réduire les émissions de poussières, de SO_2, de NO_X, de HCl et de HF dans l'atmosphère, et sont présentés ci-dessous.

7.8.4.1 Réduction des émissions de poussières en utilisant des filtrant en tissu ou des précipitateurs électrostatiques

Description
Afin de réduire les émissions de poussières issues de la production des silicates de sodium, des filtres en tissu ou des précipitateurs électrostatiques sont utilisés. Les systèmes de filtres en tissu sont utilisés pour de nombreuses applications dans l'industrie du verre, du fait de leur grande efficacité dans le contrôle de la matière particulaire fine rencontrée dans les opérations sur les minerais (se référer au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre). Cependant, les filtres en tissu peuvent ne pas être le choix préféré dans toutes les applications et, par conséquent, les précipitateurs électrostatiques devront également être envisagés, puisqu'ils sont capables de fonctionner dans des conditions extrêmement diverses et qu'ils ne sont pas particulièrement sensibles à la taille des particules. Quand cela est approprié, un système de filtres à sac ou un précipitateur électrostatique peuvent fonctionner conjointement avec un système d'épuration de gaz acide par voie sèche ou semi-sèche.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La réduction des émissions de poussières dans l'atmosphère.

Interactions entre les milieux
Il n'y a aucun désavantage rapporté provoqué par la mise en oeuvre de cette technique.

Données opérationnelles
Se référer aux informations incluses dans la Section 7.8.3 ci-dessus, et en particulier aux données incluses dans le tableau 7.52, le tableau 7.53 et le tableau 7.55.

Selon les normes environnementales allemandes, des filtres en tissu ou des précipitateurs électrostatiques devront être utilisés afin de réduire les émissions de poussières issues de la production des silicates de sodium (verre soluble liquide) à moins de 20 mg/m^3 d'air de sortie.

Se référer également au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre, dans lequel le niveau d'émission associé à l'utilisation d'un précipitateur électrostatique ou d'un filtre à sac dans le secteur des verres spéciaux (représentatif du verre soluble solide) est estimé à 5-30 mg/m^3 d'air de sortie.
Applicabilité
Cette technique peut être applicable aux installations produisant du silicate de sodium avec des fours à cuve continus et des fours à sole rotatifs. Pour les fours discontinus, se référer au BREF sur le GLS.

Economie
Aucune donnée soumise. Se référer au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
Se référer au tableau 7.49.

Littérature de référence
[43, UBA-Allemagne, 2001], [85, BEPRIP, 2004-2005]. Le BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre. Le BREF sur les Systèmes de Gestion/Traitement des Déchets Gazeux et des Eaux Usées Communes dans le Secteur de la Chimie.

7.8.4.2 Réduction des émissions de SO_2 en utilisant un combustible à faible teneur en soufre

Description
L'un des problèmes principaux dans la production des silicates de sodium est associé aux émissions des produits de combustion provenant du fonctionnement des fours, comme le SO_X. De plus, la teneur en sulfate dans le silicate solide fondu a une certaine influence sur le niveau des émissions de SO_X, mais dans une moindre mesure.

Par conséquent, pour maintenir les émissions de SO_2 issues des fours de silicate de sodium à un niveau bas, un combustible à faible teneur en soufre, de préférence un gaz naturel sans soufre, est utilisé. Le gaz naturel à faible teneur en soufre est largement disponible en Europe. Cependant plus le gaz est pur, plus le prix est élevé.

Si cela est nécessaire, un épurateur d'acide par voie sèche est envisagé comme mesure secondaire en fin de cycle pour réduire l'émission de SO_2, en particulier dans les installations de production de silicate de sodium basée sur le mazout. Cependant, ceci ne peut pas s'appliquer aux fours à gaz qui utilisent du mazout en cas d'urgence seulement (dans le cas d'une rupture d'alimentation en gaz).

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La réduction des émissions de SO_2 dans l'atmosphère.

Interactions entre les milieux
Il n'y a aucun désavantage rapporté provoqué par la mise en oeuvre de cette technique. Si cela est nécessaire, la désulfurisation potentiel d'un combustible fossile (gaz ou mazout) est normalement réalisée en amont du site de production de silicate de sodium.

Données opérationnelles
Se référer aux informations incluses dans la Section 7.8.3 ci-dessus, et en particulier aux données incluses dans le tableau 7.52, le tableau 7.53 et le tableau 7.55.

Selon les normes environnementales allemandes, un combustible à faible teneur en soufre, de préférence du gaz naturel sans soufre, devrait être utilisé afin de réduire les émissions de SO_2 provenant de la production des silicates de sodium (verre soluble solide) à moins de 200 mg/m^3 de gaz de sortie. Cependant, il doit être noté qu'avec un niveau d'émission de SO_2 inférieur à 200 mg/m^3 de gaz sorti, le recyclage de la poussière et du calcin dans le four peut être difficile.

Se référer également au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre (GLS), où les plages d'émissions de SO_2 pour l'industrie des verre spéciaux, y compris du verre soluble, sont indiquées à des niveaux de 200 à 500 mg/m^3 (four à gaz) et de 500 à 1200 mg/m^3 (four à mazout).

Applicabilité
Cette technique est applicable aux installations produisant du silicate de sodium avec des fours à cuve continus et des fours à sole rotatifs. Pour les fours discontinus, l'utilisation d'un combustible à faible teneur en soufre devrait être envisagée comme mesure primaire (pour les fours discontinus, se référer au BREF sur le GLS).

Economie
Aucune donnée soumise. Se référer au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
Se référer au tableau 7.49.

Littérature de référence
[43, UBA-Allemagne, 2001], [85, BEPRIP, 2004-2005]. Le BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre. Le BREF sur les Systèmes de Gestion/Traitement des Déchets Gazeux et des Eaux Usées Communes dans le Secteur de la Chimie.

7.8.4.3 Réduction des émissions de NO_x en utilisant des mesures primaire

Description
L'un des problèmes principaux dans la production des silicates de sodium est associé à l'émission des produits de combustion provenant du fonctionnement des fours, comme le NO_X. Afin de maintenir les émissions de NO_X dans l'atmosphère à un niveau bas, des mesures primaires sont utilisées, telles que : la réduction du rapport air/combustible, la réduction de la température de l'air de combustion, la combustion étagée, et en particulier les brûleurs à faible émission de NO_x. Les brûleurs à faible émission de NO_X sont des systèmes optimisés de combustion de combustible conçus pour minimiser la formation de NO_X lors de la combustion des combustibles fossiles (gaz, pétrole).

Une réduction des émissions d'environ 30 % est obtenue en utilisant ces systèmes optimisés. Les mesures primaires (par exemple, les brûleurs à faible émission de NO_X) peuvent être complétées par des mesures secondaires, c'est-à-dire l'application des techniques SNCR ou SCR.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La réduction des émissions de NO_X dans l'atmosphère.

Interactions entre les milieux
Aucune information détaillée soumise. Il doit être noté que d'après l'expérience accumulée par l'industrie du verre, les fours à gaz produisent des niveaux d'émission en NO_X plus élevés que les fours à mazout. Par ailleurs, l'utilisation de fours à mazout aboutit à des niveaux d'émission en SO_2 plus élevés qu'avec les fours à gaz.

Par conséquent, le choix du combustible en faveur du mazout est ici une option très limitée comme mesure primaire de réduction du NO_X. Se référer au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre.

Données opérationnelles
Se référer aux informations incluses dans la Section 7.8.3 ci-dessus, et en particulier aux données incluses dans le tableau 7.52, le tableau 7.53, le tableau 7.54 et le tableau 7.55. Selon les normes environnementales allemandes, des mesures primaires pour éliminer le NO_X devraient être utilisées, si nécessaire, avec des mesures secondaires pour éliminer le NO_X (SNCR ou SCR) afin de réduire les émissions de NO_X issues de la production des silicates de sodium (verre soluble solide) à moins de 500 mg/m^3 de gaz de sortie [85 ,BEPRIP, 2004-2005].

Se référer également au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre (GLS), où les plages d'émissions de NO_X (exprimées sous forme de NO_2) pour l'industrie des verre spéciaux, y compris du verre soluble, sont indiquées à des niveaux de 500 à 700 mg/m^3.

Applicabilité
Cette technique est applicable aux installations produisant du silicate de sodium avec des fours à cuve continus et des fours à sole rotatifs. Pour les fours discontinus, se référer au BREF sur le GLS.

Economie
Aucune donnée soumise. Se référer au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
Se référer au tableau 7.49.

Littérature de référence
[43, UBA-Allemagne, 2001], [47, InfoMil, 2002]. Le BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre. Le BREF sur les Systèmes de Gestion/Traitement des Déchets Gazeux et des Eaux Usées Communes dans le Secteur de la Chimie.

7.8.4.4 Réduction des émissions de HCl avec l'utilisation de soude à faible teneur en chlorure

Description
Le silicate de sodium (verre soluble solide) est produit par la fusion du carbonate de soude et de sable dans des fours fonctionnant avec du gaz naturel ou du mazout. A part l'émission des produits de combustion (CO_2, SO_X, NO_X), les émissions des fours contiennent également des poussières et des traces de chlorures et de fluorures qui étaient présents dans les matières premières (carbonate de soude et sable).

La teneur en ions chlorure est ici particulièrement importante (principalement sous forme de NaCl) dans le carbonate de soude utilisé pour la production du silicate de sodium. Le carbonate de soude possède une teneur résiduelle en NaCl d'environ 0,05 à 0,15 %. L'industrie du verre a poussé les producteurs de carbonate de soude à abaisser les taux de NaCl de manière importante ces dernières années (maintenant, généralement aux alentours de 0,1 %). Cependant, dans certains cas une teneur résiduelle de NaCl dans le carbonate de soude peut être plus élevée. Par conséquent, afin de réduire les émissions de chlorure d'hydrogène dans l'atmosphère, la mesure primaire à appliquer avant toutes autres est d'utiliser un carbonate de soude à faible teneur en chlorure.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La réduction des émissions de chlorure d'hydrogène dans l'atmosphère.

Interactions entre les milieux
Il n'y a aucun désavantage rapporté provoqué par la mise en oeuvre de cette technique.

Données opérationnelles
Se référer aux informations incluses dans la Section 7.8.3 ci-dessus, et en particulier aux données incluses dans le tableau 7.52, le tableau 7.53 et le tableau 7.55. Selon les normes environnementales allemandes, un carbonate de soude à faible teneur en chlorure devrait être utilisé pour la production du silicate de sodium, suivi si nécessaire par la mesure secondaire d'épuration des acides par voie sèche afin de réduire les émissions de chlorure d'hydrogène dans l'atmosphère à moins de 30 mg/m^3 [85, BEPRIP, 2004-2005]. Se référer également au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre

Applicabilité
Cette technique est applicable aux installations produisant du silicate de sodium avec des fours à cuve continus et des fours à sole rotatifs. Pour les fours discontinus, l'utilisation de carbonate de soude à faible teneur en chlorure devrait également être envisagée comme mesure primaire (pour les fours discontins, se référer au BREF sur le GLS).

Economie
Aucune donnée soumise. Se référer au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre.
Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
Se référer au tableau 7.49.

Littérature de référence
[43, UBA-Allemagne, 2001]. Le BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre. Le BREF sur les Systèmes de Gestion/Traitement des Déchets Gazeux et des Eaux Usées Communes dans le Secteur de la Chimie.

7.8.4.5 Réduction des émissions de HF à l'aide d'un épurateur d'acide par voie sèche

Description
Le silicate de sodium (verre soluble solide) est produit par la fusion du carbonate de soude et de sable dans des fours fonctionnant avec du gaz naturel ou du mazout. A part l'émission des produits de combustion, les émissions des fours contiennent également des poussières et des traces de chlorures et de fluorures qui étaient présents dans les matières premières (carbonate de soude et sable).

Dans certains cas, la teneur en ions fluorure est particulièrement importante (F^-) dans le sable utilisé pour la production du silicate de sodium (par exemple, quand un dépôt de dolomite est près d'une carrière de sable) et, par conséquent, la mesure primaire à appliquer est d'utiliser un sable à faible teneur en fluorure. De plus, en fonction des demandes des clients, des formules spécifiques de verre soluble solide peuvent nécessiter l'utilisation de sable contenant du fluorure, il y aura donc émission de fluorure d'hydrogène. L'ajout de calcin peut avoir une influence s'opposant aux émissions de fluorure d'hydrogène. Bien que le calcin puisse contenir une teneur élevée en fluorure, l'ajout de calcin diminuera la température de fusion et la volatilisation des fluorures.

Pour maintenir les émissions de fluorure d'hydrogène dans le gaz de sortie à un niveau bas, des matières premières à faible teneur en fluorure devraient être utilisées pour la production du silicate de sodium en combinaison avec l'épuration de l'acide par voie sèche. L'épuration de l'acide par voie sèche qui, si nécessaire, peut également être appliquée en tant que mesure secondaire de fin de cycle dans la réduction des émissions de SO_2 et de NO_X (voir Sections 7.8.4.2 et 7.8.4.4 ci-dessus), consiste en la dispersion de la substance réactive (l'absorbant) dans le flux de déchet gazeux. Les absorbants sont

choisis pour former des particules solides avec le SO_X, le HCl et le HF qui seront ensuite retirés du flux de déchet gazeux par un système de filtres à sac ou un précipitateur électrostatique.

Bénéfices obtenus pour l'environnement
La réduction des émissions de fluorure d'hydrogène dans l'atmosphère.

Interactions entre les milieux
Aucune information détaillée soumise.

Données opérationnelles
Se référer aux informations incluses dans la Section 7.8.3 ci-dessus, et en particulier aux données incluses dans le tableau 7.52, le tableau 7.53 et le tableau 7.55.

Selon les normes environnementales allemandes, une épuration de l'acide par voie sèche devrait être utilisée afin de réduire les émissions de fluorure d'hydrogène dans l'atmosphère à moins de 5 mg/m^3 de gaz de sortie. Se référer également au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre.

Applicabilité
Cette technique est applicable aux installations produisant du silicate de sodium avec des fours à cuve continus et des fours à sole rotatifs. Pour les fours discontinus, se référer au BREF sur le GLS.

Economie
Aucune donnée soumise. Se référer au BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre.

Motivation de la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'installations de production
Se référer au tableau 7.49.

Littérature de référence
[43, UBA-Allemagne, 2001], [85, BEPRIP, 2004-205]. Le BREF sur l'Industrie de la Fabrication du Verre. Le BREF sur les Systèmes de Gestion/Traitement des Déchets Gazeux et des Eaux Usées Communes dans le Secteur de la Chimie.

7.8.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du silicate de sodium

Pour des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et de son contenu, voir la Section 7.15.

Le silicate de sodium (verre soluble) est actuellement produit dans l'UE par :

- la voie du procédé par fusion, traditionnellement par le procédé dominant utilisant le four continu à cuve (certaines installations utilisent le procédé avec un four discontinu à cuve), mais également par le procédé continu utilisant un four à sole rotatif (une installation de production identifiée). Dans le procédé par fusion, des verres solubles à base de silicate de sodium (blocs) sont produits par la fusion directe d'un sable quartzeux pur (SiO_2) et de carbonate de soude (Na_2CO_3) dans des fours à mazout, à gaz ou électrique à des températures supérieures à 1000 °C. Ce procédé fournit des blocs de silicate de sodium possédant des rapports en poids (RP) compris entre 1,8 et 3,5 et représente approximativement 70 à 80 % des capacités de production de verre soluble dans l'UE.
- la voie du procédé hydrothermique, qui représente approximativement 20 à 30 % des capacités de production de verre soluble dans l'UE.

Ces deux procédés fournissent des produits de qualité différente (la voie par fusion donne des blocs de four et une solution de four de silicate de sodium à un RP de 3,3, tandis que la voie hydrothermique fournit une liqueur de silicate de sodium à un RP de 2,0, ces productions étant les plus illustratives pour les données incluses dans la section 7.8). Cependant, aucun procédé n'est choisi en tant que MTD et les conclusions pour le deux procédés sont présentées ici en parallèle.

Du fait d'un volume très limité d'informations soumises sur le procédé discontinu, seules des conclusions claires sur les MTD (par exemple, en rapport avec la pureté des matières premières utilisées pour la production du verre soluble ou l'utilisation de combustible à faible teneur en soufre) sont également applicables aux fours discontinus fonctionnant dans le procédé par fusion.

Cependant, il doit être noté que le procédé discontinu introduit de grandes variations dans les concentrations des émissions tout au long de chaque cycle, ce qui obligerait l'installation d'équipement très coûteux pour atteindre les valeurs indiquées pour le procédé continu. Il doit également être mentionné que le procédé discontinu est habituellement utilisé par les fours à cuve de petite capacité (< 20 tonne/jour) et que, par conséquent, l'installation d'équipement supplémentaire rendrait l'installation de production utilisant le procédé discontinu économiquement non viable.

Pour la production du silicate de sodium par la voie du procédé par fusion, les MTD consistent à :

1. Réduire les émissions de poussières dans l'air à une valeur comprise entre 10 et 20 mg/Nm^3 de gaz de sortie (valeurs moyennes sur une demi-heure) pour un four continu à cuve. Il peut être utilisé des techniques telles que des modifications pour améliorer le four/la combustion, des épurateurs et des filtres en tissu. Quand seulement des mesures primaires peuvent être appliquées, des valeurs allant jusqu'à 50 mg/m^3 sont atteintes.

Réduire les émissions de poussières dans l'air à une valeur comprise entre 30 et 60 mg/Nm^3 de gaz de sortie (valeurs moyennes sur une demi-heure) pour un four à sole rotatif. Des techniques telles que des épurateurs peuvent être utilisées.

2. Réduire les émissions de SO_2 dans l'air à une valeur comprise entre 100 et 200 mg/Nm^3 de gaz de sortie (valeurs moyennes sur une demi-heure) en utilisant un combustible à faible teneur en soufre (gaz naturel) à la fois dans le fonctionnement du four continu et du four discontinu (voir les Sections 7.8.3.2.1 et 7.8.4.2).

Notes :
Les objectifs de performance des MTD mentionnés ci-dessus peuvent ne pas être satisfaits quand :

- les poussières du verre soluble et le calcin sont recyclés dans le four
- les fours à gaz utilisent du mazout en cas d'urgence (pendant les périodes d'interruption de l'alimentation continue en gaz)
- l'installation de production de silicate de sodium est basée sur le mazout, des émissions traditionnellement plus élevées sont obtenues pouvant ensuite être réduites en utilisant des mesures secondaires, comme un épurateur d'acide par voie sèche.

3. Réduire les émissions de NO_X issu du four à cuve dans l'air à une valeur comprise entre 400 à 600 mg de NO_2/Nm^3 de gaz de sortie (valeurs moyennes sur une demi-heure) en utilisant des mesures primaires, comme : la réduction du rapport air/combustible, la réduction de la température de l'air de combustion, la combustion étagée, et en particulier les brûleurs à faible émission de NO_x (voir les Sections 7.8.1.3, 7.8.3.2.1 et 7.8.4.3).

Notes :
Pour le four à sole rotatif, les émissions de NO_X établies sont à un niveau bien plus bas de 50 à 190 mg de NO_2/Nm^3 de gaz de sortie, puisque davantage d'azote (provenant de l'air de combustion) est converti en NO_X dans un four à cuve du fait des températures de fonctionnement plus élevées.

Les fours à gaz produisent davantage d'émissions de NO_X que les fours à mazout. Cependant, du fait des émissions de SO_2 plus élevées provenant des fours à mazout, le choix du combustible en faveur du mazout est une option très limitée comme mesure de réduction du NO_X. Par conséquent, si cela est nécessaire dans une situation locale donnée, les mesures primaires pour éliminer de NO_X devraient être complétées par des mesures secondaires d'élimination de NO_X, c'est-à-dire l'application des techniques SNCR ou SCR.

4. Réduire les émissions combinées des composés chlorés et fluorés à une valeur comprise entre 2,5 et 5 mg de (HCl + HF)/Nm^3 de gaz de sortie (valeurs moyennes sur une demi-heure) en utilisant du carbonate de soude à faible teneur en chlorure et en fluorure comme mesure primaire pour la réduction des émissions d'halogènes dans l'air (voir les Sections 7.8.3.2.1 et 7.8.4.4).

Notes :
L'utilisation de carbonate de soude à faible teneur en chlorure et en fluorure devrait envisagée comme mesure primaire pour la réduction des émissions d'halogènes dans l'air dans les fours discontinus.

5. Réduire les émissions de composés fluorés à une valeur comprise entre 0,4 et 1 mg de HF/Nm^3 de gaz de sortie (valeurs moyennes sur une demi-heure) en utilisant un sable à faible teneur en fluorure comme mesure primaire pour la réduction des émissions de fluor dans l'air et, si nécessaire, la combiner à une épuration de l'acide par voie sèche comme mesure secondaire de fin de cycle (également utilisée dans la réduction des émissions de SO_2 et de HCl dans l'air) - voir les Sections 7.8.3.2.1 et 7.8.4.5.

6. Maintenir la consommation globale d'énergie dans la production du silicate de sodium dans la plage de 4 GJ par tonne de verre soluble produit avec le four à sole rotatif à 5 GJ par tonne de verre soluble produit avec le four continu à cuve en appliquant les systèmes de récupération d'énergie disponibles utilisés dans le four à sole rotatif (principe du contre-courant appliqué, récupérateurs de chaleur utilisés pour le préchauffage de l'air, temps de rétention du produit modifiable) et dans le four à cuve (régénérateur de chaleur, chaudières récupération de chaleur) - voir les Sections 7.8.3.1, 7.8.3.3 et 7.8.3.5.

Notes :
La cible de performance mentionnée ci-dessus associée aux MTD pour les fours à cuve (5 GJ par tonne de verre soluble solide produit) peut ne pas être satisfaite quand le procédé discontinu est utilisé habituellement avec des fours à cuve de petite capacité et de rendement énergétique médiocre.

Pour la production du silicate de sodium par la voie hydrothermique, les MTD consistent à :

1. Maintenir la consommation de matières premières au niveau de 323 à 337 kg de sable et de 207 à 209 kg de NaOH par tonne de liqueur de silicate de sodium à 48 % produite en utilisant un meilleur contrôle du procédé dans les étapes de mélange et de filtration du procédé afin de minimiser le déversement du silicate de sodium dans l'eau (voir les Sections 7.8.1.2, 7.8.2.3 et 7.8.3.6).

2. Maintenir la consommation nette d'énergie dans le procédé dans la plage de 0,4 à 0,6 GJ par tonne de liqueur de silicate de sodium à 48 % produite en utilisant un meilleur contrôle du procédé dans les étapes de mélange et de filtration du procédé (voir les Sections 7.8.1.2 et 7.8.3.6).

7.9 Carbure de silicium

7.9.1 Informations générales

7.9.1.1 Introduction

Le carbure de silicium (SiC) est une substance qui ne se présente à l'état naturel que sous la forme d'une moïssanite minérale dans le fer de météorite de Canon Diablo en Arizona, aux Etats-Unis d'Amérique.

Le carbure de silicium trouve des applications dans la production d'abrasifs (en raison de sa dureté extrême), de réfractaires sophistiqués, de résistances électriques à haute température (en raison de sa conductivité électrique) et de diodes pour des redresseurs électriques (en raison de ses propriétés semi-conductrices). Il est également utilisé dans l'industrie métallurgique. Traditionnellement, les industries métallurgiques, des abrasifs et des réfracteurs sont les plus grands utilisateurs du carbure de silicium. Le SiC est également utilisé pour les éléments chauffants dans des fours électriques et des dispositifs électroniques. La production actuelle en Europe se partage approximativement entre 50 % pour la qualité métallurgique et 50 % pour la qualité supérieure destinée aux applications pour les réfractaires et les abrasifs. La part de marché pourra toutefois être différente des chiffres indiqués ci-dessus.

La première production commerciale a commencé à la fin du dix-neuvième siècle lorsque Acheson a développé un procédé de réaction du sable et du coke dans un four à résistance. Il s'agit encore aujourd'hui du procédé de fabrication de base du carbure de silicium. En 2005, on a estimé la production mondiale à environ 750 000 tonnes par an.

Les usines européennes suivantes produisent du carbure de silicium :

Pays	Lieu	Capacité (tonnes par an*)
Norvège	Orkanger, Orkdal	15 000
	Arendal	25 000
	Lillesand	18 000
Roumanie	Turda	20 000
	Titu, Slatina	30 000
Russie	Volgograd	72 000
Espagne	Mansilla de las Mulas, Puente de Vadillos	30 000
Suisse	Bodio	Inconnue
Pays-Bas	Delfzijl	65 000
Ukraine	Zaporozsky	30 000
* basées sur des données de 2002		

Tableau 7.57 : Producteurs de carbure de silicium en Europe et capacités évaluées des usines de SiC [67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]

La production du SiC est influencée par deux contraintes importantes. Elle consomme une quantité d'énergie importante et de nombreux producteurs ont donc implanté leurs usines près des sources d'énergie de faible coût. Une autre contrainte, qui affecte de plus en plus la plupart des producteurs en Europe et aux Etats-Unis, est la nécessité de se conformer à de strictes réglementations environnementales.

7.9.1.2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés du carbure de silicium en font un matériau utile pour divers procédés de fabrication. Il s'agit d'un matériau très dur occupant une position relative élevée sur l'échelle de dureté de Moh entre l'alumine à 9 et le diamant à 10. Il a une résistance à la chaleur très élevée, dans des conditions réductrices, se sublimant à approximativement 2 700 °C. Il a également une conductivité thermique très élevée. Bien que très dur, il est également très fragile, compliquant le maintien de pièces de grandes dimensions intactes.

Chimiquement, SiC est un matériau très non mouillant, lui donnant une résistance élevée à de nombreuses scories et à de nombreux métaux fondus. Puisque les scories ne recouvrent pas bien le SiC, celui-ci inhibe toute réaction avec elles.

La teneur en SiC dans la qualité métallurgique est dans la gamme de 60 à 90 %. La teneur dans la qualité supérieure sera plus élevée que 90 %, typiquement de 97 à 98 %.

7.9.2. Procédés et techniques appliqués

Le carbure de silicium est produit commercialement par une réaction électrochimique à haute température de sable siliceux (quartz) et de carbone (habituellement du coke de pétrole à teneur en soufre faible ou moyenne) de qualité supérieure, choisis pour leur pureté et leur taille de particule. Le procédé réalisé dans des fours à résistance électrique mis en œuvre en discontinu consomme beaucoup d'énergie (typiquement de 6,2 à 8 MWh/t de SiC à 100 %).

La réaction de base est :

$$SiO_2 + 3\ C \rightarrow SiC + 2\ CO$$

La réaction requiert 2,8 à 2,9 kg de matière première pour 1 kg de SiC. La consommation stœchiométrique est de 2,4 kg de matières premières. Le reste est principalement de l'humidité, des produits volatils et du soufre.

La résistance chauffante est immergée dans le produit de départ préalablement mélangé, et la réaction a lieu autour de la résistance. Une fois que le cycle de réaction est terminé, on laisse le four se refroidir, et on récupère différentes qualités de carbure de silicium, en fonction de leur distance à l'électrode.

Un schéma de principe simplifié donné sur la figure 7.33 illustre l'application d'une technique de four à SiC.

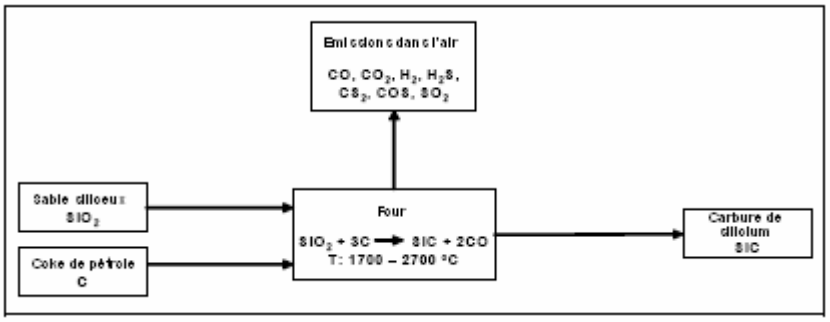


Figure 7.33 : Diagramme simplifié de la production de carbure de silicium [67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]

La plupart des producteurs dans le monde utilisent des variations du four électrique de Acheson. Lorsque le four est démarré, les électrodes en carbone sont jointes par le noyau en graphite, qui se trouve sur la longueur du four au milieu du mélange qui remplit le four. Le courant électrique passant par le noyau de résistance génère une température d'environ 2 400 °C. Dans une période de 2 à 20 jours, en fonction de la taille du four et du transformateur, la réaction chimique de la silice et du carbone est achevée. Une fois que le cycle du four est achevé, le résultat est un lingot de carbure de silicium constitué de 80 à 100 % de SiC. La pureté de SiC diminue du noyau du lingot vers les couches externes.

On réutilise toute matière n'ayant pas réagi dans un nouveau lot. La matière SiC de qualité supérieure, interne, est très compacte et est souvent désignée sur le marché par SiC « cristallin » ou SiC brut. La matière externe de qualité inférieure est désignée « amorphe » ou « métallurgique ».

Le carbure de silicium produit dans le lot est trié : une partie nécessite un retraitement, alors que le produit de meilleure qualité est broyé pour satisfaire la distribution de taille de particule appropriée. Après élimination du cylindre de SiC et sa division, le produit brut est broyé et trié, habituellement dans des installations de raffinage spécifiques, selon la qualité et la taille de particule du SiC.

Les émissions dans l'air représentent une préoccupation majeure des procédés de production du SiC. En particulier, on peut récupérer le monoxyde de carbone, mais certaines usines n'ont pas la possibilité d'entreprendre une telle récupération.

7.9.2.1 Réglage de four – conception traditionnelle

La plupart des installations de production du SiC dans le monde sont constituées de fours de SiC de type stationnaire traditionnels. L'installation traditionnelle comprend deux à six fours par groupe avec un transformateur.

Les fours sont placés à l'intérieur de chambres de four et sont habituellement équipés de côtés réfractaires amovibles. Un four de SiC mobile est constitué d'une seule sole ou d'une série couplée de sections à roues. Il peut être déplacé d'un endroit à l'autre sur des rails.

La taille des fours classiques varie de 10 à 20 m. Leurs rendements thermiques s'élèvent à 50 à 65 %. Le temps de réaction dans le four traditionnel est d'environ un à trois jours. Le réglage traditionnel est caractérisé par un rendement plus élevé en SiC cristallin, en raison d'un gradient de température relativement élevé.

7.9.2.2. Réglage de four – conception de freiland

Dans les années 1970, une nouvelle conception appelée « freiland » a été développée. Les fours de SiC de haute capacité ont une longueur allant jusqu'à 60 m, avec des électrodes inférieures (ligne droite en forme de U) et sans extrémité sur les parois latérales. Les fours sont placés à l'extérieur. La durée de réaction est d'environ huit jours.

La nouvelle conception permet une réduction de certains des problèmes environnementaux issus de la production du SiC. Cependant, le rendement thermodynamique du four de freiland sans collecte de gaz est rapporté comme étant dans la même gamme que celui du réglage de four traditionnel, le procédé de freiland ayant un meilleur rendement en énergie en raison d'une plus grande capacité du four et d'une meilleure isolation.

Si le gaz de traitement est collecté sous la feuille en PE, il peut être traité en conséquence. L'énergie issue du gaz de traitement peut en outre être récupérée dans une usine de récupération d'énergie. Cela améliore d'autant le rendement thermodynamique global.

La technique du four de freiland est appliquée aux Pays-Bas, aux Etats-Unis, au Brésil et au Venezuela.

Les producteurs de SiC à la fois des Pays-Bas et des Etats-Unis utilisent un système de prévention de pollution intégré en collectant les gaz sous la feuille et utilisent une installation de désulfuration. L'usine de SiC des Pays-Bas présente également une installation pour la récupération d'énergie. Les producteurs de SiC à la fois brésiliens et vénézuéliens brûlent le gaz de traitement sur le four.

7.9.3. Niveaux de consommation et d'émission actuels

En considérant l'impact environnemental de la production du SiC, on pourra faire une distinction entre les deux réglages de four différents – les techniques traditionnelles et de freiland. Les deux techniques peuvent différer en termes de ou avoir des applications et des possibilités environnementales différentes vis-à-vis des techniques au point de rejet.

Les émissions ont pour origine les activités de production suivantes :

- le terrain du four
- la mise en œuvre du four
- le triage et le traitement du carbure de silicium brut
- le stockage et le transport du carbure de silicium.

Les émissions peuvent également être liées à l'utilisation d'installations environnementales concernant la technique du four :

- la collecte des gaz
- la désulfuration
- la récupération d'énergie
- les techniques d'élimination des NO_x (oxydes d'azote)
- la lutte contre les poussières et la collecte des poussières
- les cokes de pétrole à faible teneur en soufre
- le traitement des eaux usées.

L'utilisation des matières premières de sable siliceux et de carbone est indépendante de la conception du four.

7.9.3.1. Emissions dans l'air

Le gaz de traitement est la source la plus importante des émissions dans l'air. Environ 92 à 95 % du gaz de traitement est formé par du CO, H_2 et CO_2. Le reste contient H_2S, CS_2, CO_2, N_2, O_2, CH_4 et des traces de CH_3SH. Les composés soufrés volatils (SO_2, H_2S, CS_2, COS et CH_3SH) ont pour origine le soufre présent dans le coke, un sous-produit du raffinage du pétrole. L'émission de H_2S et d'autres composants volatils, provoquant des problèmes d'odeur même à de très faibles concentrations, sont préoccupants localement.

Le coke contient en outre des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des métaux lourds en petites quantités. Pour la production de carbure de silicium vert, la source de N peut être ajoutée au four, conduisant à des émissions de NO_x. (L'azote n'est pas ajouté au procédé des deux usines norvégiennes produisant du carbure de silicium brut vert). Les émissions de poussières sont induites par les activités suivantes : la construction et la destruction des fours, le stockage et le transport des produits de départ (sable, coke et matériau isolant), le broyage du coke et le mélange de charge.

Afin de comparer de manière complexe, les fonctionnements des fours traditionnels et de freiland et afin de tirer des conclusions définitives sur les avantages de chacun de ces procédés étant donné la complexité de la mesure et en considérant le niveau d'utilisation de capacités auquel les usines sont exploitées, plus d'informations détaillées, illustrant les options suivantes, seraient nécessaires :

- le four traditionnel par rapport au four de freiland, les deux procédés fonctionnant sans collecte de gaz (réglage de procédé de SiC de base)
- le four traditionnel sans collecte de gaz par rapport au four de freiland avec collecte de gaz
- le four traditionnel avec un système de lutte contre les poussières et de collecte de poussières par rapport au four de freiland avec un système de lutte contre les poussières.

Bien que l'on trouve quelques différences dans les données liées aux paramètres de fonctionnement et aux émissions estimées dans le four traditionnel par rapport au four de freiland, le tableau 7.58 et le tableau 7.59 donnent une vue d'ensemble approximative des polluants de l'air potentiels, de leurs sources et une indication des émissions spécifiques de ces polluants.

Les chiffres sont basés sur une production de SiC à 100 %. Le tableau 7.58 indique des mesures issues d'usines norvégiennes. Les données rapportées supposent que le CO_2 et les composés soufrés restent les mêmes quelle que soit l'installation des systèmes d'élimination de poussières. Pour la matière particulaire, les données indiquent des données après les systèmes d'élimination de poussières. Le tableau 7.59 se réfère à des mesures issues du producteur néerlandais et spécifie les niveaux d'émission pour un système sans commande, après désulfuration et après récupération d'énergie.

Composant d'émission	Origine	Emission spécifique (kg par tonne de SiC)		
		Arendal	Lillesand	Orkdal
CO_2	Produit de combustion du gaz de traitement	2 180 à 2 800		
Soufre total sous forme de SO_2	Oxydation du soufre présent dans le coke de pétrole	23 à 25	29 à 36	29 à 36
SO_2	Oxydation du soufre présent dans le coke de pétrole	15 à 24	17 à 23	-
COS	Composés de soufre présents dans le coke de pétrole	4,5 à 6,7	5,6 à 7,2	-
CS_2		2,2 à 3,3	2,9 à 3,6	-
H_2S		0,3 à 0,7	0,5	-
$(CH_3)_2S$		1,1 à 1,7	1,4 à 1,8	-
NOx		-	-	0,5
Matière particulaire		11 à 12	6	11 à 13
Emissions spécifiques (g par tonne de Sic)				
PAH	Présents dans les matières premières	33	33 à 33	19 à 21
As		-	0,6	1,3
Cd		-	0,14	2,1
Cr^{-3}		2,3	7,5	2,1
Cu		2,2	7,7	2,1
Hg		-	0,06	0,007
Pb		4,8	10,2	0,6

Commentaires :
CO_2 : un facteur de 2,56 kg de CO_2 par kg de SiC produit est actuellement utilisé par les producteurs norvégiens pour calculer les émissions de CO_2. Celui-ci est quelque peu plus élevé que le facteur stœchiométrique de 2,2 qui peut être déduit de l'équation générale $SiO_2 + 3C = SiC + 2\ CO$. Cela est dû au fait qu'il prend en compte que la conversion n'est pas effective à 100 %.
« Soufre total sous forme de SO_2 » : reflète les émissions théoriques de SO2, si tout le soufre présent dans le coke de pétrole était converti en SO_2 (ce qui n'est pas le cas).
SO_2 est la partie des émissions de soufre totales qui se produisent effectivement sous forme de SO_2. Des études antérieures conduites dans les usines de Saint-Gobain ont indiqué qu'environ 2/3 des émissions de soufre totales sont du SO_2, que le 1/3 restant est constitué d'autres gaz comme CO_S, CS_2, $(CH_3)_2S$ et H_2S.
COS, CS_2, $(CH_3)_2S$ et H_2S : les producteurs norvégiens ont rapporté des émissions annuelles de ces gaz depuis 2000. Les intervalles donnés dans le tableau reflètent les variations de la teneur en soufre du coke au cours des trois dernières années (données de 2005).
Métaux lourds : mesurés/calculés en 2000. Les émissions spécifiques listées dans le tableau sont calculées sur la base de la distribution de métaux lourds que l'on trouve dans cette étude particulière.

Tableau 7.58 : Emissions spécifiques du fonctionnement du four traditionnel (sociétés norvégiennes) [67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]

Composant d'émission	Origine	Emission spécifique (kg par tonne de SiC)		
		Freiland	Unité de désulfuration	Usine de récupération d'énergie
CO	Produit de combustion incomplète du gaz de traitement	1 500[1]	-	5,3 à 11
CO_2	Produit de combustion complète du gaz de traitement	2 300	-	2 300
SO_2	Oxydation des composés soufrés dans le gaz de traitement	42 à 85[2]	6,4 à 11	42 à 85
H_2S	Libération du gaz pendant la destruction du four Vapeur d'eau pendant la pulvérisation et à partir de la pulvérisation des bassins d'eau	0,2 (données typiques – producteur néerlandais) 0,8[3]		
Oxydes d'azote (NO_x), composés d'azote	Présents dans le gaz de traitement (coke, base de N pour produire du SiC vert) Emission issue des activités de traitement (par exemple un séchoir), usine de récupération d'énergie 2/3 émission de traitement, 1/3 émission thermique (combustion)	-	-	1,8 à 2,1
Matière particulaire (par exemple poussière de SiC, SiO_2, coke)	Construction et destruction du four, stockage et transport des produits de départ, traitement du brut	2,5[4]	-	-
HAP et métaux lourds	Présents dans le coke	Petite quantité	-	-

[1] Lorsque le CO n'est pas brûlé en CO_2, en pratique l'émission spécifique par rapport à la concentration du gaz de traitement est de 650 à 1 000 kg par tonne de SiC. Cela est brûlé dans l'usine de récupération d'énergie, conduisant finalement à approximativement 5 à 6 kg par tonne de SiC d'émission de CO diffuse.
[2] 42 kg par tonne de SiC si du coke avec une teneur en soufre de 1,5 % est utilisé, 85 kg par tonne de SiC si du coke avec une teneur en soufre de 3 % est utilisé
[3] Avant construction de l'unité des eaux usées
[4] Autorisation d'émettre 2,55 kg par tonne de SiC, basé sur le rapport d'un consultant indépendant, février 1995.

Tableau 7.59 : Emissions spécifiques issues du fonctionnement du four de freiland (compagnie néerlandaise) [67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]

7.9.3.2 Emissions dans l'eau – émissions de l'eau dans l'air

Le fonctionnement du four traditionnel à l'intérieur n'utilise pas ou très peu d'addition d'eau. En conséquence, la pollution de l'eau n'est pas une préoccupation pour ce type de fonctionnement.

Dans les usines de SiC utilisant la technologie du four de freiland (les Pays-Bas, les Etats-Unis, le Venezuela et le Brésil), l'eau est utilisée pour pulvériser les fours et les refroidir après l'achèvement du cycle de production et avant le retrait du cylindre de SiC. La plus grande partie de l'eau de pulvérisation s'évapore sur la surface du four. L'eau de pulvérisation empêche également les

émissions de poussières et d'odeur à partir du four. Le terrain de production entier est généralement également pulvérisé afin d'empêcher les émissions de poussières.

L'usine de SiC néerlandaise utilise un circuit fermé d'eau de pulvérisation de four. Un système de drainage de l'eau collecte l'eau de pulvérisation depuis le dessous de chaque four. L'eau de drainage est polluée par des HAP et du H_2S. Le condensat qui est formé après le refroidissement du gaz de traitement contient également des HAP et du H_2S. Les courants d'eaux usées sont traités dans l'usine de traitement des eaux usées. Les eaux nettoyées sont réunies dans le bassin d'eau et à nouveau utilisées pour la pulvérisation. Si l'unité des eaux usées ne fonctionne pas (en raison d'un arrêt ou d'un arrêt de maintenance), l'eau non traitée est collectée dans des bassins spéciaux.

L'eau est temporairement stockée ici avant qu'elle ne soit traitée dans l'unité des eaux usées. Ces bassins sont à la fois doublés et couverts avec une feuille de protection contre l'émission dans le sol et dans l'air.

Les courants d'eau suivants peuvent être davantage mis en évidence par rapport à l'utilisation des installations environnementales :

- eau de régénération issue de l'installation demi-eau
- déchets liquides issus du procédé RSRL (récupération de soufre Redox liquide).

7.9.3.3 Pollution du sol (eaux souterraines)

Si des matières premières sont stockées à l'intérieur et que peu ou pas d'eau n'est utilisée, comme dans le fonctionnement du four traditionnel, il n'y aura pas de pollution du sol ou des eaux souterraines [85, EIPPCB, 2004-2005].

Dans certains cas, toutefois, la production de carbure de silicium, comme toute autre opération impliquant des cokes de pétrole, peut entraîner une pollution des sols. Les activités/installations suivantes peuvent être des sources de pollution :

- le stockage du coke, le broyage, le mélange des charges – des HAP, des huiles minérales, des métaux lourds
- le terrain du four – les HAP, les huiles minérales, les métaux lourds.

Quant aux installations environnementales appliquées au réglage de four de freiland dans l'usine de SiC néerlandaise, les activités suivantes peuvent être des sources de pollution :

- les fosses de condensats de gaz – les HAP, les huiles minérales
- l'unité de désulfuration – les HAP, les huiles minérales
- l'unité de traitement des eaux usées – les HAP, les huiles minérales
- les bassins d'eau (boue) – les HAP, les huiles minérales, les métaux lourds.

7.9.3.4. Déchets solides

La production de SiC ne génère quasiment aucun déchet quelconque lié au procédé. La matière n'ayant pas réagi issue des fours est réutilisée dans un nouveau lot comme matériau isolant ou de réaction.

Les fractions de déchets liés au procédé provenant du fonctionnement des fours traditionnels classiques comprennent les fragments principalement raclés des parois des fours et les électrodes consommées. Des poussières de filtre collectées dans les systèmes de traitement du gaz de traitement sont récupérées.

Certains courants de déchets peuvent être identifiés en relation avec l'utilisation des mesures environnementales dans le procédé de freiland (par exemple la feuille en PE) et les installations environnementales (par exemple la boue issue de l'usine de traitement des eaux usées).

7.9.3.5. Consommation d'énergie

La production de carbure de silicium est un procédé qui consomme beaucoup d'énergie. La consommation d'énergie spécifique des installations de four traditionnel varie entre 7 et 8 MWh par tonne de SiC à 100 %. Les usines norvégiennes rapportent une consommation d'environ 7,5 MWh par tonne de SiC à 100 %.

Les installations utilisant la technique du four de freiland ont besoin de moins d'énergie. Les fours sont plus grands et mieux isolés. La consommation d'énergie spécifique dans les usines néerlandaises s'élève à 6,6 à 7,2 MWh par tonne de SiC à 100 %. La conception des fours de freiland permet en outre la récupération de l'énergie issue du gaz de traitement après sa désulfuration. L'usine de SiC aux Pays-Bas est toutefois la seule installation dans le monde qui ait une usine de récupération de l'énergie. Dans cette installation, la consommation d'énergie s'élève à 5,2 à 6,2 MWh par tonne de Sic à 100 %.

7.9.4. Techniques à considérer dans la détermination de la MTD

Introduction : techniques à considérer dans la détermination de la MTD (meilleure technologie disponible) – se référer à la section 7.1.4

7.9.4.1. Utilisation de coke à faible teneur en soufre

Description
L'utilisation de coke à faible teneur en soufre est en général la seule mesure appliquée pour minimiser les émissions de H_2S et de SO_2 lors de l'utilisation de la technique du four traditionnel. Ces fours classiques utilisent principalement du coke de pétrole contenant < 1,5 à 3 % de soufre.

En général, en Europe, le pourcentage de soufre n'est pas prescrit dans les autorisations. Au lieu de cela, les émissions sont réglementées par des limites d'émission de SO_2.

Les fours de freiland équipés d'une unité de désulfuration sont également préparés pour utiliser du coke avec une teneur en soufre plus élevée, mais l'utilisation du coke à faible teneur en soufre dans ce procédé peut davantage réduire l'émission totale de SO_2. Pour l'usine de SiC des Pays-Bas, dans un fonctionnement normal, le pourcentage de soufre dans le coke n'est pas prescrit. Toutefois, pendant des arrêts de maintenance planifiés de l'unité de désulfuration excédant 48 heures, on doit utiliser du soufre à hauteur de 1,5 % dans le mélange.

Bénéfices environnementaux atteints
L'utilisation du coke à faible teneur en soufre conduit à une réduction des émissions de H_2S et de SO_2, en particulier lors de l'utilisation de la technique du four traditionnel.

Effets induits
Aucun désavantage provoqué par la mise en œuvre de cette technique n'est rapporté.

Données d'exploitation
Se référer à la section 7.9.3.1 et, en particulier aux données du tableau 7.58, du tableau 7.59 et du tableau 7.60.

Le tableau 7.60 montre le pourcentage du soufre dans le coke utilisé au cours des 10 dernières années (1993 à 2002) au niveau des trois usines norvégiennes de SiC :

Lieu	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Arendal	1,91	1,73	2,42	2,01	1,46	1,51	1,74	1,54	1,12	1,55
Lillesand	2,23	2,08	2,17	1,87	1,76	1,38	1,94	1,65	1,50	1,79

Orkdal	3,00	2,57	2,85	2,85	2,84	2,26	1,53	1,59	1,28	1,27

Tableau 7.60 : Teneur en soufre dans le coke utilisé dans les trois usines norvégiennes (1993 à 2002) – montrée en pourcentage
[67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]

Applicabilité
Cette technique est applicable aux usines produisant du carbure de silicium, et en particulier aux usines de SiC utilisant les fours traditionnels, qui ne sont pas couplées à une unité de désulfuration.

Economies
Aucune soumission de données.

Origine de l'application
La protection de l'environnement.

Exemple d'usines
Les usines de carbure de silicium à Orkdal, Arendal et Lillessand, Norvège.
Pour la technique du four de freiland : l'usine aux Pays-Bas – voir le tableau 7.57.

Littérature de référence
[67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]

7.9.4.2. Désulfuration de gaz

Description
Si un gaz est collecté, des techniques de désulfuration peuvent s'appliquer avant ou après le brûlage du gaz de traitement. Les usines de SiC aux Pays-Bas et aux Etats-Unis sont les seules usines utilisant une installation de désulfuration (données de 2005).

Le gaz de traitement, constitué de CO, CO_2, H_2 et de différents composés soufrés (H_2S, SO_2, COS et CS_2) est collecté sous la feuille en PE et acheminé vers l'installation de désulfuration par l'intermédiaire du système de collecte de gaz.

Désulfuration du gaz de traitement
Dans le procédé utilisé dans l'usine de SiC aux Pays-Bas, le COS et le CS_2 sont tout d'abord transformés catalytiquement en H_2S. En outre, un procédé RSRL (récupération de soufre Redox liquide) est utilisé. Une solution aqueuse contenant un complexe de fer catalyse la réaction d'oxydation du H_2S avec de l'oxygène en soufre élémentaire et en eau.

Les avantages du procédé RSRL sont l'insensibilité relative au CO_2 et la grande flexibilité vis-à-vis de la quantité (volume et concentration) de gaz et de H_2S. Une grande teneur en CO2 rend l'application impossible, par exemple, du procédé de Claus utilisé par les raffineries.

Théoriquement parlant, il est également possible d'utiliser une désulfuration pour les gaz d'évacuation. Selon la connaissance actuelle (2005), elle n'a été mise en œuvre que dans une usine suisse optimisée pour produire du graphite.

Bénéfices environnementaux atteints
La désulfuration du gaz de traitement permet une réduction substantielle des émissions de différents composés soufrés (H_2S, COS et CS_2) dans l'atmosphère.

Effets induits
Eaux usées biodégradables non toxiques et dégénérées de la solution de complexe de fer liquide. Le soufre peut être utilisé dans l'industrie du traitement du soufre.

Données d'exploitation

Les émissions de SO_2 dans l'usine de SiC aux Pays-Bas varient entre 6,4 et 11 kg par tonne de SiC à 100 %, y compris les arrêts (maintenance). Les usines de SiC aux Etats-Unis ne convertissent pas le COS et le CS_2 en H_2S, si bien que ces composés ne sont pas éliminés par le procédé, abaissant le rendement d'élimination global.

Applicabilité

Cette technique est applicable lorsqu'un gaz de traitement est collecté.

Economies

Aucune soumission de données.

Origine de l'application

La protection de l'environnement.

Exemple d'usines

L'usine de carbure de silicium à Delfzijl, Pays-Bas, voir le tableau 7.57.

Littérature de référence

[67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]

7.9.4.3. Récupération d'énergie

Description

La collecte du gaz de traitement permet une récupération de l'énergie. Ce gaz est collecté sous la feuille en PE. Il est acheminé vers l'usine de récupération d'énergie où le gaz subit une combustion et l'énergie est récupérée. L'électricité est renvoyée vers le procédé de production. L'usine de SiC néerlandaise est la seule installation existante comportant une usine de récupération d'énergie. L'énergie récupérée couvre environ 15 % de la consommation d'énergie de la société.

Bénéfices environnementaux atteints

La récupération d'énergie conduit à une réduction des combustibles fossiles utilisés dans la génération d'électricité requise pour la production du carbure de silicium et, en conséquence, elle a globalement un impact positif sur l'environnement.

Effets induits

Des émissions de NO_x supplémentaires provoquées par la mise en œuvre de ces techniques sont rapportées.

Données d'exploitation

La production du carbure de silicium est un procédé qui consomme beaucoup d'énergie. La consommation d'énergie spécifique des installations de four traditionnel varie entre 7 à 8 MWh par tonne de Si. Les installations utilisant la technique du four de freiland ont besoin de moins d'énergie, à savoir de 6,2 à 7,2 MWh par tonne de SiC.

Avec la récupération de l'énergie issue du gaz de traitement dans l'usine de carbure de silicium aux Pays-Bas, la consommation d'énergie s'élève à 5,2 à 6,2 MWh par tonne de SiC (se référer à la section 7.9.3.5 ci-dessus).

Applicabilité

Cette technique est applicable aux installations de carbure de silicium équipées d'un système de collecte de gaz de traitement.

Economies

Aucune soumission de données, toutefois, les économies en termes d'énergie sont d'environ 1 MWh par tonne de SiC produite.

Origine de la mise en oeuvre

Un rendement en énergie élevé du procédé, combiné à la protection de l'environnement.

Exemple d'usines
L'usine de carbure de silicium à Delfzijl, Pays-Bas, voir le tableau 7.57.

Littérature de référence
[67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]

7.9.4.4 Techniques d'élimination des NO_x

Description
Les émissions de NO_x ont une importance mineure si l'on considère les émissions liées au procédé. Toutefois, elles sont considérables par rapport au fonctionnement de l'usine de récupération d'énergie habituelle lors du brûlage du gaz pour la production d'électricité. L'usine des Pays-Bas a examiné différentes techniques d'élimination des NO_x dans le passé mais cela n'a conduit à aucune application concrète. On peut dire que cela est dû à la composition variable du gaz de traitement concernant le débit, la valeur calorifique et la teneur en humidité.

Bénéfices environnementaux atteints
Cette technique n'a pas encore été appliquée à une échelle industrielle et il n'y a donc aucun bénéfice connu.

Effets induits
Aucune soumission d'informations.

Données d'exploitation
Aucune soumission d'informations.

Applicabilité
Si elle est réussie, la technique potentielle serait applicable aux installations de carbure de silicium équipées d'une récupération d'énergie.

Economies
Aucune soumission de données.

Origine de la mise en oeuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'usines
Cette technique n'a pas été appliquée à une échelle industrielle.

Littérature de référence
[67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]

7.9.4.5 Lutte contre les poussières

Description
Les émissions de poussières issues des fours de SiC dépendent fortement de la manière dont ils sont mis en œuvre. Les plus grandes émissions de poussières se produisent habituellement pendant l'arrêt des fours et lorsque les fours sont « soufflants ».

Les mesures suivantes sont dignes d'intérêt :

- l'utilisation de longues durées de refroidissement avant l'arrêt des fours :
  les émissions de poussières depuis l'arrêt ou l'arrêt des fours pourront être réduites en laissant les fours se refroidir autant que possible avant qu'ils ne subissent l'arrêt, réduisant ainsi la flottaison des gaz de traitement et de la poussière. Ceci pourra être effectué soit en pulvérisant la surface d'un four avec de l'eau soit en le laissant refroidir pendant une durée prolongée avant l'arrêt

- arrosage rapide des soufflages :
  le soufflage devra être arrosé aussi vite que possible afin de limiter les émissions dans l'air. Ceci est habituellement effectué en couvrant la surface du four avec un matériau de charge
- traitement « au point de rejet » des émissions de poussières pour des fours traditionnels placés à l'intérieur :
  les deux mesures de point de rejet les plus importantes des usines de SiC norvégiennes sont le système de filtre à tissu à Arendal[1] et les unités de traitement installées dans les empilements à Lillesand[2]. De plus, les systèmes de filtre à tissu sont installés pour réduire les émissions de poussières issues du broyage du coke, du mélange des charges et des installations de raffinage. Toutes les trois usines norvégiennes (énumérées dans le tableau 7.57) ont des installations intérieures de broyage de coke et de mélange de charge, de même que des courroies transporteuses fermées/intérieures pour le transport de matières premières. Toutes les matières premières sont stockées à l'intérieur.

Les principales mesures suivantes sont appliquées à l'usine de SiC néerlandaise à Delfzijl :
- une pulvérisation d'eau pendant l'arrêt des fours
- une pulvérisation d'eau des zones du site équipées d'une installation de pulvérisation mobile
- un balayage quotidien des zones du site
- une réduction des poussières par des systèmes de filtre pendant l'arrêt et un broyage du brut dans les chambres de traitement
- une humidification (mouillage) du coke dans les zones de stockage avec de l'eau de pulvérisation
- un stockage du sable et des produits fins dans des enceintes fermées
- des systèmes fermés pour le broyage du coke et le mélange des charges, sans émissions de poussières.

Bénéfices environnementaux atteints
Réduction des émissions de poussières dans l'air.

Effets induits
Aucune soumission d'information.

Données d'exploitation
Aucune soumission d'informations supplémentaires mises à part celles incluses dans le paragraphe « description » ci-dessus. Se référer également aux données sur les émissions de matière particulaire incluses dans le tableau 7.58 et le tableau 7.59.

Applicabilité
A un degré variable, cette technique est applicable à toutes les installations de carbure de silicium.

Economies
Aucune soumission de données.

Origine de la mise en oeuvre

---

[1] Un système de collecte et de filtre des fumées est installé dans l'une des chambres de four à Arendal. Le système est constitué d'humecteurs et de ventilateurs qui collectent les gaz de traitement depuis l'intérieur de la chambre du four et les dirige vers un filtre à tissu classique. Le système de filtre n'est pas dimensionné pour manipuler le volume d'air entier qui quitte la chambre du four. La capacité du filtre est de 750 000 m^3/h alors que la totalité de l'air est d'environ 2 millions m^3/h. Il est donc important que les humecteurs et les ventilateurs soient actionnés de telle manière que la plus grande partie de gaz de traitement lourdement pollués soit collectée à tout instant. Lorsque, par exemple, un four doit être arrêté, les humecteurs au plafond juste au-dessus de ce four devront être fermés, si bien que les poussières provenant de l'opération d'arrêt pourront être collectées et filtrées.

[2] A Lillesand, les gaz de traitement et les poussières quittent la chambre du four par l'intermédiaire de 28 empilements. Des unités de traitement ressemblant à des filtres électrostatiques ont été installées dans tous les empilements en 1998 pour réduire les émissions de poussières. La capacité totale des ventilateurs dans les empilements est de 2 millions m^2/h. Les unités de traitement réduisent les émissions de poussières de 30 à 35 %.

La protection de l'environnement.

Exemple d'usines
Les usines de carbure de silicium à Arendal et Lillesand, Norvège.
L'usine de carbure de silicium à Delfzijl, Pays-Bas – pour la pulvérisation de l'eau – voir le tableau 7.57.

Littérature de référence
[67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]

7.9.4.6. Protection du sol et des eaux souterraines

Description
Mis à part le stockage des matières premières à l'intérieur et l'utilisation de peu ou pas d'eau, une mesure de rétention des fluides pour la plateforme de stockage du coke, le broyage du coke, le mélange des charges et le terrain du four pour empêcher une pollution du sol et des eaux souterraines peut être appliquée concernant le réglage du four traditionnel.

Concernant le réglage du four de freiland, on trouve :

- une mesure de rétention des fluides pour la plateforme de stockage du coke, le broyage du coke et le mélange de charge
- une mesure de rétention des fluides en bas du terrain du four en combinaison avec un système destiné à collecter l'eau de drainage du four, et un système de surveillance des eaux souterraines
- une plateforme étanche aux fluides au niveau de l'unité de désulfuration et au niveau de l'unité de traitement des eaux usées
- une doublure en feuille étanche aux fluides au fond des bassins d'eaux usées.

Bénéfices environnementaux atteints
La minimisation des déchets solides et liquides des opérations de traitement du SiC évacués dans le sol et les eaux souterraines.

Effets induits
Aucun désavantage provoqué par la mise en œuvre de cette technique n'est rapporté.

Données d'exploitation
Aucune soumission d'informations supplémentaires mises à part celles incluses dans le paragraphe « description » ci-dessus.

Applicabilité
A un degré variable, cette technique est applicable à toutes les installations de carbure de silicium.

Economies
Aucune soumission de données.

Origine de la mise en oeuvre
La protection de l'environnement.

Exemple d'usines
L'usine de carbure de silicium à Delfzijl, Pays-Bas – voir le tableau 7.57.

Littérature de référence
[67, InfoMil – Autorités Néerlandaises, 2004]

7.9.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication du carbure de silicium

On trouvera des informations générales sur la compréhension d'une section MTD et ses contenus dans la section 7.1.5.

En 2005, du carbure de silicium a été produit en utilisant une réaction chimique à haute température de silice (quartz) et de carbone (coke, charbon et produits charbonneux) dans un procédé discontinu réalisé dans des fours à résistance électrique, en utilisant deux réglages de four différents : le traditionnel (soit intérieur soit extérieur) et le freiland (extérieur) – voir la section 7.9.2.

Le réglage de freiland peut avoir moins d'impact environnemental que le réglage traditionnel, du fait qu'il permet l'utilisation d'installations environnementales (unité de désulfuration, usine de récupération de l'énergie, usine de traitement des eaux usées). Toutefois, si l'installation du four de freiland est mise en œuvre sans collecter le gaz de traitement, ce réglage a des implications environnementales comparables au réglage traditionnel.

Des techniques de lutte contre les poussières peuvent être utilisées pour le réglage de freiland. La lutte contre les poussières et la collecte des poussières peuvent être utilisées pour le réglage traditionnel lorsque les fours sont à l'intérieur.

On considère d'une manière générale dans la communauté du carbure de silicium que pour produire du carbure de silicium avec le four de freiland, des faisabilités techniques permettent généralement d'abaisser les niveaux d'émission par rapport au four classique. L'installation d'une unité de désulfuration telle que décrite dans la section 7.9.4.2 et l'utilisation d'une unité de récupération d'énergie telle que décrite dans la section 7.9.4.3 ont déjà prouvé ces possibilités.

Comme l'application de la MTD diffère par rapport au réglage de four utilisé, on tire les conclusions suivantes en termes de MTD concernant respectivement le réglage du four traditionnel et le réglage de freiland.

Pour la production du carbure de silicium basée sur le réglage du four traditionnel, la MTD consiste à :

1. Concevoir, maintenir et mettre en œuvre correctement l'usine de carbure de silicium, pour économiser les matières premières et l'énergie et réduire l'impact de la production du SiC sur l'environnement – voir les sections 7.9.2 et 7.9.3.

   Note :
   La prise en considération de la santé et de la sécurité des travailleurs est également un objectif important.

2. Utiliser de la silice et des pet cokes comme matières premières à 2,8 à 2,9 tonnes par tonne de SiC à 100 % et 7 à 8 MWh d'électricité par tonne de SiC à 100 % - voir les sections 7.9.2 et 7.9.3.5.

3. Utiliser du coke avec une teneur en soufre aussi faible que possible, de préférence à moins de 1,5 % de soufre en moyenne, et en aucun cas à plus de 2,5 % en moyenne, comme mesure principale pour minimiser les émissions de H_2S, SO_2 et autres composés S dans l'air (voir les sections 7.9.3.1 et 7.9.4.1).

4. Réduire la génération et les émissions de poussières autant que possible en appliquant une combinaison de mesures intégrées au procédé, des techniques au point de rejet et d'abattement des poussières (voir les sections 7.9.3.1 et 7.9.4.5), comprenant :

   - utilisation de longs temps de refroidissement avant arrêt des fours
   - arrosage rapide des soufflages en couvrant la surface du four par un matériau de charge

- application d'un système de filtre à tissu ou un traitement ressemblant à des filtres électrostatiques pour réduire les émissions de poussières dans les chambres de production
- stockage des matières premières à l'intérieur
- courroie transporteuse fermée/intérieure pour le transport des matières premières
- application de systèmes de filtre à tissu dans les installations de broyage du coke, de mélange de charge et de raffinage (à placer à l'intérieur).

5. Limiter les émissions de poussières à des niveaux en dessous de 13 kg par tonne de SiC à 100 % - voir la section 7.9.3.1.

   Note :
   Le niveau de MTD est rapporté selon le procédé de mesure utilisé en Norvège.

6. Protéger le sol (et les eaux souterraines) en stockant les matières premières à l'intérieur, utiliser peu d'eau dans toutes les opérations et, si nécessaire, en utilisant des mesures de rétention de fluide pour les plateformes au niveau du stockage du coke, du broyage de coke, du mélange des charges et du terrain du four, le cas échéant (voir les sections 7.9.3.3 et 7.9.4.6).

Pour la production de carbure de silicium basée sur le réglage du four de freiland, la MTD consiste à :

1. Concevoir, maintenir et mettre en œuvre correctement l'usine de carbure de silicium, pour économiser les matières premières et l'énergie et réduire l'impact de la production du SiC sur l'environnement – voir les sections 7.9.2 et 7.9.3.
   La prise en considération de la santé et de la sécurité des travailleurs est également un objectif important.

2. Utiliser de la silice et des pet cokes comme matières premières à 2,8 à 2,9 tonnes par tonne de SiC à 100 % et 6,2 à 7,2 MWh d'électricité par tonne de SiC à 100 % - voir les sections 7.9.2, 7.9.3.5 et 7.9.4.3.

3. Installer un équipement de collecte de gaz afin d'éliminer le soufre et de récupérer l'énergie du gaz (voir les sections 7.9.4.2 et 7.9.4.3).

4. Réduire les émissions de SO_2 dans l'air à une gamme de 6,4 à 11 kg par tonne de SiC à 100 %. Aux Pays-Bas, ceci est atteint en appliquant les techniques de désulfuration, comprenant une conversion catalytique de COS et de CS_2 en H_2S, suivie par l'oxydation du H_2S en soufre élémentaire en utilisant un procédé au fer chélaté (voir les sections 7.9.3.1, 7.9.4.1 et 7.9.4.2).

   Des cokes à faible teneur en soufre devront être utilisés si la gamme de 6,4 à 11 kg de SO_2 par tonne de SiC à 100 % ne peut pas être atteinte.

5. Récupérer d'énergie du gaz de traitement, pour récupérer approximativement 1 MWh d'énergie par tonne de SiC produite, en utilisant une combustion de gaz et un système de génération d'électricité (voir les sections 7.9.3.5 et 7.9.4.3).

6. Réduire la génération et les émissions de poussières autant que possible en appliquant une combinaison de mesures intégrées au procédé, des techniques au point de rejet et d'abattement des poussières (voir les sections 7.9.3.1 et 7.9.4.5), comprenant :

   - une pulvérisation d'eau pendant l'arrêt des fours (si on utilise cette mesure, on devra appliquer un circuit fermé d'eau de pulvérisation de four et une usine de traitement des eaux usées)

- une pulvérisation d'eau des zones du site avec une installation de pulvérisation mobile
- un balayage quotidien des zones du site
- un stockage à l'intérieur des matières premières ; si du coke est stocké à l'extérieur, il devra être humidifié avec de l'eau de pulvérisation
- des courroies transporteuses fermées/intérieures pour le transport des matières premières
- des systèmes fermés pour le broyage du coke et le mélange de charge.

7. Limiter les émissions de poussières à des niveaux en dessous de 2,5 kg par tonne de SiC à 100 % - voir les sections 7.9.3.1 et 7.9.4.5.

   Note :
   Le niveau de MTD est rapporté selon le procédé de mesure utilisé aux Pays-Bas.

8. Protéger le sol et les eaux souterraines en utilisant (voir les sections 7.9.3.3 et 7.9.4.6) l'une des techniques suivantes ou une combinaison de celles-ci :

   - des mesures de rétention de fluide pour la plateforme de stockage du coke, de broyage du coke et de mélange des charges
   - des mesures de rétention de fluide au fond du terrain du four en combinaison avec un système pour collecter l'eau de drainage du four et un système de surveillance des eaux souterraines
   - des plateformes étanches aux fluides au niveau de l'unité de désulfuration et de l'unité de traitement des eaux usées
   - une feuille étanche aux fluides au fond des bassins d'eaux usées.

7.10 ZÉOLITHES

7.10.1 Généralités

7.10.1.1 Introduction

Les zéolithes sont des alumino-silicates naturels ou synthétiques (principalement) de sodium, m ais également du potassium, du calcium, du magnésium et autres cations dotés d'une structure cristalline ouverte en trois dimensions, dans lesquels les molécules d'eau sont maintenues dans des cavités à l'intérieur du réseau. Les zéolithes synthétiques sont conçues pour leur application grâce aux conditions d'exploitation nécessaires pour produire l'alumino-silicate de sodium de base et les opérations de finissage, telles que l'échange d'ions, l'inclusion de métaux précieux, les traitements acides ou thermiques, la granulation, etc. [6, CEFIC, 2002]. Les zéolithes sont utilisées dans l'industrie des détergents comme agents séquestrants pour le calcium et le magnésium, comme absorbeurs pour les gaz et l'eau (par ex., séchage, purification, séparation), d'où leur nom de « tamis moléculaires », et comme base pour les catalyseurs utilisés dans la raffinerie, l'industrie pétrochimique et la synthèse des produits organiques intermédiaires.

Le développement de zéolithes synthétiques à échelle industrielle a permis d'accroître l'importance industrielle de ces éléments au cours des années 1950. Depuis, la consommation mondiale dans les secteurs de l'échange d'ions, de l'adsorption et de la catalyse n'a cessée de croître. Dans les nouvelles zéolithes, l'aluminium et la silice des zéolithes classiques ont été en partie remplacés par d'autres éléments [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

La consommation de zéolithes dans les principaux domaines d'utilisation (adsorption, détergents et catalyseurs) détermine leur capacité de production et leur production. Le tableau 7.62 ci-dessous indique les volumes de production des zéolithes en Europe pour l'année 2002.

D'un point de vue chimique, les zéolithes se différentient en fonction du rapport Si/Al dans leur structure anionique. Ce rapport varie entre 1 (zéolithe A) et ∞ dans le silicalite (silica-modification cristalline sans aluminium).

D'un point de vue industriel, la zéolithe synthétique la plus importante est la zéolithe A, suivie des zéolithes X et Y avec des rapports Si:Al de 1,5:3. La résistance acide et la stabilité thermique des zéolithes augmente avec le rapport Si/Al [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989].

Du fait de son utilisation mondiale comme constituant des détersifs, la zéolithe A (dont la formule chimique est : $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 27\ H_2O$) présente le volume le plus élevé et est de loin le produit unique le plus important de la famille en plein expansion des tamis moléculaires [13, EIPPCB, 2000].

Les matières premières sont une solution de silicate de sodium et une solution d'aluminate de sodium, préparées par dissolution d'hydroxyde d'aluminium dans la soude caustique. La réaction s'effectue généralement dans un réacteur à turbulence où se produit la précipitation du gel de zéolithe. Ce gel est ensuite épuré et filtré. La zéolithe est séchée et expédiée sous forme de solide ou mise en suspension et vendue sous cette forme ou expédiée sous les deux formes [6, CEFIC, 2002].

La plupart des fabricants de détergent préfèrent les boues de zéolithe à la poudre de zéolithe. De l'eau et un stabilisateur de suspension, qui empêche une sédimentation rapide, sont dans ce cas ajoutés à la zéolithe filtrée. Dans les autres cas, la zéolithe est pulvérisée à sec [13, EIPPCB, 2000].

Des variations dans les conditions de réaction (rapport SiO_2/Na_2O, température de réaction, temps de séjour, intensité de la turbulence, etc.) donnent lieu à d'autres types de zéolithes, par ex., la zéolithe Y ou la zéolithe ZSM-5, largement utilisés pour la production de catalyseurs (isomérisation, alkylation, etc.) [6, CEFIC, 2002].

La production de zéolithes sèches donne lieu à des émissions dans l'air ; les émissions de poussières dues aux courants d'évent depuis le sécheur et les opérations de manutention doivent être prises en

compte. Les émissions dans l'eau sont négligeables : en général, la solution mère et l'eau de lavage sont concentrées ; l'eau évaporée est pratiquement dépourvue de polluants, tandis que la partie restante contenant les sels est recyclée dans le réacteur. La génération de déchets est négligeable [6, CEFIC, 2002].

7.10.1.2 Identité du produit

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins hydratés dotés d'une structure charpentée, composés de silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3) en différentes proportions, plus des oxydes métalliques. Ils sont produits par traitement hydrothermique d'un alumino-silicate ou d'un gel obtenu par la réaction de l'hydroxyde de sodium, de l'hydrate d'alumine et du silicate de sodium. Le produit initialement obtenu ou un analogue naturel peut subir un échange d'ions partiel afin d'introduire d'autres cations. Chaque zéolithe est identifiée par une notation indiquant sa structure cristalline et le cation dominant, par ex., KA, CaX, NaY [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

7.10.1.3 Propriétés physiques et chimiques

7.10.1.3.1 Propriétés physiques

La plupart des propriétés physico-chimiques des zéolithes est principalement déterminée par la teneur en aluminium de leur armature [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], comme indiqué dans le tableau 7.61.

Type	**Formule**	**Taille de pore (Å)**	**SiO_2/Al_2O_3 (rapport molaire)**
Zéolithe A	Na_{12} $\{(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}\}$ 27 H_2O	4,1	2,0 – 2,5
Zéolithe X	Na_{86} $\{(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}\}$ 264 H_2O	7,4	2,5 – 3,0
Zéolithe Y	Na_{56} $\{(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}\}$ 250 H_2O	7,4	3,0 – 5,5
Zéolithe L	K_9 $\{(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}\}$ 22 H_2O	7,1	6,0 – 10,0
Zéolithe P	Na_6 $\{(AlO_2)_6(SiO_2)_6\}$ 15 H_2O	3,1 x 4,5 2,8 x 0,48	2,0 – 5,0
Mordenit	$Na_{8.7}\{(AlO_2)_{8.7}(SiO_2)_{39.3}\}$ 24 H_2O	6,7 x 7,0	8,0 – 10,0
ZSM 5	$Na_{0.3}$ $H_{3.8}$ $\{(AlO_2)_{4.1}(SiO_2)_{91.9}\}$	5,4 x 5,5 5,1 x 5,5	30 - ∞
ZSM 11	$Na_{0.1}$ $H_{1.7}$ $\{(AlO_2)_{1.8}(SiO_2)_{94.2}\}$	5,1 x 5,5 5,1 x 5,5	25 - ∞

Table 7.61 : Propriétés physiques et chimiques des différents types de zéolithes [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Les zéolithes synthétiques contenant des métaux alcalins (sodium) sont normalement des poudres cristallines incolores. Les zéolithes ont une couleur s'ils contiennent des métaux de transition par échange d'ions ou des impuretés. La particule primaire des zéolithes synthétisées a une taille moyenne comprise entre 0,1 et 15 µm. Le cristal unique forme souvent de grands agrégats. Lorsqu'elles sont chauffées, les zéolithes hydratées libèrent de l'eau.

L'eau adsorbée peut être éliminée de la plupart des zéolithes sans dommage pour la structure du cristal. Cette activation s'effectue normalement à une température comprise entre 400 et 700 °C. Les volumes de pore libre sont ensuite disponibles pour l'adsorption des molécules hôtes. En dépit de leur structure ouverte, les zéolithes présentent une bonne stabilité thermique.

7.10.1.3.2 Propriétés chimiques

Les acides forts décomposent les zéolithes faibles en silice, comme la zéolithe A et la zéolithe Y, par dissolution des atomes d'aluminium de l'ossature avec la rupture associée de la structure du cristal. Avec une augmentation du rapport SiO_2/Al_2O_3, la zéolithe perd de sa sensibilité, mais les zéolithes riches en silice sont stables d'un point de vue structurel, même dans les acides forts. En revanche, la capacité d'échange d'ions des zéolithes diminue avec l'augmentation du rapport SiO_2/Al_2O_3.

7.10.1.4 Quantités de production

Initialement, les zéolithes étaient principalement utilisées pour l'adsorption ; aujourd'hui, l'application des constituants des détersifs est quantitativement dominante. En Europe occidentale, les zéolithes ont remplacé les phosphates comme constituants des détersifs.

Le tableau 7.62 indique les volumes de production pour les membres du CEFIC européen en 2002 par type de zéolithe.

Type de zéolithe	**Production (tonnes par an)**
Zéolithe A	500 000
Zéolithe Y	75 000
Zéolithe X	Non publiée
Spécialités	Non publiée

Tableau 7.62 : Volumes de production de zéolithes en 2002 pour les membres du CEFIC européen
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.1.5 Applications du produit

Les zéolithes peuvent être utilisées pour de nombreuses applications. Les utilisations peuvent être regroupées dans les catégories suivantes:

- Échange d'ions
- Adsorption
- Catalyse
- Autres applications

7.10.1.5.1 Échange d'ions

La plus grosse partie de la production de zéolithe synthétique (zéolithe A) est destinée à l'échange d'ions dans les détergents. La fonction de la zéolithe A, comme constituant des détersifs, consiste à échanger les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} provenant de l'eau de lavage avec des ions Na^{+} provenant de la zéolithe pour éviter la précipitation des sels de calcium primaires. De plus, la zéolithe adsorbe les ions métalliques et renforce donc l'effet blanchissant de la composition du détergent.

7.10.1.5.2 Adsorption

Les zéolithes sont des adsorbants importants utilisables dans de nombreuses applications. Outre leur importante capacité d'adsorption, les zéolithes présentent également une haute sélectivité, qui constitue une partie importante du processus de conception et de production de la zéolithe. En général, la technologie d'adsorption est divisée en applications statiques et dynamiques.

Exemples d'applications statiques:

- Vitrages multiples
- Cycles coloporteurs
- Systèmes de polyuréthane non cellulaires

Exemples d'applications dynamiques:

- Processus d'adsorption d'eau dynamique, y compris le séchage du gaz naturel, gaz de craquage, solvants organiques et air
- Purification de l'air et des gaz (zéolithes A et X)
- Séparation des substances

7.10.1.5.3 Catalyse

Les catalyseurs zéolithes sont utilisés dans différents domaines technologiques : raffinerie (procédé FCC/hydrocraquage), pétrochimie et synthèse des intermédiaires organiques, protection de l'environnement.

7.10.1.5.4 Autres applications

- Transporteur ou réservoirs pour substances réactives
- Agent anticraquage
- Antiagglomérant dans les aliments
- Additif pour les plastiques
- Additif pour les cosmétiques

7.10.2 Procédés et techniques utilisés

Les procédés de production des zéolithes peuvent être scindés en différentes opérations :

- Stockage des matières premières
- Synthèse
- Lavage des solides, filtrage des liquides
- Stabilisation
- Granulation
- Séchage et activation
- Stockage

7.10.2.1 Matières premières

Les matières premières pour la production de zéolithes synthétiques sont les solutions aqueuses de silicate de métal alcalin (silicate de potassium, par exemple) et la solution d'aluminate (par ex., aluminate de sodium) ou d'hydroxyde d'aluminium et d'hydroxyde de sodium. Les synthèses avec d'autres matières premières sont également effectuées, mais dans une moindre mesure.

7.10.2.1.1 Silicate de potassium

Le silicate de potassium ($Na_2O \cdot n\ SiO_2$, où n = 2 à 4) est une solution aqueuse de silicate de sodium. Pour plus d'informations, reportez-vous à la section 7.8 et à la référence [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

7.10.2.1.2 Aluminate de sodium

L'aluminate de sodium ($AlNaO_2$) est disponible sous forme de matière solide ou de solution aqueuse. Dans certains cas, l'aluminate de sodium est produit à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde d'aluminium.

La solution d'aluminate de sodium est corrosive et provoque des brûlures. Sa manipulation nécessite le port d'un équipement de protection (lunettes et gants), ainsi qu'un dispositif de protection respiratoire en cas de génération d'aérosols ou de vapeurs [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

7.10.2.1.3 Solution d'hydroxyde de sodium

La solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) est disponible sous forme de matière solide ou de solution aqueuse. Elle est corrosive et provoque de graves brûlures. Sa manipulation nécessite le même équipement de protection que celui décrit à la section 7.10.2.1.2 ci-dessus. Consultez également le document BREF sur le secteur de la production du chlore et de la soude.

7.10.2.1.4 Hydroxyde d'aluminium

L'hydroxyde d'aluminium {$Al(OH)_3$} est une matière solide. Il fait partie de la catégorie des substances non dangereuses, mais des mesures de précaution ordinaires doivent être néanmoins prises pour la manipulation des produits à particules fines.

7.10.2.1.5 Stockage des matières premières

Les matières premières liquides sont généralement stockées dans des réservoirs en acier fermés. En raison de la réaction du silicate de potassium avec l'aluminate de sodium ou l'hydroxyde de sodium et les métaux ou composés métalliques, des règles techniques (par ex., les règles définies par DECHEMA e.V. en Allemagne) sont appliquées.

7.10.2.2 Procédé de production: zéolithes synthétiques

La synthèse d'une poudre de zéolithe microcristalline à phase unique ne constitue généralement pas la phase finale du procédé de production. D'autres propriétés sont également importantes. Pour de nombreuses applications, la zéolithe assynthétisée doit être modifiée chimiquement ou physiquement par des procédés tels que l'échange d'ions, la désalumination ou le traitement acide. Pour de nombreuses applications dans les domaines de l'adsorption ou de la catalyse, des produits formés contenant généralement des liants sont nécessaires. La fabrication des zéolithes ne se limite pas à la synthèse réelle qui n'est pas un procédé uniforme mais un procédé très particulier dépendant du type et de l'application des zéolithes et comprend un ensemble bien défini d'étapes visant à fournir un éventail spécifique de procédés sur mesure.

7.10.2.2.1 Production de la zéolithe synthétique A

Deux procédés sont utilisés pour la production commerciale de zéolithes détergentes :

- la voie hydrogel d'alumino-silicate
- la cristallisation d'argile caolinitique calcinée (de moindre importance)

La voie hydrogel utilisant l'aluminate de sodium et le silicate de sodium (silicate de potassium) est la plus importante. Dans le procédé de production de la zéolithe, le silicate de sodium et la solution d'aluminate de sodium sont mélangés, ce qui donne lieu à la formation d'alumino-silicate de sodium amorphe. Cette substance est cristallisée par voie hydrothermique pour produire la zéolithe A qui est ensuite produite sous forme de boue ou de poudre sèche [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

Un organigramme du procédé de production de la zéolithe A est représenté sur la figure 7.34.

Reaction	Réaction
Crystallisation	Cristallisation
Ion exchange	Echange d'ions
Filtration	Filtration
Sodium silicate	Silicate de sodium
Steam	Vapeur
Water	Eau
Unused reactants	Réactifs non utilisés
Wash water	Eau de lavage
Water soluble salts	Sels solubles dans l'eau
Stabilisation	Stabilisation
Spray drying	Séchage par pulvérisation

Drying	séchage
Activation	Activation
Granulation	Granulation
Slurry	Boues
Powder	Poudre
Energy	énergie
Activated powder	Poudre activée
Shaped activated zeolites	Zéolithes activées formées
Binder	liant
Sodium aluminate	Aluminate de sodium

Figure 7.34 : Organigramme du procédé de production de la zéolithe A [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Après avoir subi un traitement par stabilisation et/ou séchage par pulvérisation, la zéolithe A est utilisée comme constituant des détersifs. Des étapes de procédé supplémentaires (séchage et activation ou séchage, granulation et activation) permettent de modifier la structure des pores de la zéolithe A en utilisant différents sels pour échanger le sodium avec, par exemple, le potassium, le calcium, le lithium, etc. La zéolithe est filtrée, lavée et séchée. Selon son utilisation, la zéolithe est formée par utilisation de liants, par exemple de l'argile naturelle, du silicate de potassium, etc. ou est directement activée sous forme de poudre. Ces produits sont généralement utilisés pour l'adsorption.

7.10.2.2.2 Production de la zéolithe synthétique Y

Les zéolithes Y commercialisés présentent un rapport SiO_2/Al_2O_3 compris entre 5,0 et 5,6. En principe, on peut produire par synthèse directe des matières ayant une teneur plus élevée en SiO_2. La zéolithe Y est utilisée comme base des composants de zéolithe des catalyseurs du craquage catalytique fluide et de l'hydrocraquage.

Les matières premières (silicate de sodium (silicate de potassium) et aluminate de sodium) sont mélangées à un amorçage. La cristallisation est effectuée à des températures comprises entre 85 et 100 °C. Le temps nécessaire à la production d'une zéolithe Y bien cristallisée peut être compris entre 12 et 48 heures. Dans certains cas, un brassage vigoureux peut donner lieu à la formation de phases étrangères. De plus, un chauffage trop long peut entraîner la formation de la zéolithe P plus stable [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

La figure 7.35 présente un organigramme du procédé de production de la zéolithe Y.

Crystallisation	Cristallisation
Mixing	Mélange
Filtration	Filtration
Ion exchange	Échange d'ions
Drying	Séchage
Activation	Activation
Storage and packaging	Stockage et conditionnement
Mother liquor storage	Stockage de la solution mère
Silica-alumina hydrogel formation	Formation de l'hydrogel silice-alumine
Filtration and washing	Filtration et lavage
Slurry storage	Stockage des boues
Wash water	Eau de lavage
Waste water	Eaux usées
Exchange media	Supports d'échange
Silica alumina	Silice-alumine
Hydrogel slurry	Boues d'hydrogel
Aluminium sulphate	Sulfate d'aluminium
Sodium aluminate	Aluminate de sodium
Seeds	Perles

Steam	vapeur
Sodium silicate	Silicate de sodium
Water	eau

Figure 7.35 : Organigramme du processus de production de la zéolithe Y
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Le processus d'échange d'ions doit être utilisé pour éliminer/réduire la teneur en sodium de la zéolithe, une teneur excessive en sodium pouvant perturber les performances de la catalyse basées sur la zéolithe Y.

7.10.2.2.3 Processus de production d'autres formes de zéolithes synthétiques

Le processus de production de la zéolithe P est assez semblable à celui de la zéolithe Y, alors que celui de la zéolithe X est proche de celui de la zéolithe A.

Les autres processus de production sont de moindre importance. On peut notamment citer la synthèse de la zéolithe ZSM 5, différente de celle de la zéolithe A ou de la zéolithe Y, dans la mesure où elle est effectuée dans des réservoirs sous pression à une température comprise entre 120 et 180 °C. La zéolithe ZSM 5 peut être cristallisée avec ou sans composés modèles. La suspension de cristal obtenue est traitée comme décrit pour le processus de la zéolithe A ou Y. Si des composés modèles organiques sont utilisés, ils doivent être calcinés hors des pores de la ZSM 5.

Outre la zéolithe ZSM 5, les zéolithes suivantes sont produites avec des modèles organiques : ZSM 11, Offretit, ZK 5, Ω, Losod, β, ZSM 34, ZSM 39, FU-1 et Theta-1.

7.10.3 Consommation actuelle et niveaux d'émission

7.10.3.1 Consommation de matières premières et d'eau

Les deux principales matières premières, ainsi que l'eau (pour le lavage et le processus d'échange d'ions en option), utilisées pour la production de zéolithes synthétiques sont l'aluminate de sodium et le silicate de potassium, d'autres sels solubles dans l'eau et liants étant de moindre importance.

Le tableau 7.63 indique la consommation de matières premières et d'eau pour la production des zéolithes.

	Matières premières utilisées	**Consommation en t/t de zéolithe**
Zéolithe A	Silicate de potassium	0,636 (*1)
	Hydroxyde d'aluminium	0,606 (*1)
	Eau	19,1
Zéolithe P	Silicate de potassium	Aucune information
	Aluminate de sodium	Aucune information
	Eau	Aucune information
Zéolithe X	Silicate de potassium	Aucune information
	Aluminate de sodium	Aucune information
	Eau	Aucune information
Zéolithe Y	Aluminate de sodium	0,480 (*1)
	Silicate de potassium	0,615 (*1)
	Eau	<20
*1 – forme anhydre		

Tableau 7.63 : Matières premières nécessaires à la production de zéolithes synthétiques
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.3.2 Consommation d'énergie

Le séchage des zéolithes est l'opération présentant la plus forte demande énergétique, suivie par le chauffage (direct) pendant la cristallisation et par le processus d'activation (facultatif).

Selon la technologie utilisée pour le séchage et l'activation (sécheurs directs alimentés au gaz naturel, sécheurs indirects utilisant l'air chaud), l'intrant énergétique requis est fourni par les processus d'allumage ou par échange thermique utilisant de la vapeur haute pression.

Le tableau 7.64 présente la consommation d'énergie nécessaire à la production de zéolithes.

Consommation d'énergie	**GJ/t de zéolithes**
Zéolithes A détergents	11,2 à 26,7 (1)
Spécialités	5,5 à 15,0 (2)
1. plage valide pour les boues de zéolithe et la poudre de zéolithe 2. selon le type et la modification de la zéolithe	

Tableau 7.64 : Consommation d'énergie nécessaire à la production de zéolithes
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.3.3 Niveaux d'émission

7.10.3.3.1 Émissions dans l'air

Les émissions de poussières surviennent principalement pendant le séchage et le processus d'activation, mais également pendant la manipulation des poudres, notamment les liants naturels. Le volume des émissions et la quantité de particules libérées dans l'environnement dépendent de la technologie de séchage et d'activation utilisée. Les processus de séchage et d'activation directs par chauffage au gaz naturel donnent lieu à des émissions supplémentaires de CO_2, CO, NO_X et, si d'autres combustibles sont utilisés (par ex., pétrole ou charbon), également de SO_2.

Les dégagements de particules de poussières pendant la production de zéolithes sont indiqués dans le tableau 7.65.

Émission de particules	**Kg/t de zéolithes**
Poudres de zéolithe A	~ 0,8
Spécialités	~ 1,5

Tableau 7.65 : Dégagements de particules de poussières pendant la production de zéolithes
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.3.3.2 Émissions dans l'eau

Les zéolithes produites doivent être lavées afin de retirer les sels solubles et les réactifs utilisés. Les eaux usées produites par ce processus sont généralement recyclées ou, après un passage dans une station d'épuration, rejetées dans les cours d'eau naturels (rivières, mer).

La quantité d'eaux usées générées pendant la production de zéolithes est indiquée dans le tableau 7.66.

Génération d'eaux usées	**m^3/t de zéolithes**
Moyenne	17,7
Minimale	3,6
Maximale	28,2

Tableau 7.66 : Génération d'eaux usées pendant la production de zéolithes
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.3.3.3 Émissions dans l'eau dues au processus d'échange d'ions

Dans la production de zéolithes adsorbants, les techniques les plus importantes pour augmenter ou réduire le diamètre apparent des pores sont celles faisant intervenir l'échange d'ions. Le diamètre des pores de la zéolithe A est modifié par l'échange des ions sodium avec des ions calcium ou potassium.

La zéolithe Y catalytique nécessite également une modification par échange d'ions. Outre les émissions classiques dans l'eau pendant le processus de production de la zéolithe A ou Y synthétique, la modification du pH et de la température et les émissions de matières solides et de sels dues au processus associé d'échange d'ions doivent également être prises en compte.

Dans la plupart des cas, les solutions mères sont recyclées pour des raisons économiques. L'utilisation de composés modèles dans la production de zéolithes de spécialité présente des problèmes plus sérieux. Les composés organiques sont difficiles à détruire par oxydation dans la solution mère. Un programme en deux étapes doit donc être envisagé. La première étape consiste à réduire au maximum la quantité de composés dans la synthèse ; la seconde à mettre en place un traitement spécial des eaux usées.

7.10.3.3.4 Déchets solides

Du fait des processus efficaces utilisés pour la production des zéolithes, seules de très petites quantités de déchets solides sont produites. La génération de déchets dangereux n'est pas un problème rencontré avec la production des zéolithes et les processus associés. Le recyclage des déchets de process est effectué dans la mesure du possible. Le recyclage des matières premières, de l'eau et de l'énergie fait partie intégrante du processus de production des zéolithes et est effectué pour réduire l'impact sur l'environnement et les coûts de production.

7.10.3.4 Autres aspects environnementaux

Recyclage du produit
Les zéolithes sont utilisées comme ingrédient dans de nombreux types de produits et de préparations. La récupération des zéolithes en vue d'un recyclage direct n'est donc pas une option viable.

Pollution accidentelle
Lors de la manipulation de produits chimiques, il y a toujours un risque de pollution accidentelle. Les produits de zéolithe présentent un risque très faible et appartiennent généralement à la catégorie de produits non dangereux pour l'homme et l'environnement. En Allemagne, les zéolithes non activées sont classées dans la catégorie des produits présentant un danger pour l'eau (catégorie 1). Bien qu'il n'y ait aucune inquiétude concernant les produits finis, il existe des risques associés à la manipulation des matières premières. Ces risques sont bien connus et toutes les entreprises prennent les mesures adéquates pour protéger la manipulation de ces matières.

7.10.4 Techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD

Introduction : techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD (voir section 7.1.4)

Le processus de production des zéolithes est divisé en opérations discontinues ou continues. Un équipement classique commercialisé est utilisé pour chaque étape de production. Dans certains cas, l'équipement a été modifié pour accroître la rentabilité du processus et pour répondre à des normes plus strictes en matière de qualité.

La production de zéolithes synthétiques comprend les deux phases suivantes ayant un impact différent sur l'environnement :

- Processus par voie humide : génération d'eaux usées et émissions dans l'eau.
- Processus à sec : génération de poussières et de produits de combustion et émissions dans l'air.

7.10.4.1 Processus par voie humide dans la production de zéolithes synthétiques

Description
Le processus par voie humide consiste principalement en la déstabilisation d'une solution aqueuse de silicate de sodium par l'ajout d'aluminate de sodium pour obtenir une zéolithe synthétique. Selon le

rapport des matières premières, le pH, la température, la durée et la concentration des réactifs, le produit résultant est une zéolithe A, P, X ou Y.

Les principaux impacts sur l'environnement dus au processus par voie humide sont la solution mère, l'eau de lavage ou le filtrat généré à l'étape de synthèse et à l'étape d'échange d'ions. Les effets potentiels sur l'environnement sont les suivants :

- Composés d'aluminium dissous dans les courants d'eau
- Modification du pH
- Solides en suspension (notamment silice colloïdale)
- Modification de la température
- Sels provenant du processus d'échange d'ions

L'utilisation d'eau, et donc la quantité d'eaux usées générées, est principalement déterminée par les propriétés requises du produit (voir figures 7.34 et 7.35).

Avant le séchage, les boues de zéolithe sont concentrées par filtration. Le lavage et la concentration des boues sont généralement effectués dans la même unité de processus, en général un filtre-presse, un filtre à tambour, à disque ou à bandes.

La totalité de l'eau de lavage (contenant des composés d'aluminium et de la silice colloïdale) est rejetée dans les cours d'eau naturels ou dans la mer.

Avec le processus d'échange d'ions, selon l'ion formé dans la zéolithe, une étape de prétraitement spécial des eaux usées est nécessaire pour le retrait des ions critiques.

Bénéfices pour l'environnement
Un programme en deux étapes est généralement utilisé. La première étape consiste à réduire au maximum la quantité de composés dans la synthèse des zéolithes (recyclage) ; au cours de la seconde étape, selon l'ion formé dans la zéolithe, un prétraitement spécial des eaux usées peut être envisagé pour le processus d'échange d'ions (le retrait des composés organiques et des ions critiques).

Effets de réponse croisés
Aucune information n'a été communiquée.

Données opérationnelles
Les zéolithes produites doivent être lavées pour retirer les sels solubles et les réactifs usés. Les eaux usées générées par ce processus sont normalement recyclées ou, après passage dans des stations d'épuration, éliminées dans les cours d'eau naturels (rivières, mer). La quantité d'eaux usées générées au cours de la production de zéolithes est indiquée dans le tableau 7.66. Outre les émissions typiques dans l'eau au cours du processus de production des zéolithes synthétiques A ou Y, la modification du pH et de la température, ainsi que l'émission de solides et de sels due au processus d'échange d'ions associé doivent également être pris en compte.

Applicabilité
Cette technique est applicable à différents degrés aux usines produisant différents types de zéolithes, notamment la zéolithe A et la zéolithe Y, et réalisant le processus d'échange d'ions.

Aspects économiques
Aucune information n'a été communiquée.

Motivation de la mise en œuvre
Protection de l'environnement.

Exemples d'usines
Aucune information n'a été communiquée.

Littérature de référence
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.10.4.2 Processus à sec dans la production de zéolithes synthétiques

Les boues du gâteau de filtration générées par le processus par voie humide contenant des produits de zéolithe sont stabilisées sous forme de boues et vendues ou utilisées telles qu'elles ou encore séchées. Les zéolithes de spécialité peuvent également faire l'objet d'une mouture ou d'une granulation, d'une activation et d'un conditionnement au cours d'opérations de traitement à sec.

Les meules et les granulateurs utilisés avec les spécialités permettent de préparer les formes profilées (perles) des zéolithes, utilisées dans différentes applications très spécifiques. Pour les processus de granulation, des liants, par exemple des argiles naturelles ou du silicate de potassium, sont utilisés (voir figure 7.34).

Les émissions de poussières surviennent principalement pendant le processus de séchage et d'activation, mais également pendant la manipulation des poudres, notamment des liants naturels. L'entrée et la sortie dans les meules et les granulateurs sont prises en charge par des systèmes d'aération équipés de filtres à boyaux pour la récupération du produit et l'extraction des poussières. Le conditionnement des poudres ou des perles s'effectue généralement avec des machines automatiques ou manuelles remplissant des sacs en papier ou en plastique, de gros sacs ou des conteneurs de silo, selon les besoins du client.

Bénéfices pour l'environnement
Réduction des émissions de poussières dans l'atmosphère dues aux opérations de séchage et d'activation.

Effets de réponse croisés
Les opérations de séchage et d'activation directs avec chauffage au gaz naturel donnent lieu à des émissions de CO_2, CO, NO_X et, en cas d'utilisation d'autres combustibles (par exemple, pétrole ou charbon), également de SO_2. Aucune technique de limitation des émissions n'est appliquée aux émissions de produits de combustion.

Données opérationnelles
Le volume des émissions et la quantité de particules libérées dans l'environnement dépendent de la technologie de séchage et d'activation utilisée (voir tableau 7.65). Pour toute information relative à la demande énergétique pour la production des zéolithes, voir le tableau 7.64.

Applicabilité
Cette technique est applicable à différents degrés aux usines produisant différents types de zéolithes, notamment la zéolithe A et la zéolithe Y.

Aspects économiques
Aucune information n'a été communiquée.

Motivation de la mise en œuvre
Protection de l'environnement.

Exemples d'usines
Aucune information n'a été communiquée.
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.10.5 Meilleures techniques disponibles pour la fabrication des zéolithes

Pour toute information générale sur la compréhension d'une section relative aux MTD et à son contenu, voir la section 7.1.5.

Les deux principaux groupes de zéolithes sont actuellement produits dans l'UE : la zéolithe synthétique A et la zéolithe synthétique Y ; elles sont formées à partir d'opérations similaires (réaction du silicate de sodium et de l'aluminate de sodium en alumino-silicate de sodium, cristallisation pour produire la zéolithe, filtration, échange d'ions, séchage et activation de la zéolithe et traitement et remise en circulation de la solution mère).

En ce qui concerne l'impact de la production de zéolithes synthétiques sur l'environnement, un processus par voie humide (émissions dans l'eau) et un processus à sec (émissions dans l'air) peuvent être distingués ; les conclusions relatives aux MTD concernant chaque processus sont indiquées ci-après.

Pour le processus par voie humide appliqué à la production des zéolithes, la MTD consiste à :

1. Optimiser la quantité d'eau de lavage utilisée pour le retrait des sels solubles et des réactifs dans la plage de 4 à 28 m^3 par tonne de zéolithes produites (voir sections 7.10.3.3.2, 7.10.3.3.3 et 7.10.4.1). Cette optimisation doit être réalisée en tenant compte des éléments suivants :
   - D'une part, les propriétés requises du produit par rapport au niveau autorisé de recyclage de la solution mère due à la filtration au stade de la réaction
   - D'autre part, la teneur en composés d'aluminium et en solides en suspension (notamment la silice colloïdale) dans les eaux usées éliminées dans l'environnement aquatique (première étape du traitement des eaux usées appliquée à la production des zéolithes synthétiques).

2. Éliminer les composés organiques (difficiles à détruire dans la solution mère par oxydation) et les sels (selon les ions formés dans la zéolithe) provenant des filtrats et des eaux usées (générées par le processus d'échange d'ions) des usines de fabrication de zéolithes utilisant le processus d'échange d'ions. Cette opération doit être associée à une étape de prétraitement spécial des eaux usées dans le cadre du traitement des eaux usées générées au cours de la production des zéolithes synthétiques (voir sections 7.10.3.3.3 et 7.10.4.1).

Pour le processus à sec appliqué à la production des zéolithes, la MTD consiste à :

1. Réduire les émissions de poussières dans l'air pour atteindre un niveau inférieur à 0,8 kg par tonne de zéolithes (et inférieur à 1,5 kg par tonne de zéolithes de spécialité) produites en utilisant des systèmes de ventilation dédiés dotés de filtres à boyaux pour l'extraction des poussières et la récupération du produit provenant du séchage et de l'activation des zéolithes et la manutention et le conditionnement finaux du produit (voir sections 7.10.3.3.1 et 7.10.4.2).
2. Maintenir la consommation d'énergie pour la production des zéolithes synthétiques entre 11 et 27 GJ par tonne de produit final (le niveau inférieur pour les boues de zéolithe et le niveau supérieur pour la poudre séchée de zéolithe) ; voir les sections 7.10.3.2 et 7.10.4.2.
3. Maintenir l'utilisation d'énergie entre 5,5 et 15 GJ par tonne de produit de spécialité final, selon le type et la modification requise de la zéolithe pour produire les zéolithes de spécialité (comprenant des opérations séparées à sec : meulage, granulation, activation et conditionnement) ; voir les sections 7.10.3.2 et 7.10.4.2.

7.11 Chlorure de calcium

7.11.1 Information générale

7.11.1.1 Introduction

Le chlorure de calcium est un sel inorganique et l'un des rares composés de calcium solubles. Il est produit à l'échelle industrielle en tant que produit générique et il est utilisé en aval en fonction de ses propriétés chimiques et physiques.

Chimiquement, c'est une source précieuse d'ions calcium (Ca^{2+}) généralement utilisés comme source de calcium dans les « produits finis » ou comme moyen de précipitation de divers cations ou « sels » en tant que mode de purification ou d'extraction de composés particulaires. Des exemples comprennent l'addition contrôlée d'ions de calcium pour durcir l'eau artificiellement pour l'industrie brassicole, le retrait d'ions de carbonate ou de sulfate non désirés de solutions et la précipitation d'alginates d'extractions d'algues [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

Le chlorure de calcium est produit en grandes quantités en tant que sous-produit au moyen de différents procédés chimiques, par exemple par le procédé de la soude à l'ammoniac de Solvay, la production de sels de magnésium à partir de la saumure de chlorure de magnésium et à partir de la neutralisation du chlorure d'hydrogène.

Tous ces procédés emploient des composés de calcium naturels comme source d'ions calcium, par exemple du calcaire ou de la craie ($CaCO_3$), de la dolomie ($CaCO_3.MgCO_3$), etc. Dans la plupart des cas, , ceci représente une valorisation d'un flux de résidus qui, autrement, devraient être mis au rebut dans l'environnement naturel. Cependant, parmi la quantité totale de chlorure de calcium générée, seule une faible quantité est transformée en chlorure de calcium pur. A titre d'exemple, [48, W. Buchner et al, 1989], la production US de chlorure de calcium en 1985 était de 725 kt (sous forme de dihydrate) et la plupart (>80 %) provenait de sources naturelles (saumures, minéraux). Il n'y a pas de saumures de chlorure de calcium naturel connues dans l'UE des 25.

7.11.1.2 Applications du $CaCl_2$

Le chlorure de calcium présente un nombre d'attributs physico-chimiques clés lui fournissant une large gamme d'applications employées tant sous des formes de solution que de solides.

La liste suivante présente les applications majeures du chlorure de calcium, bien que l'on peut trouver des listes plus exhaustives dans la littérature [79, BIPROKWAS, 1985-1995], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [48, W. Buchner et al, 1989] :

- comme liant de poussière pour les consolidations routières et minières
- comme agent de décongélation et antigel, par exemple pour dégeler les routes et pour refroidir les saumures dans des procédés de réfrigération
- comme « saumures lourdes » utilisées dans les forages d'explorations de pétrole et de gaz et les fluides de reconditionnement
- comme agent de déshydratation ou de séchage, par exemple pour assécher l'air humide dans les maisons
- pour la stabilisation des sols
- comme source d'ions calcium dans les industries chimiques, de purification de l'eau et d'alimentation animale
- dans plusieurs autres applications dans les industries minières, chimiques, alimentaires et métallurgiques.

La liste suivante présente la gamme d'applications dans l'UE des 25 pour le $CaCl_2$ fournie par des producteurs de l'UE (données de 2005) [114, CEFIC, 2005] :

- liant de poussière : 35 %
- agent antigel pour les routes : 25 %

- objets techniques : 25 %
- production de pétrole : 15 %

7.11.1.3 Marché mondial du chlorure de calcium et potentiel de production

Les informations concernant la position mondiale totale sur les fournitures et la demande de chlorure de calcium est vague et, par conséquent, potentiellement inexacte. La meilleure estimation du marché mondial total du chlorure de calcium est d'environ 2,5 million de tonnes par an [114, CEFIC, 2005]. Le tableau 7.67 donne une approximation du partage de la production entre les régions géographiques et les sources du produit.

Capacité de production en kt par an (pour du $CaCl_2$ à 100%)	UE des 25	Reste de l'Europe	Amérique du Nord	Amérique latine	Asie	Autres régions	Total
Soude à l'ammoniac de Solvay	145	400					
Oxyde de magnésium	50						
Réaction avec HCl	135						
Saumures naturelles ?	Néant						
Total	330	400	1300	40	500	?	2570

Tableau 7.67 : Marché mondial du chlorure de calcium –par situations géographiques et moyens de production [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]

7.11.1.4 Qualités de produit du $CaCl_2$

Le chlorure de calcium en tant que produit commercial est fabriqué sous de nombreuses formes différentes en fonction du processus de fabrication individuel et des nécessités de l'utilisateur final. Essentiellement, le produit est vendu sous la forme d'une solution aqueuse à 30 à 41 % de $CaCl_2$, ou sous la forme d'un solide hydraté ou anhydre. Le procédé de production peut nécessiter que la solution soit concentrée à 41 % de $CaCl_2$ mais, comme à cette concentration la solution peut se mettre à cristalliser à température ambiante, elle peut être diluée pour éviter ce risque.

Les qualités majeures du produit $CaCl_2$ sont énumérées dans le Tableau 7.69 :

Nom	Nombre de CAS	Formule moléculaire	Masse moléculaire (g/mole)	Teneur en $CaCl_2$ de produits courants sur le marché (% en poids)
Chlorure de calcium (anhydre)	10043-52-4	$CaCl_2$	111	>97
Monohydrate de chlorure de calcium	22691-02-7	$CaCl_2\ H_2O$	129	≈ 85
Dihydrate de chlorure de calcium	10035-04-8	$CaCl_2\ 2H_2O$	147	73 – 81
Tétrahydrate de chlorure de calcium	25094-02-4	$CaCl_2\ 4H_2O$	183	58 – 62
Hexahydrate de chlorure de calcium	7734-34-7	$CaCl_2\ 6H_2O$	219	≈ 50
Solutions de chlorure de calcium	(10043-52-4)	solutions aqueuses	111	30 - 41

Tableau 7.69 : Qualités du produit chlorure de calcium

[95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]

7.11.2 Processus de production appliqués

7.11.2.1 Co-produit de fabrication du carbonate de sodium

Le procédé de la soude à l'ammoniac de Solvay est couvert par l'équation globale :

$$CaCO_3 + 2\ NaCl \rightarrow\rightarrow a\ Na_2CO_3 + CaCl_2$$

La chimie détaillée du processus est rapportée dans le Chapitre 2 du présent document.

Du carbonate de calcium à haut degré de pureté est décomposé pour produire de l'oxyde de calcium et du dioxyde de calcium, le CO_2 étant employé pour carboner la saumure ammoniaquée pour qu'elle précipite en bicarbonate de sodium. Le bicarbonate est filtré et décomposé par la chaleur pour produire du carbonate de sodium (carbonate de soude) et le CO_2 libéré revient au stade de la carbonation. Cependant, le filtrat est principalement une solution de chlorure d'ammonium et est envoyé à la récupération de l'ammoniac. L'oxyde de calcium des fours à chaux est normalement hydraté pour en faire une bouillie de « lait de chaux » (hydroxyde de calcium) et ce dernier réagit avec le filtrat riche en chlorure d'ammonium pour libérer l'ammoniac qui est ensuite distillé par la vapeur. Cette opération laisse derrière elle une solution de chlorure de calcium contenant un matériau inerte en suspension dérivé des impuretés dans le carbonate de calcium, de la saumure et des cendres de coke et quelques produits de réaction insolubles obtenus pendant la phase de distillation [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004]. La réaction de distillation d'ensemble est :

$$NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow NH_3 + H_2O + CaCl_2$$

Le courant liquide provenant des distillateurs, après le retrait du matériau solide, est le matériau source pour la production du chlorure de calcium, au cours de laquelle un certain nombre d'étapes de purification et de concentration sont employées.

7.11.2.1.1 Production de $CaCl_2$ en solution à partir de la fabrication du carbonate de sodium

Les procédures normales sont de maximiser la force initiale de la solution de chlorure de calcium en évitant, dans la mesure du possible, des dilutions lors des phases initiales. De même, pour maximiser l'évaporation du rendement énergétique, la technologie peut inclure l'emploi de chaleur de qualité inférieure récupérée d'autres processus et l'utilisation d'évaporation à effets multiples à pression réduite. Il est normal dans une première phase d'évaporer la solution de $CaCl_2$ de 10 à 12 % jusqu'à environ 41 %. Ceci rend tous les chlorures de sodium virtuellement insolubles et permet également la précipitation d'autres sels de calcium insolubles tels que les sulfates, les carbonates et les carbonates de base. Ces sels sont retirés par filtration ou centrifugation et renvoyés à l'usine principale de traitement des effluents de l'unité de production du carbonate de sodium pour une mise au rebut adéquate. Les clients requièrent généralement que les solutions de $CaCl_2$ à 35 % ne présentent pas de problèmes de cristallisation, et il est donc courant de diluer les solutions à 41 % jusqu'à environ 35 % pour la vente de ces solutions [114, CEFIC, 2005].

7.11.2.1.2 Produit $CaCl_2$ solide provenant de la co-production de carbonate de sodium

Autrement, la solution à 41 % peut subir une évaporation supplémentaire pour produire une gamme de produits solides par exemple du $CaCl_2$ à 77 % et 100 % (voir Tableau 7.68 et Tableau 7.69).

L'évaporation finale de la solution à une concentration de 70 à 72 % en poids de $CaCl_2$ à lieu dans l'évaporateur chauffé à la vapeur ou à la fumée de la deuxième phase. La solution concentrée est ensuite envoyée vers une machine d'étalage, où sont obtenus des flocons de $CaCl_2$. Ceci sont passés dans un séchoir à tambour rotatif dans lequel les flocons de chlorure de calcium sont séchés par les gaz de combustion générés par le gaz naturel de cuisson.

Le produit est ensuite refroidi dans un refroidisseur à tambour rotatif, mis en sachets, palettisé et stocké [79, BIPROKWAS, 1985-1995].

Le produit final de chlorure de calcium ($CaCl_2.2\ H_2O + CaCl_2.H_2O$) sous la forme de flocons ayant une taille de criblage de 3 à 4 mm présente une masse volumique de 0,8 à 0,9 t/m^3. Sa composition chimique (en % en poids) est la suivante :

- $CaCl_2$ de 76 à 78
- Na résiduel de 0,8 à 1,2
- produits non solubles dans l'eau de 0,1 à 0,2.

Un plan de circulation simplifié des fluides du processus pour la production de diverses qualités de $CaCl_2$ ($CaCl_2$ en solution, en flocons, coulé) à partir du carbonate de sodium dérivé du chlorure de sodium est présenté sur la Figure 7.36 ci-dessous. Se reporter également au Chapitre 1, Figure 1.15.

Post distillation bouillie	Bouillie après-distillation
Solution purification	Purification de la solution
CO_2 not absorbed	CO_2 non absorbé
Solids back to soda ash plant	Retour des solides à l'usine de carbonate de sodium
Evaporation – Stage	Evaporation – Phase
Steam (or flue gas)	Vapeur (ou fumées)
Steam fuel and air	Vapeur carburant et air
Flaking and cooling	Floconnage er refroidissement
Fumes	Fumées
Fuel	Carburant
Drying	Séchage
$CaCl_2$ cast	$CaCl_2$ coulé
$CaCl_2$ solution	Solution de $CaCl_2$

Figure 7.36 : Plan de circulation des fluides du processus de la production de diverses qualités de $CaCl_2$

[79, BIPROKWAS, 1985-1995], [114, CEFIC, 2005]

La situation d'une usine de chlorure de calcium est conditionnée par la disponibilité des matières premières et des interconnections technologiques, et elle peut donc être située sur le site d'une usine de carbonate de sodium.

7.11.2.1.3 Marques et limitations d'un $CaCl_2$ co-produit avec la production de carbonate de sodium

Le processus du carbonate de sodium produit environ 1 tonne de $CaCl_2$ par tonne fabriquée de carbonate de sodium. Il y a des émissions de CO_2 limitées à partir de ce mode car le dioxyde de carbone produit lors de la combustion de la chaux est un gaz de transformation pour la fabrication du carbonate de sodium (se reporter au Chapitre 2). Etant donné que la production de carbonate de sodium par le procédé de la soude à l'ammoniac dans l'UE des 25 est de 7,7 millions tonnes par an, une quantité similaire de chlorure de calcium peut être théoriquement disponible par ce mode [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004]. Cependant, la demande de chlorure de calcium de toutes qualités à l'intérieur de l'UE des 25 n'est que d'environ 330 kt par an dont seul environ la moitié est faite par le mode du carbonate de sodium.

Il n'y a que quatre usines qui produisent du chlorure de calcium commercial en Europe en association avec une fabrication de carbonate de sodium, et dont deux produisent des qualités solution.

7.11.2.2 Co-produit de la production de sels de magnésium

Le chlorure de calcium est un co-produit de la production de magnésie (MgO) à partir des matières premières chlorure de magnésium et de chaux dolomitique. La chaux dolomitique est un oxyde de calcium et de magnésium (MgO.CaO) dérivé de la combustion du carbonate de calcium de la chaux dolomitique $MgCO_3.CaCO_3$ – voir Section 7.7 ci-dessus.

Les sels de magnésium se produisent naturellement dans les dépôts de halite dans le Bassin de Sels du Zechstein en Europe, leur survenance dépendant des conditions locales dans lesquelles la halite a été déposée. Typiquement, des chlorures de magnésium se sont évaporés plus tard au cours du processus d'évaporation et ont donc tendance à apparaître au sommet ou sur les bords d'autres dépôts de halite (chlorures de sodium et de potassium). Cependant, la solubilité du chlorure de magnésium est bien plus importante que celle du chlorure de sodium et dans des conditions saturées, une très faible quantité de chlorure de sodium est dissoute dans de la saumure de chlorure de magnésium saturée [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

Après l'extraction dans la solution du dépôt de halite pour produire une saumure de chlorure de magnésium, la première étape est de retirer tous les ions sulfate par addition de chlorure de calcium :

$$MgSO_4 + CaCl_2 + 2\ H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2\ H_2O + MgCl_2$$

Ceci constitue essentiellement la purification de la saumure.

L'autre matière première pour ce processus de production de magnésie est la dolomite calcinée (CaO.MgO) connue sous le nom de « chaux dolomitique ». La chaux dolomitique introduit une seconde source d'oxyde de magnésium et augmente considérablement le rendement de la production d'oxyde de magnésium. La chaux dolomitique est éteinte avec de l'eau, ce qui donne une précipitation initiale d'hydroxyde de magnésium, et le composant hydroxyde de calcium est ensuite mis en réaction avec la saumure de chlorure de magnésium purifiée pour produire de l'hydroxyde de magnésium et du chlorure de calcium supplémentaires [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [56, InfoMil, 2004] :

$$CaO.MgO + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2 \downarrow \text{ (extinction de la chaux dolomitique)}$$

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaCl_2$$

Pour terminer le processus, l'hydroxyde de magnésium est lavé et calciné pour en éliminer l'eau et produire de l'oxyde de magnésium.

Le sous-produit chlorure de calcium (saumure d'une concentration de 14 à 16 % en poids) est transporté dans la mer par une canalisation spécialisée. Le restant est soit employé pour la purification de la saumure ci-dessus mentionnée ou plus concentré pour un usage commercial.

Comme de 14 à 16 % de la saumure de chlorure de calcium est un sous-produit issu du processus de production d'oxyde de magnésium (voir le BREF sur les CL), les seules contributions au CO_2 et aux autres éléments environnementaux pouvant être attribuées au processus de production du chlorure de calcium, sont les aspects de la concentration et du grelonage de la solution de chlorure de calcium (consommation d'énergie, émissions, etc.).

7.11.2.2.1 La production de solution de chlorure de calcium

La première étape de la production du chlorure de calcium est le retrait (supplémentaire) des ions sulfate par l'addition de chlorure de baryum. Lors de cette étape du processus, le sulfate de baryum est précipité et retiré du chlorure de calcium. Aucune purification supplémentaire de la saumure de chlorure de calcium n'est nécessaire du fait du haut degré de pureté des matières premières.

La « saumure » de chlorure de calcium désulfatée (de 14 à 16 % en poids) est concentrée davantage au moyen d'un compresseur à vapeur mécanique (un rebouilleur). La saumure de cette étape est ensuite traitée en employant des techniques d'évaporation sous vide à étapes multiples. La saumure de

chlorure de calcium du processus d'évaporation est essentiellement vendue sous la forme d'une solution aqueuse à 30 à 40 % en poids.

7.11.2.2.2 La production de chlorure de calcium solide

Le chlorure de calcium de la dernière étape du processus d'évaporation est ensuite chargée dans la tour de grelonage (agglomération de lit fluidisé). Au cours de ce processus, le chlorure de calcium est pulvérisé et granulé en un matériau solide anhydre (gouttelettes solidifiées).

Les avantages spécifiques suivants des gouttelettes solidifiées de chlorure de calcium ($CaCl_2$ anhydre) par rapport au chlorure de calcium en flocons (de 76 à 82 % en poids) sont les suivants :

- une teneur plus élevée en $CaCl_2$ (moins de frais et d'énergie pour le transport et moins de capacité de stockage sont nécessaires)
- caractéristiques supérieures de fluidité : moins de problèmes lors du stockage dans des bunkers (silos) et moins de problèmes de poussière lors de la manipulation
- capacité supérieure d'absorption de l'humidité par kg de solide sec
- taux de solubilité plus élevé du fait des caractéristiques poreuses des gouttelettes solidifiées produites
- production plus importante de chaleur de la solution, requise pour certaines applications spéciales.

7.11.2.3 Production de carbonate acide de calcium

Un organigramme simplifié du processus de production du $CaCl_2$ par la neutralisation acide-chaux est présenté sur la Figure 7.37 ci-dessous.

Limestone	Carbonate de calcium
Reaction	Réaction
Neutralisation	Neutralisation
Filter mud	Boue filtrante
Filtration	Filtration
Liquids	Liquides
Energy	Energie
Drying	Séchage
Flaking	Floconnage
Concentration	Concentration
Water	Eau
Bagging	Ensachage
Solids	Solides

Figure 7.37 : Organigramme simplifié du processus de production du $CaCl_2$ par la neutralisation acide-chaux [114, CEFIC, 2005]

Probablement, le caractère le plus significatif (en termes de production mondiale) de ce mode de production du chlorure de calcium est la réaction du HCl avec le carbonate de calcium. Ceci peut se produire sous la forme d'un processus direct délibéré ou indirectement lorsque le carbonate de calcium

est employé dans la technologie de réduction des fumées acides de HCl. Dans les deux cas, le processus se déroule essentiellement selon l'équation réactionnelle suivante :

$$CaCO_3 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

La qualité et la force de la solution produite sera fonction de la pureté des matières premières et de la concentration de l'acide utilisée.

Par conséquent, il est d'une importance vitale d'utiliser du carbonate de calcium d'une qualité élevée constante ayant des quantités faibles de contaminants tels que le fer, les métaux lourds et le magnésium

D'habitude, la teneur en $CaCO_3$ du carbonate de calcium employé doit atteindre un minimum de 98 %, mais en tant que produit naturel sa composition est variable, en fonction de la qualité individuelle de la carrière représentant les conditions géologiques pendant la formation du dépôt de carbonate de calcium.

L'acide doit avoir idéalement une concentration de 30 à 40 % et contenir des quantités faibles de contaminants, par exemple avec de l'acide chlorhydrique à 33 % il est possible de produire une solution de chlorure de calcium ayant une concentration d'environ 36 %. Une purification additionnelle est mise en œuvre d'habitude en ajoutant du lait de chaux (une bouillie de $Ca(OH)_2$). L'augmentation du pH provoquera la précipitation du magnésium et également celle du fer d'autres métaux tels que leurs hydroxydes. Les composants solides sont retirés par filtration.

Le dioxyde de carbone libéré par le processus, environ 0,4 tonne pour chaque tonne de chlorure de calcium produite selon l'équation chimique, peut soit être nettoyé pour en retirer le HCl et les aérosols par lavage avec de l'eau et rejeté dans l'atmosphère ou peut être comprimé puis condensé davantage jusqu'à atteindre son état liquide pour être employé dans diverses applications. Ceci augmente encore l'économie et améliore l'utilisation des matières premières dans le processus.

La solution produite par ce mode peut être employée dans la production de flacons ou de gouttelettes solidifiées comme décrit dans les Sections 7.11.2.1.2 et 7.11.2.2.2 respectivement.

7.11.2.4 Production de $CaCl_2$ à partir de saumures naturelles

Le chlorure de calcium est produit « naturellement » dans certains endroits du monde, d'habitude en association avec d'autres chlorures y compris le sodium, le potassium et le magnésium sous la forme de dépôts de halite dans des bassins d'évaporation géologiques. Les dépôts de halite peuvent également contenir des iodures et des bromures qui sont également commercialisés. Par un contrôle soigneux des processus d'extraction de la solution, il est possible d'atteindre une extraction différentielle de chlorures individuels bien que les chlorures de calcium et de magnésium sont inséparables à ce niveau. Aux USA, du chlorure de magnésium et de calcium mélangés est produit sous la forme de solutions de chlorures mélanges à 32 à 45 % par évaporation initiale de la solution extraite, qui contient normalement environ 25 % de chlorure total. Il n'existe pas de dépôts connus de chlorure de calcium naturel dans l'UE des 25.

7.11.3 Impacts environnementaux et technologies de réduction

7.11.3.1 Production par les modes carbonate de sodium ou oxyde de magnésium

Les modes de production du chlorure de calcium fabriqué par les modes carbonate de sodium ou oxyde de magnésium constituent essentiellement des productions « involontaires » et l'utilisation en aval est en fait une technologie de réduction associée à des processus de fabrication primaire. La production de $CaCl_2$ commercialisable réduit les mises au rebut directes de ces processus et optimise l'utilisation des matières premières. Les impuretés retirées des solutions produites par le mode carbonate de sodium sont normalement manipulées avec d'autres courants d'effluents à partir du processus du carbonate de sodium. Les seuls autres impacts potentiels sont ceux associés à la quantité élevée d'énergie requise pour évaporer la solution initiale plutôt diluée de chlorure de calcium et les mécanismes par lesquels l'eau évaporée est gérée. Une partie peut être perdue par l'émission directe de vapeur d'eau évaporée dans l'atmosphère, alors que d'autres parties seront retirées sous la forme d'un condensat, qui peut être employé sous la forme d'eau chaude de traitement ou qui peut être placé

directement dans le drain s'il n'y a pas d'utilisateurs finaux [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [56, InfoMil, 2004].

Pour les formes solides, les technologies de séchage comprennent les séchoirs à lit fluide ou les séchoirs éclairs, les évaporateurs à couche mince, les tours de grelonage, etc. Dans ces cas, l'impact environnemental potentiel le plus critique est l'émission de poussière, qui est contrôlée par des technologies normales, par des cyclones, par des laveurs ou essentiellement par des filtres à sacs secs (voir également la Section 7.11.2.1.2 ci-dessus).

7.11.3.2 Production par le mode carbonate acide de calcium

La production de chlorure de calcium par le mode carbonate acide de calcium est un mode direct pour produire du chlorure de calcium. Il peut être également considéré comme un procédé pour traiter l'excès d'acide chlorhydrique dans d'autres processus (voir Section 7.11.2.3) et ainsi réduire les mises au rebut directes dans ces processus. La situation géographique de l'usine est importante et celle-ci est placée normalement près du site d'une installation de production d'acide chlorhydrique, ou directement sur ce site. Les résidus solides provenant de la dissolution du carbonate de calcium et de la filtration du chlorure de calcium liquide se composent principalement de sels de calcium et de magnésium modérément solubles et de la partie non soluble de l'acide du carbonate de calcium. L'impact environnemental de ces résidus est considéré minime et ils peuvent être mis au rebut dans un site adéquat. Comme une solution de chlorure de calcium relativement concentrée (de 30 à 40 %) est produite pendant la digestion du carbonate de calcium, aucune énergie additionnelle n'est nécessaire lors de cette étape.

7.11.3.3 Niveaux actuels de consommation et d'émission

Les niveaux actuels de consommation et d'émission concernant les processus de production conduisant à la production de solutions de $CaCl_2$ et de produits solides à base de $CaCl_2$ sont présentés ci-dessous dans les Tableaux 7.70 à 7.73.

Dans les quatre tableaux ci-dessous, les valeurs de l'énergie (GJ) doivent être entendues comme étant de l'énergie primaire, et toutes les valeurs de consommation sont données par tonne de $CaCl_2$ à 100 %.

Les insertions de matières premières et d'énergie pour la production de solution de $CaCl_2$ sont présentées dans le Tableau 7.70.

Données/mode de traitement	Carbonate de sodium	MgO	Carbonate de calcium HCl
Matières premières			
Charge de $CaCl_2$ brut (% $CaCl_2$)	10 - 12	14 – 16	Néant
Charge liquide (m^3/t $CaCl_2$)	9 - 11,5	6,3 – 7,1	Néant
HCl (100 %) kg/t	0 - 60 *		670 – 735
Gaz de four à chaux CO_2 (40 %) kg/t	0 - 21*		Néant
Carbonate de calcium kg/t	Néant		1000 – 1170
$Ca(OH)_2$ (100 %) kg/t	Néant		14 – 150
Consommation d'énergie			
Energie thermique GJ/t	7 – 9	2 – 3	Néant
Energie électrique GJ/t	0,3 – 0,5	0,4 – 0,5	0,3
Eau de refroidissement m^3/t	40	ND	Néant
* L'utilisation du CO_2 ou du HCl dépend de la technique employée pour neutraliser l'alcalinité résiduelle			

Tableau 7.70 : Insertions de matières premières et d'énergie pour la production de solution de chlorure de calcium

[114, CEFIC, 2005]

Les utilisations d'énergie pour la production de $CaCl_2$ solide à partir d'une solution concentrée sont présentées dans le Tableau 7.71.

Insertion d'énergie/opération finale	Flocons 76 – 82 %	Gouttelettes solidifiées 100 %*
Energie thermique (GJ)	5 – 5,4	7 – 9
Energie électrique (GJ)	0,20 – 0,25	0,6 – 0,8
Eau de refroidissement m^3	13 - 64	ND
* Chiffres pour l'évaporation totale d'un contenu de $CaCl_2$ 14 – 16 % à $CaCl_2$ 100 %		

Tableau 7.71 : Utilisation d'énergie pour la production de chlorure de calcium solide à partir d'une solution concentrée

[114, CEFIC, 2005]

Les impacts environnementaux de la production de solution de $CaCl_2$ sont illustrés dans le Tableau 7.72

Impact environnemental / Mode de production	Carbonate de sodium	MgO	Carbonate de calcium HCl
Résidus solides – sels de calcium inertes ou précipités (kg/t)	10	4 - 6	140 - 280
CO_2 provenant de la carbonation (kg/t)	2 – 3	Néant	Néant
CO_2 provenant de la réaction chimique (kg/t)	Néant	Néant	250 – 400*
Eau chaude de refroidissement CO_2 (m^3/t)	30	ND	ND
HCl provenant de la réaction chimique (kg/t)			<0,1
* Emission de CO_2 fortement dépendante de la capacité d'utilisation du gaz			

Tableau 7.72 : Impacts environnementaux de la production de solution de chlorure de calcium

[114, CEFIC, 2005]

Impact environnemental / Mode de production	Carbonate de sodium	MgO	Carbonate de calcium HCl
CO_2 provenant de la combustion (kg/t)	40	400 – 500	482 – 723
NO_x provenant du combustible (mg/Nm^3)	ND	70	ND
Fumées et air de refroidissement (Nm^3)	1100	ND	ND
Eau chaude de refroidissement (m^3/t)	64	ND	10 – 30
Poussière* (mg/Nm^3)	ND	<50	ND
Poussière** (kg/t)	ND	ND	0,15 – 0,40

* Chiffres pour l'évaporation totale de $CaCl_2$ 14 – 16 % à $CaCl_2$ 100 % ** La nature déliquescente des particules de poussière font qu'elles forment une solution en très peu de temps. Les laveurs s'avèrent particulièrement efficaces (à près de 100 %) avec ce type de matériau

Tableau 7.73 : Impacts environnementaux de la production de chlorure de calcium solide

[114, CEFIC, 2005]

7.11.4 Techniques à considérer dans la détermination des MTD

Introduction : Techniques à considérer dans la détermination des MTD – voir Section 7.1.4

Tous les modes employés pour produire tant les formes liquide que solide du chlorure de calcium sont essentiellement une opportunité pour la production d'un matériau qui serait autrement mis au rebut principalement dans l'environnement aqueux. Ceci peut se produire sous la forme d'une solution de chlorure de calcium faible telle qu'elle est produite par le procédé de la soude à l'ammoniac pour la production de carbonate de sodium ou pour la co-production avec la production d'oxyde de magnésium. Autrement, des solutions de chlorure de calcium ayant des concentrations vendables peuvent être produites par l'action directe du chlorure d'hydrogène ou de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de calcium. Clairement, ce qui détermine la quantité produite est la taille du marché disponible et celui-ci est en fait bien au-dessous de la capacité potentielle sur la base de la disponibilité de la matière première.

7.11.4.1 Processus de production de $CaCl_2$ basés sur l'effluent provenant de l'usine de carbonate de sodium

Description

Les productions de chlorure de calcium en solution et de chlorure de calcium solide en tant que co-produits du procédé de la soude à l'ammoniac sont décrites dans la Section 7.11.2.1. Par conséquent, les descriptions ci-dessous ciblent les émissions à partir de ces processus, de la manière suivante :

Emissions gazeuses

Bien qu'une faible quantité d'eau des étapes précédentes de l'évaporation peut être déversée dans l'atmosphère, la majorité de la vapeur dérivée est condensée à travers les diverses étapes de l'évaporation à effets multiples. De faibles quantités de gaz inertes peuvent être émis à partir des éjecteurs de l'évaporateur au stade final qui fournissent le vide appliqué à l'évaporateur final. Des quantités importantes d'énergie sont nécessaires pour produire un produit solide à partir de la solution du fait de l'évaporation de l'eau.

L'utilisation de l'évaporation à effets multiples et les systèmes de récupération de la chaleur sont conçus pour minimiser la quantité totale d'énergie utilisée et l'émission résultante des gaz de combustion associés.

Les dégagements gazeux du générateur à vapeur (CO_2 et NO_X) sont directement déversés dans l'atmosphère, bien qu'ils ne sont généralement pas considérés comme faisant partie du processus.

Les usines fabriquant des flocons ne sont pas enclines à des émissions de poussière du fait de la nature hygroscopique du produit et de l'efficacité virtuelle à 100 % des laveurs à eau sur les tuyaux de ventilation atmosphériques.

Emissions aqueuses

Les eaux résiduaires provenant de la production de chlorure de calcium se composent essentiellement de chlorure de calcium dilué (eau de rinçage provenant des installations) et de condensat. Le condensat est normalement réutilisé dans le processus. La production de chlorure de calcium donne une réduction directe et significative de l'émission aqueuse de $CaCl_2$ dans l'environnement aqueux.

Résidus

Les solides séparés de la solution de chlorure de calcium sont normalement traités à travers le système de traitement des effluents du site, bien que, dans certaines circonstances, de faibles quantités de chlorure de sodium peuvent être déversées directement dans l'environnement aqueux.

Avantages environnementaux obtenus

La co-production de $CaCl_2$ avec du carbonate de sodium permet de réduire la quantité de la bouillie d'après-distillation déversée à partir de la production de carbonate de sodium et, par conséquent, atténue l'impact de la production combinée sur l'environnement.

Effets inter-milieux

Des quantités importantes d'énergie sont nécessaires pour produire le produit $CaCl_2$ à l'état solide, et ceci a pour résultats des émissions de produits de combustion. Une partie de l'énergie nécessaire pour la concentration de la solution de $CaCl_2$ peut être intégrée dans l'équilibre total de l'énergie nécessaire pour la production de carbonate de sodium, en particulier, quand une usine donnée de carbonate de sodium est associée avec une unité de CHP.

Données opérationnelles

Voir Tableau 7.70, Tableau 7.71, Tableau 7.72, et Tableau 7.73 ci-dessus.

Applicabilité

Cette technique est applicable aux usines produisant du $CaCl_2$ solide, qui sont intégrées dans la production de carbonate de sodium par le procédé de Solvay – voir la Figure 1.15.

Economie

La production de $CaCl_2$ par ce mode requiert des quantités importantes d'énergie, et ceci la rend très sensible aux augmentations des prix de l'énergie. En outre, le marché du $CaCl_2$ est limité. De ce fait, le nombre d'unités de récupération du $CaCl_2$ exploitées dans les usines de carbonate de sodium a baissé progressivement.

Motivation pour la mise en application

Disponibilité d'une quantité importante de matière première très peu onéreuse et possibilité de réduire la quantité de $CaCl_2$ déversée par l'usine de carbonate de sodium.

Cependant, la consommation élevée d'énergie et le marché limité restreignent la possibilité de la mise en application.

Exemples d'usines

Usines de chlorure de calcium intégrées dans des usines de carbonate de sodium – une en Pologne (Matwy), une en Italie (Rosignano), une au Royaume Uni (Winnington) et une aux Pays Bas (Delfzijl).

Documentation de référence

[79, BIPROKWAS, 1985-1995], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [114, CEFIC, 2005].

7.11.4.2 Processus de production pour du $CaCl_2$ basée sur le mode MgO

Description

La production de chlorure de calcium à l'état de solution et de solide en tant que co-produits du processus de l'oxyde de magnésium sont décrits dans la Section 7.11.2.2 ci-dessus. Par conséquent, les descriptions ci-dessous ciblent les émissions à partir de ce processus, de la manière suivante :

Emissions gazeuses

Des quantités importantes d'énergie sont nécessaires pour produire un produit solide à partir de la solution du fait de l'évaporation de l'eau.

Les impacts environnementaux les plus critiques sont dus à la production de gouttelettes solidifiées de chlorure de calcium, et aux émissions de poussière. Les dégagements gazeux de la tour de grelonage (contenant de la poussière) sont lavés avec de la saumure de chlorure de calcium (qui est recyclée), pour réduire la quantité de poussière de $CaCl_2$.

Les dégagements gazeux provenant du générateur à vapeur (CO_2 et NO_X) sont directement déversés dans l'atmosphère.

Emissions aqueuses

Les eaux résiduaires provenant de la production de $CaCl_2$ se composent essentiellement de chlorure de calcium dilué (eau de rinçage provenant des installations) et de condensat. Le condensat est normalement réutilisé dans le processus de production de magnésie. La production de chlorure de calcium en association avec le processus de magnésie donne une réduction directe et significative de l'émission aqueuse de $CaCl_2$ dans la mer. L'impact environnemental de l'émission de chlorure de calcium dans la mer est considéré minime.

Résidus

Comme décrit précédemment, le matériau solide se compose essentiellement de sulfate de baryum, qui est partiellement vendu comme boue de forage (forages pour le pétrole et pour l'eau). Les teneurs en métaux lourds dans le matériau solide sont négligeables. Le sulfate de baryum non vendu est mis au rebut en tant que résidu industriel (enfouissement). L'impact environnemental de ces résidus solides est considéré minime.

Avantages environnementaux obtenus

Réduction des émissions aqueuses de chlorure de calcium dans la mer et réduction des émissions de poussière provenant du procédé de production du chlorure de calcium.

Effets inter-milieux

La production évite une certaine mise au rebut de solution de chlorure de calcium dans la mer.

Données opérationnelles

Voir Tableau 7.70, Tableau 7.71, Tableau 7.72, et Tableau 7.73 ci-dessus.

Applicabilité

Les techniques sont applicables aux usines produisant du chlorure de calcium, qui sont intégrées dans la production d'oxyde de magnésium à partir de matières premières de chaux dolomitique et de saumure de chlorure de magnésium – voir la Section 7.7 ci-dessus.

Economie

Pas de données disponibles.

Motivation pour la mise en application

Réduction de la quantité de chlorure de calcium déversée dans l'environnement.

Exemples d'usines

L'usine de chlorure de calcium intégrée dans l'usine de MgO à Veendam, aux Pays Bas.

Documentation de référence

[56, InfoMil, 2004]

7.11.4.3 Processus de production de $CaCl_2$ par le mode carbonate acide de calcium

Description

Les processus de production de $CaCl_2$ par le mode carbonate acide de calcium sont décrits dans la in Section 7.11.2.3.

Emissions gazeuses

Le dégagement gazeux provenant de l'étape de la réaction chimique peut être émis dans l'atmosphère soit directement soit après lavage avec de l'eau pour retirer le HCl et les aérosols. S'il existe des co-installations adéquates sur le site de production, le dégagement gazeux peut être subséquemment comprimé et une quantité du CO_2 condensé à l'état liquide peut être réutilisé dans diverses applications. Des quantités importantes d'énergie sont nécessaires pour produire un produit $CaCl_2$ solide à partir d'une solution du fait de l'évaporation d'eau. L'impact environnemental le plus critique du fait de la production de flocons de chlorure de calcium est l'émission de poussière. Les dégagements gazeux provenant des séchoirs des flocons sont lavés avec de la saumure de chlorure de calcium (qui est recyclée), pour réduire la quantité de poussière de chlorure de calcium.

Les dégagements gazeux provenant du générateur à vapeur (CO_2 et NO_X) sont directement émis dans l'atmosphère.

Emissions aqueuses

De faibles quantités d'eaux de lavage intermédiaires se composent d'une solution diluée de $CaCl_2$ (eau de rinçage provenant des installations) et d'acide chlorhydrique dilué provenant des systèmes de lavage des dégagements gazeux. Les eaux de lavage peuvent être réutilisées dans le processus de production, dirigées vers une usine de traitement des effluents courants ou déversées directement dans l'environnement aqueux si un récepteur adéquat est disponible.

Résidus

Les résidus solides générés dans le processus se composent essentiellement de résidus non solubles dans les acides et de sels de calcium et de magnésium précipités tels que le $Ca(OH)_2$, le $Mg(OH)_2$ et le $CaSO_4$. La teneur en métaux lourds dans le matériau solide est négligeable. Les résidus solides sont habituellement déshydratés et déposés dans un site agréé, par exemple réutilisés en tant que matériau inerte pour enfouissement ou pour des travaux souterrains.

Avantages environnementaux obtenus

Réduction des émissions de dioxyde de carbone dans des endroits avec des possibilités d'utilisation subséquente du CO_2. Réduction des émissions de HCl. Quantités minimes d'eaux résiduaires et de résidus solides dont certains peuvent être réutilisés en tant que charge inerte dans certaines applications.

Effets inter-milieux

Utilisation économique et réduction du sous-produit acide chlorhydrique. Transport du carbonate de calcium des carrières vers le site de production.

Données opérationnelles

Voir Tableau 7.70, Tableau 7.71, Tableau 7.72, et Tableau 7.73 ci-dessus.

Il convient de remarquer que, en Allemagne, les émissions de HCl dans l'atmosphère sont sujettes à des contrôles établis par la « TA-Luft » qui recommande de maintenir la concentration des émissions en dessous de 30 mg/Nm^3 ou le débit massique du HCl en dessous de 0,15 kg/h.

Applicabilité

Applicable à toutes les usines employant le mode carbonate acide de calcium.

Economie

Pas de données disponibles.

Motivation pour la mise en application

Minimisation de l'impact environnemental des acides résiduaires par la production de chlorure de calcium.

Exemples d'usines

Usines de chlorure de calcium à Kokkola, Finlande, et à Francfort, Allemagne.

Documentation de référence

[114, CEFIC, 2005]

7.11.5 Meilleures Techniques Disponibles pour la fabrication de chlorure de calcium

Pour obtenir davantage d'informations et pour mieux comprendre une section de MTD et son contenu, voir la Section 7.1.5.

Le chlorure de calcium est produit dans l'UE en employant trois modes de production des solutions de $CaCl_2$ d'une concentration de 30 à 41 % de $CaCl_2$, pour lesquelles des conclusions de MTD sont tirées en parallèle, et deux modes de production de $CaCl_2$ solide (flocons et gouttelettes solidifiées), pour lesquelles des conclusions de MTD sont tirées conjointement, comme mentionné ci-dessous.

Pour la production de solution de chlorure de calcium à base d'effluents provenant du processus du carbonate de sodium, la MTD est la suivante :

Utiliser de 9 à 11,5 m^3 de solution d'effluents de $CaCl_2$ à 10 à 12 % en poids provenant de la fabrication de carbonate de sodium par évaporation pour faire une tonne de $CaCl_2$ à 100 % sous la forme de produit $CaCl_2$ en solution vendable, avec une utilisation minimum d'énergie de 7,3 à 9,5 GJ par tonne de $CaCl_2$ à 100 % sous la forme de solution de $CaCl_2$ à 41 % en poids. Ceci est mis en œuvre en récupérant de la chaleur de faible degré et en employant une évaporation à étapes multiples sous pression réduite (voir les Sections 7.11.2.1.1, 7.11.3.3 et 7.11.4.1).

Pour la production de solution de chlorure de calcium par le mode MgO, la MTD est la suivante :

Utiliser de 6,3 à 7,1 m^3 de la solution de $CaCl_2$ à 14 à 16 % en poids provenant de la production de sels de magnésium par son évaporation pour faire une tonne de $CaCl_2$ à 100 % sous la forme de produit en solution de $CaCl_2$ vendable, avec une utilisation minimum d'énergie de 2,4 à 3,5 GJ par tonne de $CaCl_2$ 100 % sous la forme de solution de $CaCl_2$ à 30 à 40 % en poids. Ceci est mis en œuvre en appliquant un compresseur à vapeur mécanique (re-bouilleur), suivi par des techniques d'évaporation sous vide en étapes multiples (voir les Sections 7.11.2.2.1, 7.11.3.3 et 7.11.4.2).

Pour la production de solution de chlorure de calcium par le mode carbonate acide de calcium, la MTD est la suivante :

1. Réduire les émissions de chlorure d'hydrogène dans l'air à moins de 0,1 kg de HCl par tonne de $CaCl_2$ à 100 % sous la forme d'un produit liquide de $CaCl_2$ à 36 % en poids, en lavant le dégagement gazeux de la réaction avec de l'eau pour retirer le HCl et les aérosols, en réduisant ainsi les émissions de dioxyde de carbone dans tous les endroits dans lesquels une utilisation subséquente de CO_2 propre est possible (voir les Sections 7.11.2.3, 7.11.3.2, 7.11.3.3 et 7.11.4.3).

2. Réduire le déversement de résidus solides (sels de calcium et de magnésium inertes ou précipités) provenant du processus pour arriver à 140 à 280 kg par tonne de $CaCl_2$ à 100 % sous la forme d'un produit liquide de $CaCl_2$ à 36 % en poids, en utilisant des matières premières à haut degré de pureté, comprenant un carbonate de calcium à teneur élevée en $CaCO_3$ (de préférence non inférieur à 98 % de $CaCO_3$), et un acide chlorhydrique de force élevée (de préférence non inférieur à 33 % de HCl) – voir les Sections 7.11.2.3, 7.11.3.2, 7.11.3.3 et 7.11.4.3.

Il convient de remarquer que le déversement de résidus solides au niveau élevé de la fourchette opérationnelle a pour conséquence une efficacité réduite du processus (plus la qualité du carbonate de calcium est faible, plus l'efficacité de l'utilisation du carbonate de calcium et de la chaux dans le processus est faible également).

Pour la production de chlorure de calcium solide, la MTD est la suivante :

1. Rationaliser la consommation d'énergie dans les opérations de l'unité subséquente (seconde étape de la concentration de la solution de $CaCl_2$, suivie soit par un floconnage soit par un grelonage), en fonction de la concentration de la solution de $CaCl_2$ obtenue par un des trois modes de production humide disponibles ($CaCl_2$ à 30 à 41 % en poids). Ceci est mis en œuvre en utilisant localement des options disponibles pour économiser de l'énergie, et par un

système de commande de processus (voir les Sections 7.11.2.1.2, 7.11.2.2.2, 7.11.2.3, 7.11.3 et 7.11.4).

2. Réduire les émissions de poussière dans l'air à 0,15 à 0,40 kg de $CaCl_2$ par tonne de produit $CaCl_2$ solide en dépoussiérant les dégagements gazeux provenant du séchoir des flocons et de la tour de grelonage, en employant les techniques de réduction disponibles, parmi lesquelles un lavage efficace avec de la saumure de chlorure de calcium (qui doit être recyclée dans le processus) – voir les Sections 7.11.2.1.2, 7.11.2.2.2, 7.11.3 et 7.11.4.

7.12 Carbonate de calcium précipité

7.12.1 Information générale

7.12.1.1 Produit

Le terme PCC signifie Carbonate de Calcium Précipité (également connu sous la dénomination carbonate de calcium purifié ou raffiné). Il a la même formule chimique ($CaCO_3$) que d'autres types de carbonates de calcium. Le CCP est produit en mélangeant du dioxyde de carbone (CO_2) avec de la chaux (CaO) sur la base d'une réaction stœchiométrique dans des conditions soigneusement contrôlées. Le CCP est parfois comparé au Carbonate de Calcium Naturel (CCN). Les principales différences entre le CCP et le CCN sont les suivantes :

- pureté plus élevée du CCP
- contrôle de la morphologie cristalline du CCP
- grain cristallin du CCP plus fin (de l'ordre du nanomètre)
- particules (jusqu'à quelques centièmes de micron)
- contrôle des dimensions de l'agglomérat dans le produit CCP (de l'ordre du micron).

Les propriétés physiques et chimiques du CCP lui confèrent des performances remarquables dans nombre d'applications [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

7.12.1.2 Applications

Les principales applications du CCP sont le papier, les peintures, les adhésifs, les produits d'étanchéité, les encres, les plastics, le caoutchouc, les produits de soins, les produits pharmaceutiques, et beaucoup d'autres. Le CCP n'est pas seulement une charge mais, dans de nombreux cas, il améliore de manière significative certaines caractéristiques du produit telles que : la blancheur, la résistance aux UV, l'abrasivité, la rhéologie, etc. La ventilation de la consommation du CCP en Europe est présentée dans le Tableau 7.74.

Application	Pourcentage du total (%=
Papier	87
Peintures et revêtements	5
Adhésifs et produits d'étanchéité	5
Plastics	2
Cosmétiques	<1
Produits pharmaceutiques	<1
Autres	<1
Total	100 %

Tableau 7.74 : Ventilation de la consommation du CCP en Europe (année de référence : 2002) [94, CEFIC-SOLVAYS, 2004]

Pour certaines applications (adhésifs, produits d'étanchéité, encres, plastics, etc.), le CCP peut faire l'objet d'un enrobage avec des molécules organiques ou inorganiques. Le CCP peut être livré sous la forme d'une poudre sèche (sacs ou vrac) ou d'une bouillie. La bouillie est courante dans l'industrie du papier – voir Figure 7.38 ci-dessous.

7.12.1.3 Processus de production

Le processus décrit ici est la manière la plus courante de produire du CCP, par la réaction d'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) avec du dioxyde de carbone (CO_2). D'autres modes peuvent être employés [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], tels que :

- la réaction entre du chlorure de calcium ($CaCl_2$) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3)
- la réaction entre de l'hydroxyde de calcium et du carbonate de sodium.

Il convient également de rappeler ici le processus du carbonate de calcium précipité charge minérale recyclée (RMF CCP) décrite dans le BREF sur la Pâte à Papier et l'Industrie du Papier (PP).

7.12.1.4 Situations des usines

Le CCP est produit par un procédé de cristallisation, et par conséquent la qualité des matières premières est cruciale, car certaines impuretés chimiques (même à faible niveau) peuvent modifier la morphologie des grains cristallins.

En conséquence, les usines de CCP peuvent être situées près de sources de chaux (ou de carbonate de calcium) de bonne qualité, qui sont souvent également liées à l'industrie du ciment et de la chaux. Les usines peuvent être liées à d'autres usines dont ils utilisent une partie des effluents gazeux de CO_2 (centrale électrique, papeterie, usine de carbonate de sodium). Dans ce cas, l'autre matière première est la chaux ou le lait de chaux, fourni(e) par un ou par plusieurs fournisseurs.

Le choix de l'endroit pour une usine de CCP est basé sur un certain nombre de considérations allant des méthodes de livraison du produit, des exigences des clients, de la source des matières premières, des carnets de commandes des clients, des infrastructures nécessaires, etc. [115, CAA-Europe, 2004].

Les usines de CCP peuvent être grossièrement divisées en deux groupes : celles servant un ou quelques clients (usine satellite de CCP), et celles servant de nombreux clients (usine marchande de CCP).

Dans le CCP pour l'industrie papetière, il est très courant de situer l'usine de fabrication de CCP sur le site du client (concept « satellite » CCP), où le produit CCP est livré sous la forme d'une bouillie par un pipeline, alors que les fumées résiduaires provenant des processus du client sont utilisées comme charge d'alimentation pour l'usine de CCP, et où, dans la plupart des cas, l'infrastructure du client peut satisfaire les exigences en utilités de l'usine de CCP sans qu'il ne soit procédé à des modifications importantes sur le site. Dans ce cas, la seule nécessité restante pour ce qui est du transport est la recherche d'une source de chaux [115, CAA-Europe, 2004].

Dans le cas des usines « marchandes » de CCP, l'endroit est souvent choisi en fonction de la nécessité de la proximité des clients, ainsi que par la nécessité de s'assurer une source de matières premières de bonne qualité : chaux et CO_2. Si du CO_2 n'est pas disponible, du carbonate de calcium d'une qualité adéquate pour la production de CCP est calciné dans un four pour obtenir de la chaux et du CO_2 (voir le BREF sur les CL). Dans un tel cas, le four doit fonctionner spécialement pour produire de la chaux adéquate pour la production de CCP [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

Pour une meilleure compréhension des liens éventuels dans la production de CCP, se reporter à la Figure 7.38 ci-dessous, dans laquelle il est indiqué que la chaux et le CO_2 sont les principales matières premières employées, la combustion du carbonate de calcium étant illustrée comme une option du processus, le four à chaux étant inclus dans la circulation des fluides du processus pour la fabrication du CCP, mais situé en dehors de la portée du BREF sur le LVIC-S.

Pour obtenir davantage d'informations sur la production de la chaux à partir du carbonate de calcium, se reporter au BREF sur les Industries de la Fabrication du Ciment et de la Chaux (CL) [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

7.12.1.5 Capacité de production au niveau mondial et en Europe

7.12.1.5.1 Capacité de production de CCP dans les principales régions du monde

La capacité de production de CCP par principales régions du monde en kt par an est présentée dans le Tableau 7.75 ci-dessous (année de référence : 2002).

US	UE des 25	Japon	Reste du monde	Total
2500	2500	1000	2000	8100

Tableau 7.75 : Capacité de production de CCP par principales régions du monde

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004]

La capacité de production de CCP dans les autres régions du monde, y compris les pays d'Europe de l'Est ne faisant pas partie de l'UE des 25, l'Amérique du Nord (le Canada, le Mexique), l'Asie, l'Amérique du Sud, l'Afrique et l'Australie et l'Océanie, a été estimée à 2000 kt par an.

7.12.1.5.2 Capacité de production de CCP dans l'Union européenne

La capacité de production de CCP dans l'UE est présentée dans le Tableau 7.76 (année de référence: 2003)

Producteurs	Pays	Situation	Capacité		Type de CCP
			kt par an	%	
	Finlande	Imatra			Bouillie
	Finlande	Kemi			Bouillie
	Finlande	Kuusankosi			Bouillie
	France	Etival Clairefontaine			Bouillie
	Portugal	Setubal			Bouillie
	Suède	Nymölla			Bouillie
	Suède	Lessebo			Bouillie
Producteur A		Sous-total	550	21,0	
	Autriche	Golling			Bouillie
	Hongrie	Szolnok			Bouillie
	Pays bas	Moerdjik			Bouillie
	Portugal	Fatima			Bouillie
	Espagne	Hernani			Bouillie
Producteur B		Sous-total	555	21,2	
	Autriche	Wattens			Bouillie
	Allemagne	Hanstätten			Sec
	Allemagne	Neidenfels			Bouillie
Producteur C		Sous-total	88	3,3	
	Autriche	Ebensee			Sec
	Royaume Uni	Lostock			Sec
	France	Giraud			Sec
	France	Quimperlé			Bouillie
	Allemagne	Rheinberg			Sec- Bouillie
	Italie	Angera			Sec
Producteur D		Sous-total	224	8,5	
	Belgique	Hermalle sous Huy			Sec-Bouillie
	Royaume Uni	Lifford			Sec
	Finlande	Äänekoski			Bouillie
	Finlande	Anjalankoski			Bouillie
	Finlande	Lappeenranta			Bouillie
	Finlande	Tervakoski			Bouillie
	France	Saillat			Bouillie
	France	Docelles			Bouillie
	France	Alizav			Bouillie

	Allemagne	Schongau			Bouillie
	Allemagne	Walsum			Bouillie
	Pologne	Kwidzyn			Bouillie
	Portugal	Figueira da Foz			Bouillie
	Slovaquie	Ruzomberok			Bouillie
Producteur E		Sous-total	1100	42,0	
	Espagne	Argelaguer			Sec
	Allemagne	Leuna			Sec
	France	Caffiers			Sec
	Pologne	Jamkowo			Sec
	Pologne	Inowroclaw			Sec
	Royaume Uni	Brassington			Sec
	Espagne	Revilla de Camargo			Sec
Autres producteurs		Sous-total	105	4,0	
Total			2622	100	

Tableau 7.76 : Capacité de production et producteurs de CCP dans l'UE des 25 (année de référence : 2003) [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, C.A.A.- Europe, 2004]

Au total il y a 12 producteurs de CCP identifiés dans la région de l'UE des 25, fonctionnant dans 42 sites dans 14 Etats membres, y compris la Pologne, la Hongrie et la Slovaquie. La capacité totale de CCP dans la région de l'UE des 25 est légèrement supérieure à 2600 kt par an [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

7.12.2 Description du processus

La manière la plus courante de produire du CCP est par réaction stœchiométrique d'hydroxyde de calcium avec du dioxyde de carbone. Dans le processus illustré sur la Figure 7.38 ci-dessous [115, CAA-Europe, 2004], des émissions de CO_2 à partir d'un courant de résidus adjacents sont récupérées pour réagir avec de la chaux hydratée sous la forme d'une bouillie pour la synthèse du CCP. Dans le cas où un courant de résidus ne serait pas disponible, du CO_2 liquide ou des gaz d'échappement de four à chaux peuvent être employés – dans ce dernier cas, se reporter au BREF sur les CL. Il convient de remarquer que le présent document ne traite pas les questions concernant les sources de fumées ou tout autre procédé de production de CO_2, car ceux-ci ne font pas partie du processus du CCP.

La première étape du processus de production du CCP est l'extinction de la chaux, qui est l'hydratation de la chaux vive (réaction de la chaux avec de l'eau), selon la réaction suivante. Le processus d'extinction est souvent un processus en continu, mais il peut s'agir également d'un processus discontinu.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

La seconde étape du processus est la carbonation, ou précipitation du CaCO3 du lait de chaux et du CO_2. La carbonation est habituellement un processus discontinu. Au cours de cette étape, les fumées récupérées (ou les gaz d'échappement du four à chaux ou le CO_2 gazeux dérivé d'une autre source) sont mises en contact avec le lait de chaux, ce qui a pour conséquence la cristallisation du carbonate de calcium.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Ainsi, la réaction stœchiométrique totale est la suivante :

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

Les caractéristiques du CCP sont commandées par :

- la température (le lait de chaux peut être refroidi ou réchauffé avant la carbonation)
- la concentration et le débit du CO_2
- le niveau de l'agitation
- la taille des particules, les impuretés et la concentration de la bouillie de chaux hydratée
- les additifs.

Dans le cas du concept « satellite » du CCP, ceci achève généralement le processus car le produit CCP est livré au client sous la forme d'une bouillie par pipeline et car il est prêt à l'emploi directement à partir du processus de cristallisation.

Les étapes suivantes sont généralement continues et sont toutes (ou une combinaison d'entre elles) employées soit pour satisfaire aux exigences particulières des clients soit pour réduire la quantité d'eau pour les livraisons hors site :

- enrobage (pour certaines qualités du CCP)
- déshydratation de la bouillie de CCP
- dispersion
- séchage
- moulage
- emballage.

Le matériel employé lors de ces étapes de traitement est conçu en tenant compte des caractéristiques du CCP final, telles que :

- certaines qualités de CCP sont fragiles (risque de rupture des cristaux ou des agglomérats)
- certaines qualités de CCP sont sensibles à la chaleur.

De même, certaines étapes de séparation sont comprises pour retirer les impuretés :

- séparation des impuretés solides du lait de chaux (tamis, hydrocyclones)
- séparation des impuretés solides (grains) de la bouillie de CCP
- lavage des fumées.

Si l'usine de CCP n'est pas liée à une autre usine fournissant du CO_2, la chaux et le CO_2 sont produits par calcination du carbonate de calcium dans des fours à chaux. Des informations plus détaillées sur les techniques de fabrication de la chaux peuvent être trouvées dans le BREF sur les Industries de la Fabrication du Ciment et de la Chaux (CL).

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Une certaine perte de CO_2 lors du processus peut devoir être compensée par une production de chaux en excès. La Figure 7.38 présente un plan de circulation des fluides du processus pour la fabrication du CCP : le four à chaux (traité dans le BREF sur les CL) et le processus principal du CCP (traité dans le présent document).

Lime kiln	Four à chaux
Solid waste stream	Courant de résidus solides
Impurities separation	Séparation des impuretés
Slaker	Dissolveur à chaux
Water	Eau
Purified milk of lime	Lait de chaux purifié
Carbonation	Carbonation
Additives	Additifs
CO_2 from other sources (e.g. flue gas)	CO_2 provenant d'autres sources (par exemple les fumées)
Coating	Enrobage
CO_2 stream	Courant de CO_2
PCC slurry	Bouillie de CCP
Dewatering	Déshydratation
Solids separation	Séparation des solides
Solid waste	Résidus solides
PCC slurry	Bouillie de CCP
Cleaned gas stream	Courant de gaz nettoyé
Gas cleaning	Nettoyage des gaz

Drying Grinding Packaging	Séchage Moulage Emballage
Dry PCC	CCP sec
Solid waste (stream SO)	Résidus solides (courant SO)
PCC slurry	Bouillie de CCP
Streams GO1 and GO2 – see Section 7.12.3.1	Courants GO1 et GO2 – voir Section 7.12.3.1
Stream LO1 - see Section 7.12.3.2	Courant LO1 - voir Section 7.12.3.2
Streams SO1 and SO2 – see Section 7.12.3.3	Courants SO1 et SO2 – voir Section 7.12.3.3

Figure 7.38 : Plan de circulation des fluides du processus pour la fabrication du CCP

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004] [115, CAA-Europe, 2004]

7.12.3 Consommation et niveaux d'émissions actuels

Les impacts environnementaux des fours à chaux (ou de toute autre source en amont fournissant une autre matière première pour la production de CCP) ne sont pas traités dans cette section. Le BREF sur les Industries de la Fabrication du Ciment et de la Chaux (CL), auquel il est fait référence dans le présent document, fournit des informations importantes sur ces impacts potentiels. Cependant, il convient de remarquer qu'il faut être particulièrement attentif pour ce qui est de la pureté du CO_2 quand on fait fonctionner des fours pour la production de CCP, car elle influence la qualité du produit CCP final [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

Les problèmes environnementaux principaux associés à la production de CCP sont : les résidus solides, l'émission de poussière et la consommation d'énergie [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

Les résidus solides comprennent essentiellement du carbonate de calcium : CCP, oxyde ou hydroxyde de calcium, et impuretés minérales provenant de la chaux.

Le Tableau 7.77 indique les principaux produits entrants et sortants du processus. Les valeurs indiquées dans ce Tableau concernent les qualités de CCP réels.

Consommation/émission	Par tonne de CCP*	Situation dans le processus du CCP	Commentaire
Matière première principale			
Chaux brute	600 – 660 kg	Extinction	
CO_2	500 – 800 kg	Carbonation	(1)
Eau de fabrication	2 – 10 m^3	Extinction	(11)
1.1.1.1 Energie			
Combustible	0 – 7,5 GJ	Carbonation, séchage	(2)
Electricité	60 – 500 kWh		(3)
1.1.1.2 Emission dans l'air			
CO_2 (4)	50 – 350 kg	Carbonation (GO1)	(1)
Poussière	Non informé	Séchage Moulage Emballage (GO2)	(5)
1.1.1.3 Emissions dans l'eau			
Additifs chimiques	Peu	Déshydratation (LO1)	(6)
pH	6,0 – 12,4	Effluents de l'usine	(10)
Solides en suspension	1 – 30 kg	Déshydratation (LO1)	(7)
1.1.1.4 Résidus solides			
Fines particules (<100 microns)	<10 kg	Séchage Moulage Emballage (SO1)	(8)
Particules grossières (de 1 mm à 50 mm)	2 – 100 kg	Extinction, carbonation (SO2)	(9)

(1)	l'efficacité de l'absorption peut être faible pour certaines qualités (en fonction de la température, de la viscosité du lait de chaux, du débit du CO_2, de la teneur en CO_2 dans les fumées, etc.)
(2)	en fonction du processus de carbonation et de l'efficacité de la déshydratation. Une consommation importante de combustible est expliquée par une configuration différente de l'usine. La plupart des usines de CCP produisent de la bouillie de CCP (niveau plutôt faible de consommation de combustible ; certains producteurs de CCP n'utilisent pas du tout de combustible) alors que les usines de CCP fabriquant du produit CCP sec (comprenant une étape de séchage) utilisent davantage de combustible (niveau plutôt élevé de consommation de combustible)
(3)	comprenant la compression du CO_2
(4)	le processus du CCP est typiquement consommateur net de CO_2 (la différence entre les CO_2 utilisé et émis). Les données ne comprennent pas le CO_2 relatif à la consommation d'énergie (effet inter-milieux)
(5)	les fumées sont filtrées ou lavées
(6)	des additifs (faibles quantités) peuvent être employées lors de l'étape de la carbonation ou de l'enrobage. Une partie d'entre eux peut demeurer dans l'eau. Cela dépend du processus employé
(7)	les appareils de déshydratation (filtres, centrifugeuses) sont conçus pour séparer les solides correctement. Dans le cas d'une production de CCP ultra-fin, trop de particules ultra-fines peuvent demeurer dans l'eau. Dans ce cas, des dispositifs de décantation peuvent être installés.
(8)	PCC hors classe, fuites
(9)	morceaux de calcaire non calcinés et sables provenant de la purification du lait de chaux, grains provenant de la purification de la bouillie de CCP
(10)	les effluents de l'usine de CCP située sur le site du client sont typiquement déversés dans l'usine de traitement central des eaux résiduaires sur le site
(11)	en fonction de la situation locale, il peut être employé des quantités additionnelles d'eau de fabrication
(*)	les chiffres figurant dans ce tableau sont des chiffres indicatifs de moyennes annuelles basés sur diverses techniques de mesures et d'estimations. La production de nouvelles qualités (dimensions, formes, enrobage, etc.) peut présenter un impact sur le processus et entraîner un changement des niveaux des produits entrants et sortants

Tableau 7.77 : Niveaux des principaux produits entrant dans le processus et en sortant

7.12.3.1 Emissions dans l'air

Les émissions de CO_2 proviennent de l'étape de carbonation et du four à chaux (mais seulement dans le cas d'une usine isolée non liée à une usine fournissant du CO_2). Cependant, dans la plupart des cas, le processus du CCP est consommateur net de CO_2, car il emploie du dioxyde de carbone généré dans d'autres activités industrielles. De la poussière est émise à différentes étapes du processus (réception de chaux, séchage du CCP, moulage, emballage) et est recueillie dans des appareils de filtration ou de lavage standards (courant GO2 – voir Figure 7.38 et Tableau 7.77). S'il est employé de l'ammoniac lors de l'étape de l'enrobage, il peut se produire une certaine émission diffuse dans l'air.

7.12.3.1.1 Capture du CO_2 lors de l'étape de carbonation

Le taux d'absorption du CO_2 dépend des paramètres suivants :

- la viscosité du lait de chaux
- la température (également relative à la forme et aux dimensions des particules)
- l'agitation (également relative à l'agglomération des particules)
- la teneur en CO_2 et le débit de celui-ci (relatifs à la qualité du CCP).

La quantité de CO_2 requise pour faire une tonne de CCP est basée sur la stœchiométrie, car 440 kg de CO_2 doivent réagir avec 740 kg d'hydroxyde de calcium pour produire 1000 kg de CCP. Alors que le taux d'absorption du CO_2 peut être changé, la quantité de CO_2 absorbée par tonne de CCP ne peut pas être modifiée. Si la production de CCP n'est pas directement associée à des fours à chaux, la synthèse du CCP consomme des quantités stœchiométriques de CO_2 provenant du courant de résidus d'une source de combustion.

Par conséquent, l'efficacité de l'absorption du CO_2 au cours du processus du CCP n'a pas d'impact sur la quantité de CO_2 émise dans l'atmosphère à partir de la source d'origine du CO_2 (le processus de combustion).

7.12.3.1.2 Emissions de CO_2 à partir du four à chaux

Si le four à chaux est inclus dans l'usine de CCP, l'émission de CO_2 se produit quand la vitesse de production du four est trop élevée par rapport à la consommation de CO_2 lors de l'étape de carbonation. Comme le four à chaux fonctionne en régime continu et que la carbonation est une opération discontinue, chaque interruption de la carbonation donnera lieu à une émission de CO_2 dans l'air. Par conséquent, il est important de mettre en place un planning adéquat de fonctionnement et d'entretien – pour les niveaux d'émission concernant les fours à chaux se reporter au BREF sur les CL.

7.12.3.2 Emissions dans l'eau

L'émission principale dans l'eau provient de l'étape de déshydratation (courant LO1 – voir Figure 7.38 et Tableau 7.77). L'eau contient très souvent une partie des additifs introduits lors des étapes de la carbonation et de l'enrobage afin de contrôler et de modifier les caractéristiques du CCP. L'eau contient également des sels dissous provenant de l'hydratation de l'oxyde de calcium en hydroxyde de calcium. Le recyclage de cette eau lors de l'étape de l'extinction présente un impact significatif sur la synthèse du CCP. Le recyclage de l'eau est affecté par la qualité de l'eau d'origine, de la qualité de la matière première et des exigences de la qualité du produit.

En produisant des particules ultra fines, l'eau provenant de l'étape de déshydratation peut contenir trop de CCP. Dans un tel cas, l'eau peut être filtrée ou traitée dans des dispositifs de décantation.

7.12.3.3 Résidus solides

Les principaux résidus solides en une fourchette de 2 à 200 kg par tonne de CCP proviennent des étapes d'extinction et de carbonation (courant SO2 – voir Figure 7.38 et Tableau 7.77). Une part minime des résidus solides est également générée lors de l'étape de la séparation des solides, en aval de la déshydratation de la bouillie de CCP. La partie secondaire des résidus solides provient des opérations de séchage, de moulage et de conditionnement (courant SO1 – voir Figure 7.38 et Tableau 7.77). Dans certains cas, la production de CCP hors classe peut être également la source d'un courant de résidus extrêmement significatif.

7.12.4 Techniques à considérer pour la détermination des MTD

Introduction : Techniques à considérer pour la détermination des MTD – se reporter à la Section 7.1.4

Le CCP est employé dans une large gamme d'applications pour lesquelles des propriétés physiques très différentes peuvent être requises (par exemple les distributions des tailles des particules et les morphologies des grains cristallins et des agglomérats). Par conséquent, la complexité d'une usine de CCP sera fonction de la quantité des applications requises pour le produit.

La consommation d'énergie et la quantité des résidus concernent également les spécifications de la qualité du CCP. En outre, l'endroit où est située l'usine de CCP (qu'elle soit située dans le site des installations d'un client ou d'un fournisseur de matière première ou hors site) affecte la conception des installations de CCP. Les usines de CCP situées sur le site des installations d'un client ou d'un fournisseur peuvent compter sur l'usine « hôte » pour nombre de services environnementaux, y compris la fourniture d'eau, le traitement des effluents, le contrôle des eaux d'orage et la gestion des résidus solides. A l'avenir, l'amélioration du CCP pour des applications existantes ou nouvelles peut impliquer de nouveaux produits de production [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

7.12.4.1 Conception, configuration et fonctionnement d'usines de CCP

Description

Les éléments suivants sont des considérations dont il convient de tenir compte lors de la conception, de la configuration et du fonctionnement d'usines de CCP, afin de réduire la quantité de résidus solides et la consommation d'énergie :

- disponibilité de matières premières adéquates (chaux, CO_2, eau)
- purification des matières premières et des produits intermédiaires (la conséquence en est la production de résidus solides contenant des impuretés provenant des matières premières telles que la silice, l'alumine, etc.)
- dispositifs de production adaptés pour une large gamme de qualités de CCP (large gamme de consommation d'énergie).

Certains exemples en sont [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004] :

- la qualité du lait de chaux est influencée par la qualité de la chaux et par les conditions de l'extinction
- dans certaines applications, les propriétés du CCP dépendent de l'agglomération des particules. Les dispositifs de déshydratation sont conçus pour éviter la casse. Dans un tel cas, l'efficacité de la déshydratation n'est pas maximisée et la consommation de l'énergie pour le séchage peut être élevée
- dans les applications sur produits d'étanchéité, encres et plastics, des particules ultra-fines de CCP sont nécessaires. La production de ces petites particules peut impliquer la nécessité de :
  - le refroidissement du lait de chaux (utilisation d'eau pour le refroidissement, et d'énergie pour la réfrigération quand cela s'avère nécessaire)
  - le nettoyage des récipients de la carbonation (génération de résidus supplémentaires). Dans le cas d'un ensemencement non adéquat, la cristallisation ne sera pas contrôlée. Dans certains cas les eaux de lavage peuvent être traitées et recyclées en tant que telles (ou, quand l'usine de CCP fait partie d'un complexe de traitement de plus grandes dimensions, recyclées en des opérations telles que la production d'hydrate sec).
  - l'amélioration du tamisage de la bouillie de CCP (quantité accrue de résidus)
  - le moulage (consommation accrue d'électricité).

Avantages environnementaux obtenus

La conception, la configuration et le fonctionnement de l'usine de CCP est réalisée en tant que telle pour réduire la quantité de résidus solides et la consommation d'énergie, minimisant ainsi l'impact de la production de carbonate de calcium précipité sur l'environnement.

Effets inter-milieux

Cette technique ne provoque pas d'effets secondaires ou d'inconvénients. Au contraire, une approche intégrée pour protéger l'environnement est prise en considération dès le début dans une usine de CCP bien conçue.

Données opérationnelles

Se reporter aux données comprises dans le Tableau 7.77 et voir la Figure 7.38. Se reporter également à la Figure 1.15 et au Chapitre 2 du présent document.

Applicabilité

Cette technique est applicable aux usines de CCP produisant différentes qualités du produit final à l'état de bouillie ou de produit sec (se reporter au Tableau 7.76).

Economie

Aucune donnée n'a été rapportée.

Motivation pour la mise en application

Matériel et rendement énergétique importants dans l'usine de CCP, protection de l'environnement, haute qualité du produit CCP, faible coût de fabrication pour la production de carbonate de calcium précipité.

Exemples d'usines

Pas de mention d'exemples spécifiques d'usines. Se reporter à la liste des usines de CCP dans l'UE des 25, présentée dans le Tableau 7.76.

Documentation de référence

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

Se reporter également au BREF sur les Industries de la Fabrication du Ciment et de la Chaux (CL).

7.12.4.2 Réduction des résidus solides

Description

Lorsque cela s'avère possible, le recyclage des résidus solides est une technique dont il convient de tenir compte pour la détermination des MTD, en particulier pour ce qui concerne les courants de résidus solides suivants :

- produit CCP hors classe (y compris le courant SO1 – voir la Figure 7.38 et le Tableau 7.77) à recycler dans le processus du CCP. Le taux de recyclage doit être compatible avec les exigences de qualité. Il peut être possible de vendre quelques produits hors classe à un prix plus faible
- d'autres résidus solides (en particulier le courant SO2 – voir la Figure 7.38 et le Tableau 7.77) devant être recyclés en tant que matières premières car ils demeurent une source importante de calcium. Le recyclage dans l'industrie du ciment ou de la chaux est l'option potentielle la plus praticable, particulièrement lorsque l'usine de ciment et/ou de chaux est située à proximité (se reporter à la Section 7.12.1.4 ci-dessus), mais, cependant, la faisabilité de cette opération dépendra du type du matériel de calcination employé
- une autre option également très prometteuse est d'employer les résidus solides (courant SO2 – voir la Figure 7.38 et le Tableau 7.77) à partir de l'usine de CCP en tant que qu'amendement du sol. L'alcalinité élevée des résidus solides de CCP permet d'utiliser ce matériau comme remplaçant de la chaux agricole. Cependant, la technologie de l'épandage de la chaux (même la distribution de particules est un pré-requis pour une bonne assimilation de la chaux dans le sol) requiert habituellement que les boues soient incorporées dans des pellets.

Avantages environnementaux obtenus

Le recyclage des produits hors classe dans le processus du CCP et dans les résidus solides provenant du dissolveur à chaux en tant que matière première, de préférence dans l'industrie du ciment et de la chaux a pour conséquence une réduction des résidus solides provenant de la production de CCP.

Effets inter-milieux

Pas d'informations rapportées.

Données opérationnelles

Se reporter aux données comprises dans le Tableau 7.77 et voir la Figure 7.38. Se reporter également au Chapitre 2 du présent document.

Applicabilité

A des degrés divers, cette technique est applicable aux usines de CCP produisant des qualités différentes du produit final sous la forme de bouillie ou de produit sec (se reporter au Tableau 7.76).

Economie

Pas d'informations rapportées.

Motivation pour la mise en application

Efficacité importante du matériel et de l'énergie dans le processus du CCP et protection de l'environnement.

Exemples d'usines

Pas d'exemples d'usines spécifiques.

Documentation de référence

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Europe, 2004]. Se reporter également au BREF sur les Industries de la Fabrication du Ciment et de la Chaux (CL).

7.12.4.3 Capture du CO_2 et réduction des émissions de CO_2

Description

La production de la matière première de base (oxyde de calcium) pour la fabrication de CCP, résulte en l'émission de CO_2 relatif au combustible et à la calcination. Ces émissions sont traitées dans le BREF sur les Industries de la Fabrication du Ciment et de la Chaux (CL).

Le processus de carbonation du CCP utilise le CO_2 comme matière première. A l'exception du cas dans lequel le four à chaux est incorporé dans l'usine de CCP (voir ci-dessous), aucun CO_2 n'est généré à partir du processus de carbonation du CCP. La quantité de CO_2 requise pour faire une tonne de CCP (440 kg de CO_2 par tonne de CCP), est basée sur la stœchiométrie et il est impossible de modifier la quantité de CO_2 absorbée par tonne de CCP. Chaque usine de CCP produit une quantité limitée de CCP et absorbe ainsi une quantité fixe de CO_2, quelle que soit l'efficacité de l'absorption du CO_2 lors de l'étape de la carbonation.

Deux possibilités majeures doivent être considérées concernant l'augmentation de l'efficacité de l'absorption du CO_2 et, dans le cas dans lequel une usine de CCP est associée avec un four à chaux, de la réduction des émissions de CO_2 :

- l'absorption du CO_2 peut, dans certains cas, être augmentée en améliorant l'efficacité de l'agitation (par exemple la conception de l'impulseur)
- une commande de processus dédiée peut réduire les émissions du CO_2 provenant de la source des gaz (ou du four à chaux) en appliquant :
    - un démarrage automatique de la carbonation discontinue
    - un automatisme de la séquence de carbonation
    - une optimisation de la production de CO_2 et du taux de consommation.

Avantages environnementaux obtenus

Typiquement, le processus du CCP utilise du CO_2 (provenant généralement d'une source de combustion tel qu'une chaudière de production d'énergie ou d'un four de calcination d'une papeterie) en tant que matière première. Ainsi, le processus du CCP a pour conséquence la réduction d'émissions de CO_2 dans l'atmosphère à partir de la source de fourniture. Cependant, ceci n'influence pas l'équilibre global du CO_2, car le dioxyde de carbone se développe dans la production du CaO nécessaire pour le processus du CCP.

Des avantages environnementaux ne peuvent être obtenus que dans le cas dans lequel une usine de CCP est associée avec un four à chaux, et que des mesures sont appliquées pour la réduction des émissions de CO_2, comme mentionné dans le paragraphe de la Description ci-dessus.

Effets inter-milieux

Quand on augmente l'absorption de CO_2 par l'amélioration de l'efficacité de l'agitation, il convient d'être attentif à l'augmentation de la consommation d'électricité et à la casse des agglomérats de CCP, qui peuvent influencer la qualité du produit CCP.

Données opérationnelles

Se reporter aux informations comprises dans le Tableau 7.77 et voir la Figure 7.38. Se reporter également au Chapitre 2 du présent document.

Applicabilité

A des degrés divers, les mesures comprises dans la présente technique sont applicables aux usines de CCP produisant différentes qualités du produit final de carbonate de calcium précipité sous la forme d'une bouillie ou d'un produit sec (se reporter au Tableau 7.76).

Economie

Aucune donnée n'a été rapportée.

Motivation pour la mise en application

Haut degré d'utilisation du gaz CO_2 lors du processus du CCP et protection de l'environnement.

Exemples d'usines

Pas d'exemples d'usines spécifiques.

Documentation de référence

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

Se reporter également au BREF sur les Industries de la Fabrication du Ciment et de la Chaux (CL).

7.12.4.4 Emissions dans l'eau

Description

Les effluents provenant d'une usine de CCP peuvent n'être qu'une partie des effluents liquides libérés à partir d'une usine de carbonate de sodium ou d'un complexe chimique industriel associé. Dans un tel cas, les effluents provenant d'une usine de CCP sont normalement recueillis et traités dans le système courant de traitement des eaux résiduaires du complexe chimique en question. Si l'usine de CCP est isolée, le contenu des solides en suspension dans les effluents aqueux peut être réduit en employant des systèmes de décantation.

Avantages environnementaux obtenus

Le traitement adéquat des effluents liquides libérés de l'usine de CCP, dans un système de traitement des eaux résiduaires intégré ou isolé réduit l'impact de la production de carbonate de calcium précipité dans l'environnement.

Effets inter-milieux

Aucune donnée n'a été rapportée.

Données opérationnelles

Se reporter aux données comprises dans le Tableau 7.77 et voir la Figure 7.38. Se reporter également au Chapitre 2 du présent document.

Applicabilité

A des degrés divers, les mesures comprises dans cette technique sont applicables tant aux usines de CCP intégrées dans une usine de carbonate de sodium ou dans un complexe industriel chimique associé qu'aux usines de CCP isolées (se reporter au Tableau 7.76).

Economie

Aucune donnée n'a été rapportée.

Motivation pour la mise en application

Protection de l'environnement aquatique.

Exemples d'usines

Pas d'exemples d'usines spécifiques.

Documentation de référence

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Allemagne, 2001].

7.12.5 Meilleures Techniques Disponibles pour la fabrication de carbonate de calcium précipité

Pour obtenir davantage d'informations ou pour une meilleure compréhension de la section sur les MTD et son contenu, voir la Section 7.1.5.

Comme décrit précédemment dans le présent document, le carbonate de calcium précipité (CCP) est produit par la réaction de l'hydroxyde de calcium avec du dioxyde de carbone produisant soit un produit de bouillie de CCP soit un produit sec de CCP. Deux processus majeurs sont possibles. La plupart des usines de CCP dans l'UE utilisent de la chaux crue livrée à partir d'autres sources et emploient du $CaCO_3$ gazeux disponible localement provenant d'autres processus sur le site (ou de sources de combustion sur des sites voisins), et l'usine de CCP est alors un consommateur net de CO_2.

Cependant, dans certains cas, tant la chaux que le CO_2 sont dérivés du four à chaux intégré dans l'usine de CCP sur le site, et l'usine de CCP est après un émetteur net de CO_2.

Par conséquent, en tenant compte du fait que les informations concernant le fonctionnement des fours à chaux sont comprises dans le BREF sur le Ciment et la Chaux, les conclusions sur les MTD pour la production du CCP basée sur l'utilisation de CO_2 et de la chaux avec d'autres processus, et pour la production de CCP par le mode four à chaux, sont tirées conjointement de la manière suivante.

Pour la production de CCP basée sur l'utilisation de CO_2 et de chaux par d'autres processus et pour l'utilisation de CO_2 et de chaux par le four à chaux sur le site, la MTD est la suivante :

1. Optimiser le fonctionnement de l'usine et les paramètres des processus en particulier lors de l'étape de carbonation (y compris la viscosité du lait de chaux, la température, la vitesse d'agitation, la concentration et le débit du CO_2, etc.), ainsi que par le contrôle du processus dédié (démarrage automatique de la carbonation discontinue, automatisation de la séquence de carbonation, optimisation de la fourniture et du taux de consommation du CO_2), minimiser la consommation des matières premières et d'énergie, et réduire l'excès de CO_2 déversé à partir de l'usine de CCP – voir les Sections 7.12.3, 7.12.3.1.1 et 7.12.4.3.

2. Réduire les émissions de poussière dans l'air provenant de la réception de la chaux et du séchage du CCP, des opérations de moulage et de conditionnement, en employant une combinaison adéquate de techniques de prévention et de réduction des poussières, par exemple des filtres à sac et des laveurs (voir les Sections 7.12.3 et 7.12.3.1). Il peut être trouvé davantage d'informations dans la Section 8.2.3.7 et dans le BREF CWW.

3. Réduire les émissions de solides en suspension et d'additifs chimiques dans l'eau à de 1 à 30 kg par tonne de CCP sec produit par le recyclage contrôlé des eaux résiduaires à partir de l'étape de déshydratation jusqu'à l'étape de l'extinction de la chaux (en tenant compte : de la qualité de l'eau de fabrication chargée, de la qualité des matières premières, et de la qualité du produit final CCP), ceci étant suivi, si nécessaire, d'un traitement additionnel des effluents liquides libérés de l'usine de CCP, dans un système de traitement des eaux résiduaires intégré ou isolé (dispositifs additionnels de filtration ou de décantation) – voir les Sections 7.12.3, 7.12.3.2 et 7.12.4.4.

4. Minimiser la quantité de résidus solides déversés dans le sol à partir des étapes d'extinction et de carbonation et de l'étape de séparation des solides (grains) à partir de la bouillie de CCP. Les niveaux de consommation de chaux crue de 600 à 660 kg par tonne de produit CCP sec (et étant donné le chiffre stœchiométrique de 560 kg CaO pour produire 1 tonne de CCP), l'efficacité de l'utilisation de la chaux varie de 93 % (à 600 kg/t) à 85 % (à 660 kg/t). Ces derniers chiffres sont des cibles de performances inférieures, car environ 15 % de la matière

première termine sous la forme de résidus solides (voir les Sections 7.12.3, 7.12.3.3 et 7.12.4.2).

5. Réduire la quantité de résidus solides en recyclant le produit CCP hors classe dans le processus du CCP (en tenant compte du fait que le taux de recyclage doit être compatible avec les exigences de qualité du produit CCP), et en utilisant d'autres courants de résidus solides provenant du processus de CCP (comme la source de calcium) dans l'industrie du ciment et de la chaux et, si cela s'avère possible localement, en tant qu'amendement du sol (voir les Sections 7.12.3 et 7.12.4.2).

7.13 Chlorate de sodium

7.13.1 Généralités

7.13.1.1 Introduction

Le chlorate de sodium ($NaClO_3$) est un produit intermédiaire utilisé principalement (à plus de 95 %) pour la production de pâte à papier et de papier, où il est converti en dioxyde de chlore (ClO_2), lequel est un agent de blanchiment de la pâte chimique [6, CEFIC, 2002].

Le procédé est basé sur l'électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium, dans des conditions de pH où le chlore libéré à l'anode reste combiné à l'hydroxyde de sodium sous forme d'hypochlorite de sodium, lequel est ensuite décomposé en chlorate de sodium et en chlorure. Les équations sont :

Aspect électrochimique :	$Cl^- + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + 2e^-$
Aspect chimique :	$HClO \rightarrow ClO^- + H^+$
et	$2\ HClO + ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2\ Cl^- + 2H^+$
Réaction globale :	$NaCl + 3\ H_2O \rightarrow NaClO_3 + 3\ H_2$ (gaz)

La préparation de la saumure consiste principalement à éliminer le calcium, le magnésium, les métaux lourds et les sulfates, et le procédé est très proche de celui décrit dans le BREF sur l'industrie de la fabrication des produits chlorés et alcalins (CAK) et au chapitre 2 du présent document, sur le carbonate de sodium.

Le pH au cours de l'électrolyse est soigneusement contrôlé et stabilisé par l'agent tampon, du bichromate de sodium. L'hypochlorite de sodium, contenu dans la liqueur sortant de la cellule électrolytique, est converti en chlorate de sodium et la solution résultante est dirigée pour cristallisation. À cette étape, les cristaux de chlorate de sodium sont séparés de la liqueur mère, lavés à l'eau et expédiés humides ou secs selon l'application, et la liqueur mère est recyclée à l'étape d'électrolyse.

L'hydrogène produit au cours de l'électrolyse nécessite un traitement avant de pouvoir être réutilisé comme combustible ou comme produit de départ dans des procédés chimiques.

Les sources d'émissions dans l'air sont principalement dues au séchoir du chlorate de sodium (lorsqu'il est installé), à la manipulation des solides et au rejet d'hydrogène gazeux en excès.

Lorsque l'usine est alimentée avec un sel solide, il n'y a qu'une émission d'eau négligeable. Les déchets solides sont générés à l'étape de traitement de la saumure et dépendent de la pureté du sel (cf. chapitre 2 ci-dessus et section 7.13.2.2 ci-dessous).

Il doit être noté que le chlorate de potassium ($KClO_3$) est un autre produit LVIC-S « illustratif choisi » listé à l'annexe I, point 4.2 (d) de la directive IPPC.

Le chlorate de potassium est fabriqué dans deux usines de chlorate de sodium en Europe. Moins de 5 % de la capacité européenne est utilisée pour la fabrication de chlorate de potassium.

Comme il existe des similitudes évidentes dans les procédés et les techniques de production des chlorates de sodium et de potassium (en général, les mêmes usines convertibles servent à la fois à produire $NaClO_3$ et $KClO_3$), le procédé du chlorate de sodium, basé sur l'électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium, est retenu pour illustrer la production de $KClO_3$ fondée sur l'électrolyse d'une saumure de chlorure de potassium et les effets environnementaux de la production de $KClO_3$ sont inclus dans cette section.

7.13.1.2 Utilisations du chlorate de sodium

Le chlorate de sodium ($NaClO_3$) est un oxydant efficace. L'utilisation principale du chlorate de sodium se fait dans les usines de pâte à papier avec la génération de dioxyde de chlore, lequel est utilisé pour le blanchiment au chlore élémentaire (blanchiment ECF) de la pâte chimique. En 2001, cette application a représenté 89 % de la consommation totale en Europe de l'ouest (les 15 états membres de l'UE plus la Norvège). Ceci est à comparer aux 99 % en Amérique du nord et aux 76 % au Japon [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]. D'autres utilisations mineures concernent le contrôle des mauvaises herbes, la production de chlorate de potassium et de chlorite de sodium et plusieurs autres applications moins importantes [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004], d'après [109, SRI International, 2002]. Conformément à la classification Européenne (avril 2004), le chlorate de sodium est oxydant (O), nocif (Xn) lorsqu'il est avalé et dangereux pour l'environnement (N). Sa décomposition thermique peut donner des produits toxiques et le chlorate de sodium peut être explosif lorsqu'il est mélangé à un matériau combustible. Ces propriétés imposent des dispositions spéciales pour son stockage et sa manipulation [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

7.13.1.3 Capacité de production

Comme l'illustre le tableau 7.78, la capacité de production totale de chlorate de sodium en Europe de l'ouest est d'environ 700 kt/an (données de 2002), avec neuf entreprises et 15 sites de production. L'Amérique du Nord, avec 25 sites, a une capacité de production d'environ 2000 kt/an (données de 2002), alors que l'Europe de l'est, avec trois sites, a une capacité de production inférieure à 100 kt/an (données de 2002).

1.1.1.4.1	Nombre d'entreprises	Nombre de sites	Capacité en kt/an
Finlande	2	4	275
France	2	2	155
Italie	2	2	17
Norvège	2	2	55
Portugal	1	1	21
Espagne	2	2	49
Suède	1	2	115
Total	9(*)	15	687
(*) Neuf entreprises au total. Certaines entreprises opèrent dans plusieurs pays.			

Tableau 7.78 : Sites de production de chlorate de sodium en Europe de l'ouest (données 2002) [66, CEFIC – Sodium Chlorate, 2004], d'après [109, SRI International, 2002]

7.13.1.4 Facteurs économiques

Le chlorate de sodium est considéré comme un produit de commodité. Les usines de chlorate de sodium sont capitalistiques. Les producteurs fournissent des produits de qualités similaires. Le prix et la qualité des services logistiques sont les premiers critères à prendre en compte pour le choix d'un fournisseur de chlorate de sodium. En 2003, les plages de prix pour les produits cristallisés étaient : pour l'Amérique du nord, de 450 à 400 $US par tonne et pour l'Europe, de 500 à 450 € par tonne [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004], d'après [110, Harriman Chemsult Limited, 2004]. Aucune nouvelle unité n'a été démarrée en Europe de l'ouest au cours des dix dernières années. En 2004, des nouvelles usines de chlorate de sodium ont été construites en Amérique du sud, alors que des projets ont été à l'étude dans d'autres parties du monde [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

7.13.2 Procédés et techniques appliqués

Le chlorate de sodium est produit par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. Les matières premières sont le chlorure de sodium (solide ou en saumure), l'eau et l'énergie électrique. Le procédé est continu et est conduit dans des cellules conçues spécifiquement. Il a un degré de fermeture

élevé d'un point de vue environnemental. L'hydrogène est un co-produit de l'électrolyse et peut être utilisé comme combustible ou comme matière première pour d'autres procédés.
Le chlorate de sodium et l'hydrogène sont formés par le procédé selon l'équation suivante :

$$NaCl + 3\,H_2O \xrightarrow{\text{énergie électrique}} NaClO_3 + 3\,H_2\ (gaz)$$

chlorure de sodium + eau → énergie électrique → chlorate de sodium + hydrogène

Un procédé type est représenté sur le schéma de procédé de la figure 7.39 ci-dessous :

Water	Eau
Sodium Chloride	Chlorure de sodium
Brine Production	Production de la saumure
Brine Purification (evaporation), precipitation	Purification de la saumure (évaporation, précipitation
Waste solid	Déchet solide
Electrical power	Énergie électrique
Water emissions	Émission d'eau
Electrolysis	Électrolyse
Cooling water	Eau de réfrigération
Hydrogen purification	Purification de l'hydrogène
Hydrogen	Hydrogène
Crystallisation and separation	Cristallisation et séparation
Emission to the atmosphere	Émission dans l'atmosphère
Dissolving	Dissolution
Drying	Séchage
Sodium chlorate solution	Solution de chlorate de sodium
Sodium chlorate crystal	Chlorate de sodium cristallisé

Figure 7.39 : Schéma de procédé pour la production du chlorate de sodium [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]

Le procédé se compose des étapes suivantes telles qu'elles sont décrites de la section 7.13.2.1 à la section 7.13.2.6.

7.13.2.1 Production de la saumure

Une saumure de chlorure de sodium saturée est préparée en dissolvant le sel chlorure de sodium solide dans de l'eau chaude dans un réservoir de saturation. De l'eau de procédé ou de l'eau adoucie est utilisée. La qualité du chlorure de sodium dépend de son origine et de sa disponibilité : on utilise du sel obtenu par évaporation sous vide, du sel gemme ou du sel de mer. Dans certaines usines une saumure de chlorure de sodium purifié peut être directement reçue comme matière première.

Il doit être noté que, pour la fabrication du chlorate de potassium, une partie du chlorure de sodium est remplacée par du chlorure de potassium – cf. section 7.13.1.1 ci-dessus.

7.13.2.2 Purification de la saumure

Le procédé électrolytique nécessite une saumure de pureté élevée. Les impuretés salines, comme le calcium, le magnésium et le sulfate, sont précipitées avec des réactifs chimiques (hydroxyde de sodium, carbonate de sodium et chlorure de calcium) et éliminées ensembles avec les sels insolubles par filtration. Ceci résulte en la formation de déchets solides (cf. également section 2.2.1.2.1). L'évaporation de la saumure est également pratiquée sur certaines installations. Une purification secondaire de la saumure peut être obtenue par échange d'ions.

Pour la fabrication du chlorate de potassium, la purification du chlorure de potassium est réalisée en utilisant des méthodes identiques à celles utilisées pour le chlorure de sodium.

7.13.2.3 Électrolyse

De l'acide chlorhydrique et du bichromate de sodium sont ajoutés à la saumure purifiée afin d'obtenir les conditions appropriées favorisant la formation du chlorate de sodium et d'éviter les réactions secondaires au cours de l'électrolyse. Ensuite la saumure est conduite dans un ensemble de cellules électrolytiques et de réacteurs. L'électrolyse est conduite dans son ensemble sur une température comprise entre 60 et 80 °C et un pH compris entre 6,0 et 6,5, tous deux contrôlés. Les cellules électrolytiques disposent d'anodes en titane, recouvertes d'un métal noble et de cathodes généralement en acier. La formation d'hydrogène gazeux a lieu à la cathode et le chlore est formé à l'anode. L'hydrogène gazeux est séparé de la phase liquide et le chlore, du fait des conditions de pH, reste en solution en formant de l'acide hypochloreux et des ions hypochlorites. La liqueur (la solution dans les cellules) est en circulation continue entre les cellules et les réacteurs. Le chlorate de sodium se forme dans les cellules et dans les réacteurs, selon l'équation globale suivante :

$$NaClO + 2\ HClO \rightarrow NaClO_3 + 2\ HCl$$

hypochlorite de sodium + acide hypochloreux chlorate de sodium + acide chlorhydrique

L'hydrogène provenant des cellules électrolytiques contient des impuretés comme du chlore et de l'oxygène. Pour des raisons de sécurité, la teneur en oxygène doit être contrôlée. Le chlore doit être séparé de l'hydrogène avant toute utilisation ou rejet dans l'atmosphère. Ceci est réalisé dans des laveurs avec de l'hydroxyde de sodium ou des agents réducteurs. Pour des usages spéciaux, il peut être nécessaire d'éliminer l'oxygène en utilisant un réacteur catalytique. L'énergie thermique générée dans les cellules est éliminée par refroidissement de la liqueur en circulation. Les liqueurs provenant des électrolyseurs sont stockées dans des réservoirs afin d'achever la transformation de l'hypochlorite en chlorate. Une solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée afin de contrôler le pH. Après cette étape, une petite quantité d'hypochlorite de sodium reste dans la liqueur. Afin d'éviter des problèmes de corrosion, et avant les étapes suivantes, l'hypochlorite peut être réduit en chlorure par addition d'un réducteur.

7.13.2.4 Cristallisation

Le chlorate de sodium est récupéré des liqueurs par concentration dans une unité de cristallisation par chauffage sous vide ou en abaissant la température des liqueurs en utilisant des systèmes de réfrigération après une étape intermédiaire de concentration par évaporation sous vide. Les cristaux de chlorate de sodium sont séparés et lavés par filtration ou centrifugation. La liqueur mère et le liquide de lavage, contenant du chlorure de sodium, du chlorate de sodium et du bichromate de sodium, sont recyclés dans la boucle principale. L'eau purgée à l'aide d'un condenseur barométrique contient des aérosols et condense à partir de l'unité de cristallisation. Un débrumiseur ainsi que d'autres systèmes sont utilisés afin de minimiser cette émission.

7.13.2.5 Séchage

Les cristaux de chlorate de sodium sont séchés à l'air chaud dans un séchoir. Les séchoirs à lit fluidisé sont généralement utilisés avec un air à environ 150 °C. Le procédé de séchage

génère une émission de particules de chlorate de sodium. Cette émission est limitée en utilisant des filtres, des laveurs ainsi que d'autres systèmes de nettoyage.

7.13.2.6 Stockage

Le chlorate de sodium peut être stocké et livré sous forme de cristaux en vrac ou en sacs ou, sur demande, en solution aqueuse.

7.13.3 Niveaux de consommation et d'émission actuels

Dans cette section, les niveaux de consommation et d'émission sont donnés pour le procédé de fabrication du chlorate de sodium.

7.13.3.1 Niveaux de consommation et d'émission globaux

La fabrication du chlorate nécessite de grosses quantités d'électricité et l'énergie électrique est la consommation principale. Les autres consommations sont principalement le sel et l'eau (comme matière première), les réactifs chimiques pour la précipitation et l'élimination des impuretés dans la saumure et les autres produits chimiques auxiliaires. L'hydrogène gazeux est généré comme co-produit. Les principaux polluants sortants communs à tous les procédés de production de chlorates sont les déchets (solides) du matériau formé lors de l'élimination des impuretés du sel ou de la saumure en entrée. Le volume de ces déchets dépend de la pureté du sel utilisé à l'entrée.

Le bichromate de sodium est utilisé comme additif nécessaire dans le procédé. Du fait des caractéristiques du procédé, du bichromate de sodium peut être émis à partir du procédé à travers l'eau, les déchets solides et dans le produit. Le bichromate de sodium contient du Cr(VI) hexavalent, dont une partie est convertie en Cr(III) trivalent au cours du procédé de fabrication.

Le tableau 7.79 donne une vue d'ensemble des entrées et des sorties principales du procédé de fabrication du chlorate de sodium. Ces chiffres proviennent de différentes sources disponibles et se rapportent aux usines de chlorate de sodium européennes. Le tableau ne prétend pas être complet.

Entrées, par tonne de chlorate de sodium produite	*Plage*	**Commentaires**
Matières premières, énergie et utilités		
Sel (NaCl)	550 – 580 kg	En théorie 549 kg (de NaCl pur sans perte)
Eau de procédé	0,4 – 2,7 m^3	Eau déminéralisée ou condensat
Eau de refroidissement	70 – 400 m^3	
Vapeur	100 – 1000 kg	
Électricité	5000 – 6000 kWh CA	Utilisation type, dépend de la densité du courant
Auxiliaires		
Bichromate de sodium	0,01 - 0,15 kg	
Émissions, par tonne de chlorate de sodium produite	**Plage**	**Commentaires**
Dans l'air		
Hydrogène	9 – 28 kg	Basé sur un taux d'utilisation de 53 à 85 %
Chlore	0,05 – 1 g	
Poussières de chlorate	0,3 – 10 g	Sous forme de $NaClO_3$
Dans l'eau		
Chlorure de sodium	200 – 400 g	Valeurs plus élevées lorsqu'un évaporateur de sel est utilisé
Chlorate	10 – 300 g	Sous forme de $NaClO_3$
Bichromate de sodium	0,1 – 3 g	

Déchets (quantité fonction de la teneur en eau)		
Boue de procédé contenant du chrome	0,1 – 1 kg	Les teneurs en Cr(VI) et Cr(III) varient
Boue de procédé sans chrome	0,05 – 2 kg	

Tableau 7.79 : Vue d'ensemble des entrées et sorties dans le procédé de fabrication du chlorate de sodium [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]

7.13.3.2 Entrées, consommation en matières premières et en énergie

7.13.3.2.1 Chlorure de sodium

Différents types de sels partiellement purifiés par cristallisation sous vide, de sels gemmes et de sels de mer sont utilisés pour produire la saumure pour l'électrolyse. Les chiffres de consommation donnés dans le tableau 7.79 varient selon la teneur en impuretés du sel.

7.13.3.2.2 Eau

L'eau est utilisée dans le procédé pour :

- refroidir – selon la disponibilité de l'eau un système de refroidissement à une seule passe ou un système à tour réfrigérante est utilisé,
- traiter – l'eau de procédé est purifiée par filtration et par passage à travers des filtres échangeurs d'ions.

7.13.3.2.3 Énergie

Le procédé de fabrication utilise de l'énergie électrique et de l'énergie thermique, normalement de la vapeur. Une grande partie de l'énergie électrique est convertie en enthalpie dans les produits. Le reste est converti en chaleur qui est transférée à l'eau de refroidissement et à l'air du bâtiment. La chaleur peut être en partie récupérée par transfert depuis l'électrolyte vers un système d'eau chaude ou de saumure puis utilisée dans le cristallisoir et l'évaporateur de sel (s'il est présent). De la chaleur produite indépendamment (vapeur) est nécessaire en tant que force motrice pour les éjecteurs à vapeur et, dans une certaine mesure, comme source de chaleur pour la cristallisation et le séchage du chlorate de sodium. L'hydrogène produit sur l'usine de chlorate de sodium peut être utilisé comme combustible ou comme matière première dans la synthèse de produits chimiques.

L'énergie électrique sous forme de courant continu (CC) nécessaire à l'électrolyse est obtenue en utilisant des transformateurs et des redresseurs. Une densité de courant supérieure réduit les coûts en capital d'une usine, car la capacité de production par cellule unitaire est alors supérieure. Toutefois, il y a ici des compromis à trouver. Des densités de courant supérieures signifient une consommation d'énergie supérieure, de plus, le coût unitaire de l'électricité est un facteur à prendre en compte lors de la détermination du compromis approprié entre coût en capital et consommation énergétique.

Une utilisation typique de l'énergie électrique est donnée dans le tableau 7.80.

	Valeurs typiques
Densité de courant (kA/m²)	1,0 – 3,0
Tension de cellule (V)	2,6 – 3,6
Énergie électrique utilisée pour l'électrolyse (CA kWh par tonne de chlorate de sodium)	4700 – 5200 (selon la densité de courant)
Énergie électrique utilisée par les autres équipements électriques : pompes, compresseurs, etc. (CA kWh par tonne de chlorate de sodium)	100 - 500
Énergie totale utilisée (CA kWh par tonne de chlorate de sodium)	5000 – 6000 (utilisation type, dépend de la densité de courant)

Tableau 7.80 : Énergie électrique utilisée lors de l'électrolyse pour la fabrication du chlorate de sodium [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]

7.13.3.2.4 Substances auxiliaires

L'utilisation typique des substances auxiliaires est décrite dans le tableau 7.81.

Substance	Utilisation	Consommation en kg par tonne de $NaClO_3$ produite
Carbonate de sodium Na_2CO_3	Précipitation des ions calciums sous forme de carbonate de calcium ($CaCO_3$). Le magnésium et le fer précipitent également.	0,04 - 2
Chlorure de calcium ($CaCl_2$)	Précipitation et élimination des sulfates dans le cas de fortes teneurs dans la saumure (ou comme agent anti-agglomérant dans les procédés de cristallisation à froid).	0-0,46
Sels de baryum ($BaCl_2$)	Précipitation des sulfates en cas de fortes teneurs dans la saumure.	Parfois utilisé à la place du chlorure de calcium.
Adjuvant de filtration	Pour faciliter la filtration de la saumure traitée.	Parfois utilisé.
Bichromate de sodium ($Na_2Cr_2O_7$)	Ajouté à l'électrolyte afin de minimiser les réactions indésirables, tamponnage pour maintenir le pH et réduire la corrosion de l'acier.	0,01 – 0,15
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Élimination du magnésium et de métaux lourds (du fer principalement, si un agent anti-agglomérant est utilisé pour le transport des sels). Utilisé pour le contrôle du pH dans le circuit de saumure. Neutralisation du lavage acide. Régénération des résines échangeuses d'ions.	15 – 30
Acide chlorhydrique (HCl)	Utilisé pour l'ajustement du pH des cellules. Régénération des résines échangeuses d'ions. Lavage acide des cellules.	15 – 30
Peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (ou hydroxyde d'ammonium NH_4OH ou sulfite de sodium Na_2SO_3 ou urée $CO(NH_2)_2$).	Pour la réduction de l'hypochlorite dans la liqueur de la cellule avant cristallisation.	1 - 3 (*)
Azote gazeux N_2	Pour la purge de l'installation (sécurité)	0,4 - 6
(*) De manière alternative, une consommation de 3,25 kg de NH_4OH par tonne de $NaClO_3$, à la fois pour la réduction de l'hypochlorite et pour le système de réfrigération utilisé dans l'unité de cristallisation.		

Tableau 7.81 : Consommation et utilisation des auxiliaires chimiques dans les usines de chlorate de sodium [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]

7.13.3.3 Produits et co-produits

Les produits sont obtenus plus ou moins dans un rapport fixe, indépendant de la technologie utilisée : pour 1000 kg de chlorate de sodium produits, 60 kg d'hydrogène sont produits [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

7.13.3.4 Émissions du procédé de chlorate de sodium

7.13.3.4.1 Émissions dans l'air

Hydrogène
La quantité d'hydrogène émise dans l'atmosphère dépend des possibilités de l'utiliser comme combustible ou comme matière première. Une certaine quantité d'hydrogène est toujours rejetée lors des démarrages et des arrêts de l'unité.

Chlore
L'hydrogène produit contient du chlore. L'excès de chlore est récupéré dans des tours de lavage basique parfois en utilisant un agent réducteur. Les gaz contenant du chlore, issus des réservoirs d'électrolyte et des réservoirs d'acide chlorhydrique sont évacués via une tour de lavage afin d'en récupérer le chlore.

Poussières
Le séchoir de chlorate de sodium et les équipements de transport sont connectés à une tour de lavage ou à un filtre pour l'élimination des poussières.

7.13.3.4.2 Émission dans l'eau

Eau de refroidissement
La quantité d'eau de réfrigération non contaminée dépend de l'augmentation de température appliquée (normalement de 10 à 40 °C).

Eau de procédé usée
Les condensats du procédé et d'autres effluents du procédé contenant du chlore, des chlorures et du bichromate sont largement récupérés et réinjectés dans le circuit de saumure.

7.13.3.4.3 Déchets solides

Les déchets solides peuvent être produits en plusieurs points du procédé de fabrication du chlorate de sodium. Les déchets peuvent être divisés en plusieurs catégories selon la source et la présence ou l'absence de chrome dérivant du bichromate de sodium utilisé dans le procédé.

Boues de procédé sans chrome
Dans la section de préparation et de stockage de la saumure, les impuretés solides du sel s'accumulent dans le fond du réservoir de dissolution et sont éliminées périodiquement. Au cours du traitement de la saumure, les impuretés du sel sont précipitées en utilisant du carbonate de sodium et parfois du chlorure de calcium (ou du chlorure de baryum) et un adjuvant de filtration. Le matériau précipité est filtré de la saumure. La boue solide contient principalement du carbonate de calcium, de l'hydroxyde de magnésium et du sulfate de calcium (du sulfate de baryum). La quantité de boue de filtration de saumure dépend principalement de la pureté du sel utilisé à l'entrée.

Boues de procédé contenant du chrome (déchet toxique)
Le déchet décrit à la section 3.4.3.1 contient du chrome, dans le cas où de l'eau de procédé contenant du chromate est utilisée pour la dissolution du sel. Le solide s'accumule dans le fond des cellules électrolytiques et dans les réservoirs du procédé sous forme de boue. La boue est éliminée des cellules lors des opérations de maintenance programmées. Les cellules électrolytiques sont périodiquement lavées en utilisant de l'acide chlorhydrique. L'acide usé est filtré et la boue contenant du fer et du chrome est éliminée par filtration. La liqueur mère est parfois filtrée avant l'étape de cristallisation. Ceci s'ajoute à la boue contenant du chrome.

Autres déchets contenant du chrome (déchets toxiques)
Les cartouches de filtre et des filtres à manches jetables lorsque la liqueur mère est filtrée aux diverses étapes du procédé. Les sacs en papier vides ayant contenu le bichromate de sodium.

Autres déchets ne contenant pas de chrome
Cartouches de filtres et filtres à manche provenant du traitement de la saumure ne contenant pas de bichromate. Divers matériaux d'emballage.

7.13.4 Technologies à prendre en compte pour la détermination des meilleures technologies disponibles

Introduction : Technologies à prendre en compte pour la détermination des meilleures technologies disponibles – cf. section 7.1.4

Différents aspects doivent être pris en compte lors de la détermination des meilleures technologies disponibles pour la production du chlorate de sodium. On doit se focaliser sur : une faible consommation énergétique, une utilisation importante de l'hydrogène, une utilisation importante de la

chaleur, un système en circuit fermé, de faibles émissions dans l'air, les eaux de surface et les nappes phréatiques et de faibles quantités de déchets solides toxiques [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

7.13.4.1 Faible consommation énergétique

Description

La perspective historique nous montre que la consommation énergétique a diminué de deux tiers en un peu plus d'un siècle. La première usine de chlorate de sodium a démarré en 1886 et la consommation énergétique était de 15 000 kWh par tonne de produit cristallisé.

Avec la technologie moderne, la consommation d'énergie électrique est de 5000 à 6000 kWh par tonne de produit cristallisé. Dans une unité de production, les cellules de chlorate fonctionnent à une tension de cellule de 2,75 à 3,6 V avec un rendement en courant de 95 %. La consommation énergétique est directement proportionnelle à la tension.

Des anodes actives de type DSA sont utilisées. Lorsque les anodes DSA ont remplacé les anodes en graphite, les surtensions anodiques ont été réduites de manière drastique. Afin de préserver une surtension faible durant le fonctionnement, il est important de contrôler les impuretés. Les impuretés peuvent masquer à la fois les surfaces des anodes et des cathodes ou désactiver l'anode. Une purification de la saumure efficace est, par conséquent, importante même si elle génère une quantité supérieure de déchets solides. La consommation énergétique est inversement proportionnelle au rendement en courant. La raison principale justifiant d'abaisser le rendement en courant est la production d'oxygène résultant normalement en une teneur de 2 à 2,5 % d'oxygène dans l'hydrogène. En contrôlant et en optimisant les paramètres procédé, la production d'oxygène peut être minimisée.

Une autre raison justifiant le choix d'un faible rendement en courant est la réduction de ClO^- et de ClO_3^- à la cathode. Ces réactions sont supprimées par ajout de bichromate de sodium à l'électrolyte. La concentration en $Na_2Cr_2O_7$ dans l'électrolyte est typiquement dans la plage de 3 à 5 g/l. Puisque le bichromate de sodium est indésirable pour des raisons environnementales, une alternative à son utilisation serait des plus intéressante, mais en dépit de recherches poussées, une telle alternative n'a pas encore été découverte. À la place, la tendance est allée à la minimisation des sorties du procédé et à la recherche d'un système en circuit fermé afin de minimiser les sorties de chrome (VI) dans l'environnement.

Avantages environnementaux

La faible consommation d'énergie électrique, rendue possible par la technologie moderne utilisant des anodes de type DSA, réduit substantiellement la quantité de combustible fossile nécessaire à la production de l'électricité à l'extérieur de l'usine de chlorate de sodium et contribue ainsi à réduire les émissions des produits de combustion (CO_2, NO_x, SO_x) dans l'atmosphère.

Effets croisés

Une purification efficace de la saumure est très importante pour une utilisation efficace de l'énergie électrique, toutefois, elle génère une quantité supérieure de déchets solides. Aucun autre inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles

Fait référence à des données de la section 7.13.3, et en particulier à des données sur les consommations d'énergie électrique indiquées dans les tableaux 7.79 et 7.80. De plus, l'utilisation de matériaux résistant à la corrosion dans la section électrolyse, comme du titane et des plastiques fluorés pouvant fonctionner à des températures supérieures, permet de réduire la consommation énergétique.

Applicabilité

À des degrés variables, cette technologie peut être appliquée aux usines produisant du chlorate de sodium (sous forme de solution ou de cristaux).

Aspects économiques

Aucune information soumise.

Force motrice pour la mise en œuvre
Efficacité énergétique élevée du procédé de production de $NaClO_3$ et faible coût de fabrication.

Exemples d'usines
Aucune information soumise.

Références
[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004], [111, B.V. Tilak and C-P Chen, 1999].
Voir également le BREF sur l'industrie de la fabrication des produits chlorés et alcalins.

7.13.4.2 Utilisation élevée de l'hydrogène

Description
De l'hydrogène est produit avec le chlorate de sodium au cours du procédé (voir la section 7.13.2.3). Pour une efficacité énergétique globale, il est important d'utiliser l'hydrogène à un niveau élevé. Cela dépend des conditions locales et des possibilités de trouver un débouché à l'hydrogène, lequel peut être utilisé comme source d'énergie ou comme matière première pour l'industrie chimique.

Avantages environnementaux
Un taux d'utilisation élevé de l'hydrogène accroît globalement l'efficacité énergétique du procédé, réduisant ainsi l'impact de la production de $NaClO_3$ sur l'environnement. En particulier, la possibilité d'utiliser l'hydrogène en dehors de l'unité de chlorate de sodium réduit de manière importante la quantité de combustible fossile nécessaire à la production de la quantité équivalente soit d'énergie soit d'hydrogène utilisé dans une synthèse chimique. Ceci, en retour, contribue à réduire les émissions de produits de combustion (CO_2, NO_x, SO_x) dans l'atmosphère.

Effets croisés
De l'hydrogène est rejeté lors des démarrages et des arrêts de l'unité or l'hydrogène est un gaz extrêmement inflammable et explosif (dont la plage de limite d'explosibilité en mélange avec l'air est très étendue). L'hydrogène est contaminé par des espèces chlorées et de l'oxygène et, par conséquent, doit être purifié avant utilisation.

Données opérationnelles
Voir les données indiquées à la section 7.13.3 et sur la figure 7.39. Quels que soient les usages de l'hydrogène, y compris pour son rejet dans l'atmosphère, un lavage est essentiel afin d'éliminer efficacement les espèces chlorées du gaz. Pour d'autres usages, il pourrait être nécessaire d'éliminer l'oxygène en utilisant un réacteur catalytique.

Applicabilité
À un degré variable, cette technique s'applique aux usines de production de chlorate de sodium et en particulier aux usines de $NaClO_3$ fournissant de l'hydrogène aux autres utilisateurs voisins.

Aspects économiques
Aucune donnée détaillée soumise, en particulier en ce qui concerne les coûts de purification de l'hydrogène gazeux.

Force motrice pour la mise en œuvre
Efficacité élevée du procédé de production de $NaClO_3$ et faible coût de fabrication, entre autre, atteint par la vente de l'hydrogène co-produit généré sur l'unité de chlorate de sodium.

Exemples d'usines
Aucune information soumise concernant les unités de $NaClO_3$ (en particulier les unités fournissant de l'hydrogène à d'autres utilisateurs).

Références

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].
Voir également le BREF sur l'industrie de la fabrication des produits chlorés et alcalins.

7.13.4.3 Utilisation élevée de la chaleur secondaire

Description
La chaleur générée dans le procédé représente environ 50 % de la consommation énergétique. Pour un procédé de production de chlorate de sodium efficace, il est important de récupérer de manière efficace l'énergie secondaire. La chaleur est transférée à un système d'eau ou de saumure chaud et la chaleur peut être utilisée soit en interne dans le procédé pour la cristallisation et pour l'évaporation du sel, soit en externe.

Avantages environnementaux
Une utilisation élevée de la chaleur secondaire améliore l'efficacité globale du procédé et contribue donc directement et indirectement à la réduction de l'impact sur l'environnement.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée n'a été soumise hormis les informations mentionnées dans le paragraphe « Description » ci-dessus.

Applicabilité
À des degrés variables, cette technologie peut être appliquée aux usines produisant du chlorate de sodium (sous forme de solution ou de cristaux).

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Force motrice pour la mise en œuvre
Efficacité énergétique globale élevée du procédé de production de $NaClO_3$ et faible coût de fabrication.

Exemples d'usines
Aucune information soumise.

Références
[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].
Voir également le BREF sur l'industrie de la fabrication des produits chlorés et alcalins (CAK).

7.13.4.4 Niveau de recyclage élevé

Description
Afin de minimiser les sorties de chlorate et de chrome (VI) dans l'environnement, la tendance est allée à la rechercher d'un système en circuit fermé. Historiquement, le niveau de recirculation a augmenté de manière spectaculaire au passage d'une expédition de chlorate de sodium cristallisé plutôt que sous forme d'électrolyte. Actuellement, il est possible d'atteindre un niveau de recirculation élevé.

Il est important de suivre la consommation en bichromate car c'est une mesure du niveau de recirculation du procédé en circuit fermé. Le bichromate de sodium est utilisé comme additif nécessaire dans le procédé. Du fait des caractéristiques du procédé, le bichromate de sodium peut être émis par le procédé à travers l'eau, les déchets solides et dans le produit. Le bichromate de sodium contient du Cr(VI) hexavalent, dont une partie est convertie en Cr(III) trivalent au cours du procédé de fabrication. Pour un système avec un niveau de recirculation élevé, il est également important de contrôler la montée de la concentration en impureté dans l'électrolyte en ayant à la fois une entrée faible et une sortie contrôlée des impuretés du système.

Un exemple est la filtration de l'électrolyte afin d'éliminer les solides du procédé. L'élimination de l'eau et le lavage efficaces des cristaux de chlorate de sodium sont importants afin de préserver une faible sortie de chrome avec le produit. Dans un système en circuit fermé, le but est de recycler les liquides contenant du chlorate et du chrome (VI) par retour dans le procédé de chlorate de sodium. Il est également important de récupérer les liquides de lavage basiques.

Avantages environnementaux
Minimiser les sorties de chlorate et de chrome (VI) vers l'environnement.

Effets croisés
Aucune information détaillée soumise.

Données opérationnelles
Voir la section 7.13.3 et les informations mentionnées dans le paragraphe « Description » ci-dessus.

Applicabilité
Cette technologie peut être appliquée aux usines produisant du chlorate de sodium (sous forme de solution ou de cristaux).

Aspects économiques
Aucune donnée détaillée n'a été soumise, en particulier en ce qui concerne les avantages en termes de coût dus à l'application d'un degré de recirculation élevé de l'électrolyte.

Motivation pour la mise en œuvre
Efficacité matérielle et énergétique globale élevée du procédé de production, réduction du coût de fabrication de $NaClO_3$ et protection de l'environnement.

Exemples d'usines
Aucune information soumise.

Références
[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].
Voir également le BREF sur l'industrie de la fabrication des produits chlorés et alcalins (CAK).

7.13.4.5 Faibles émissions dans l'air, les eaux de surface et les nappes phréatiques

7.13.4.5.1 Faible émission dans l'air

Description
Comme cela a été mentionné à la section 7.13.4.2, afin de préserver à un faible niveau les émissions d'hydrogène dans l'air, il est important de maintenir un niveau d'utilisation de l'hydrogène élevé. Cela dépend des conditions locales et de la possibilité de trouver un débouché permettant d'utiliser l'hydrogène. L'hydrogène, comme les gaz des réservoirs ventilés, contient des espèces chlorées. L'émission d'espèces chlorées est maintenue à un faible niveau par application d'un lavage basique et il est possible d'utiliser un agent réducteur.

La poussière de chlorate de sodium est générée par la manipulation du produit cristallin, par exemple à partir du séchoir, par les équipements de transport et au niveau des silos. Il est important d'assurer une collecte et une élimination efficace de la poussière de chlorate de sodium dans l'air car, en cas d'émission, celui-ci aurait un impact négatif sur la végétation. La poussière de chlorate de sodium est éliminée de l'air par une tour de lavage et des filtres.

Avantages environnementaux
Réduction efficace des émissions d'hydrogène, de chlore et de poussières lors de la production de $NaClO_3$, en particulier par un lavage des gaz contenant du chlore et une élimination des poussières issues de la manipulation des cristaux de chlorate.

Effets croisés

Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Voir la section 7.13.3 et les informations mentionnées dans le paragraphe « Description » ci-dessus.

Applicabilité
Cette technologie peut être appliquée aux usines produisant du chlorate de sodium (sous forme de solution ou de cristaux).

Aspects économiques
Aucune donnée détaillée n'a été soumise, en particulier en ce qui concerne les avantages de l'application du lavage du chlore par une solution de soude caustique.

Motivation pour la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemples d'usines
Aucune information soumise.

Références
[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].
Voir également le BREF sur l'industrie de la fabrication des produits chlorés et alcalins (CAK) et le BREF sur les systèmes actuels de traitement/gestion des eaux usées et des effluents gazeux dans le domaine de la chimie (CWW).

7.13.4.5.2 Faibles émissions dans les eaux de surface et les nappes phréatiques

Description
Le condensat issu du système de cristallisation du chlorate sous vide peut être une source d'émission vers l'eau. Ceci est résolu par utilisation de condenseurs indirects et recyclage du condensat dans le procédé. Une autre source d'émission vers l'eau peut être une fuite des réfrigérants du procédé. Les émissions peuvent être évitées en utilisant un système de recirculation d'eau chaude avec un taux élevé de recirculation et un système de contrôle efficace permettant de déceler les fuites.
Afin de conserver les émissions de chlorate et de chrome (VI) vers l'eau à un niveau faible, il est indispensable d'appliquer les systèmes de collecte et de recyclage des liquides contenant du chlorate et du chrome (VI) au procédé de fabrication du chlorate de sodium. Des planchers scellés et des systèmes de tranchées sont importants pour le recyclage des liquides mais également pour éviter une contamination des nappes phréatiques.

Avantages environnementaux
Réduction des émissions de chlorate de sodium et de chrome (VI) dans l'eau.

Effets croisés
Aucune information soumise.

Données opérationnelles
Les condensats du procédé et d'autres effluents du procédé contenant du chlore, des chlorures et du bichromate sont largement récupérés et réinjectés dans le circuit de saumure. Voir la section 7.13.3, et les informations mentionnées dans le paragraphe « Description » ci-dessus.

Applicabilité
Cette technologie peut être appliquée aux usines produisant du chlorate de sodium (sous forme de solution ou de cristaux).

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemples d'usines
Aucune information soumise.

Références
[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].
Voir également le BREF sur l'industrie de la fabrication des produits chlorés et alcalins (CAK) et le BREF sur les systèmes actuels de traitement/gestion des eaux usées et des effluents gazeux dans le domaine de la chimie (CWW).

7.13.4.6 Faible quantité de déchets toxiques

Description
Les principaux polluants sortants communs à tous les procédés de production de chlorates sont les déchets (solides) du matériau formé lors de l'élimination des impuretés du sel ou de la saumure en entrée. Le volume de ce déchet dépend de la pureté du sel utilisé à l'entrée. Il est important d'assurer une entrée d'impuretés faible via un système de purification de saumure en bon état de marche. Afin de réduire la quantité de déchets toxiques, il est particulièrement avantageux de réduire les impuretés dans la saumure avant de la mélanger à celle contenant du bichromate. La quantité de déchet dépend de la qualité du sel. Le sel évaporé sous vide génère une quantité mineure de solide, consistant principalement en impuretés précipitées comme du calcium et du magnésium et, dans certains cas, également du sulfate. Le sel gemme et le sel de mer génèrent plus de déchets.

Cependant, en plus de gérer les entrées d'impureté, il est également nécessaire d'éliminer certains solides provenant de la corrosion et de la formation du chrome (III). De plus, les cartouches de filtre et les filtres à manche lorsque la liqueur mère est filtrée à diverses étapes du procédé, et les sacs en papier vide de bichromate de sodium, doivent être traités comme des déchets toxiques. Il est important d'éliminer les déchets toxiques de manière responsable conformément aux règles locales et aux possibilités. Ceci peut inclure le traitement des déchets avant leur élimination.

Avantages environnementaux
La minimisation des quantités de déchets éliminés (boues de procédé sans chrome), de déchets toxiques (boues de procédé contenant du chrome) et des autres matériaux contaminés par du chrome.

Effets croisés
Aucune information détaillée soumise.

Données opérationnelles
Voir la section 7.13.3 et les informations mentionnées dans le paragraphe « Description » ci-dessus.

Applicabilité
Cette technologie peut être appliquée aux usines produisant du chlorate de sodium (sous forme de solution ou de cristaux).

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemples d'usines
Aucune information soumise.

Références
[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].
Voir également le BREF sur l'industrie de la fabrication des produits chlorés et alcalins (CAK) et le BREF sur les systèmes actuels de traitement/gestion des eaux usées et des effluents gazeux dans le domaine de la chimie (CWW).

7.13.5 Meilleures technologies disponibles pour la fabrication du chlorate de sodium

Pour des informations générales sur la signification d'une section « Meilleures technologies disponibles » et de son contenu, voir la section 7.1.5.

Le chlorate de sodium est produit dans l'Union Européenne par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium en utilisant un courant continu. Le procédé continu est très consommateur d'énergie mais offre des possibilités d'utilisation de chaleur secondaire. L'hydrogène co-produit peut être utilisé comme combustible dans d'autres procédés.

Hormis les systèmes de gestion dédiés visant à réduire les risques environnementaux, sanitaires et sécuritaires lors du fonctionnement des usines de chlorate de sodium, les mesures suivantes sont les meilleures technologies disponibles pour la fabrication du chlorate de sodium.

Pour la production du chlorate de sodium, les meilleures techniques disponibles consistent à :

1. Utiliser des anodes de dernière technologie, contrôler le procédé de purification de la saumure et optimiser les autres paramètres procédé clés afin de préserver une efficacité énergétique globale élevée, ce qui conduit à une consommation d'énergie électrique comprise entre 5 et 6 MWh par tonne de cristaux de $NaClO_3$ produite (voir les sections 7.13.2 7.13.3.2.3 et 7.13.4.1).
2. Utiliser des matériaux résistants à la corrosion (par exemple du titane et des plastiques fluorés) dans la section électrolyse pour permettre le fonctionnement du procédé à des températures supérieures, ce qui permet de réduire la consommation énergétique de la production de $NaClO_3$ (voir la section 7.13.4.1).
3. Purifier et utiliser l'hydrogène co-produit à un niveau élevé, de préférence à un niveau supérieur au taux d'utilisation opérationnel de 53 à 85 % (voir les sections 7.13.3.1, 7.13.3.3, 7.13.3.4.1 et 7.13.4.2).
4. Utiliser efficacement l'énergie secondaire disponible dans le procédé en transférant la chaleur à un système d'eau ou de saumure chaud et en l'utilisant ultérieurement soit en interne pour la cristallisation du chlorate de sodium et les étapes d'évaporation soit en externe dans d'autres activités (voir la section 7.13.4.3).
5. Réduire les émissions de chlore dans l'air à 0,05 à 1 g de Cl_2 par tonne de $NaClO_3$ produite en utilisant un lavage basique efficace des gaz contenant du chlore (l'hydrogène co-produit et les gaz issus des évents des réservoirs d'électrolyte et d'acide chlorhydrique) – voir les sections 7.13.3.1 et 7.13.4.5.1.
6. Réduire les émissions de poussière de chlorate issues du séchage et de la manipulation des cristaux de chlorate de sodium à 0,3 à 10 g de $NaClO_3$ par tonne de chlorate de sodium produite en utilisant des techniques de réduction des poussières (filtres, ou tour de lavage) – voir la section 7.13.4.5.1.
7. Préserver un niveau de recyclage élevé du chlorate et des liqueurs contenant du chromate dans le procédé en utilisant un système en circuit fermé afin de minimiser la sortie de chlorate et de chrome hexavalent (VI) dans l'environnement aquatique. Éliminer l'eau et laver efficacement les cristaux de chlorate de sodium permet de préserver un niveau de sortie de chrome avec le produit faible (voir la section 7.13.4.4).
8. Réduire les émissions de chlorate et de chromate vers les eaux de surface en utilisant des condenseurs indirects permettant un recyclage des condensats dans le procédé, ainsi que des planchers scellés et des systèmes de tranchées pour éviter une contamination des nappes phréatiques (voir la section 7.13.4.5.2).
9. Minimiser les rejets de déchets toxiques (boues de procédé contenant du chrome et autres matériaux contaminés par du chrome) et, si nécessaire localement, traiter les déchets toxiques préalablement à leur rejet dans l'environnement (voir la section 7.13.4.6).

7.14 Perborate de sodium

7.14.1 Généralités

7.14.1.1 Introduction

Le perborate, ou plutôt peroxoborate, de sodium, existe sous les formes d'hexahydrate, de tétrahydrate et anhydre, parmi lesquelles la plus importante est l'hexahydrate – connue sous le nom commercial de perborate de sodium tétrahydraté $Na_2B_2O_4(OH)_4 \cdot 6\ H_2O$ [48, W. Buchner et al., 1989].

Le perborate de sodium a pris une importance industrielle significative en Allemagne en 1907, lorsqu'il a été employé dans une lessive en poudre, rendant obsolète le procédé de blanchiment au soleil très laborieux utilisé jusqu'alors [13, EIPPCB, 2000]. Le perborate de sodium est l'agent de blanchiment le plus important utilisé dans les détergents en poudre. Il s'agit d'un sel solide disponible principalement sous forme tétrahydratée, bien que le monohydrate puisse également être utilisé [6, CEFIC, 2002].

Le perborate de sodium anhydre (oxoborate) n'est pas un agent de blanchiment, mais sa capacité à libérer de l'oxygène gazeux dès qu'il est au contact de l'eau le rend adapté à une utilisation comme agent de désagrégation sous forme de tablette.

La capacité de production du perborate de sodium en 1992 était de 900 000 tonnes par an (sous forme de tétrahydrate). Comme plus de 80 % du perborate mondial est consommé en Europe, la plupart des fabricants y sont également installés [13, EIPPCB, 2000].

Depuis que le peroxyde d'hydrogène est disponible à échelle industrielle, le produit a été obtenu avant tout par un procédé de cristallisation en continu.

Le minerai de bore (aujourd'hui, principalement le tincal ou le borax) est tout d'abord dissous par réaction avec de l'hydroxyde de sodium à une température comprise entre 60 et 90 °C, conduisant à une solution de métaborate de sodium ($NaBO_2$). [6, CEFIC, 2002], [13, EIPPCB, 2000]. Au cours de cette étape, les hydroxydes des métaux lourds précipitent.

$$Na_2B_4O_7 + 2\ NaOH + 7\ H_2O \rightarrow 4\ NaB(OH)_4$$

La solution de métaborate, une fois clarifiée, par exemple par centrifugation, est ensuite mise en contact avec une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, provoquant la précipitation des cristaux de perborate de sodium tétrahydraté ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$).

$$NaB(OH)_4 + H_2O_2 + H_2O \rightarrow NaBO_3 \cdot 4\ H_2O$$

Les cristaux sont séparés de la liqueur mère, séchés à l'air à température modérée et expédiés. Les cristaux de perborate tétrahydraté peuvent également être envoyés vers un séchoir à air fonctionnant à une température supérieure, où le tétrahydrate est déshydraté en perborate monohydrate ($NaBO_3 \cdot H_2O$), lequel est également un produit commercial. Après une séparation solide/liquide, la liqueur mère est généralement renvoyée vers le récipient de préparation du métaborate.

Les émissions de poussières proviennent principalement du séchage et dans une moindre mesure de la manipulation des solides. Les émissions vers l'eau proviennent de l'excès de liqueur mère à la cristallisation du perborate. La quantité de déchet est peu importante avec les minerais de type borax, mais notable avec les minerais riches en matériaux inertes comme le tincal [6, CEFIC, 2002].

Le perborate de sodium monohydraté est obtenu par déshydratation du perborate de sodium tétrahydraté :

$$NaBO_3 \cdot 4\ H_2O \rightarrow NaBO_3 \cdot H_2O + 3\ H_2O$$

Cette réaction est généralement conduite par contact continu avec de l'air chaud en lit fluidisé ou sur séchoirs transporteurs vibrants.

Afin d'éviter l'agglomération du lit de produit, la température de l'air d'alimentation est portée de 80 à 160 °C zone par zone. Avant qu'il ne quitte la zone de séchage, le monohydrate est refroidi à l'air froid.

À son tour, le perborate de sodium anhydre (oxoborate) est produit par élimination de toute l'eau de cristallisation du perborate de sodium soit monohydraté soit tétrahydraté. La déshydratation est réalisée dans un équipement à lit fluidisé à des températures d'air de 120 à 160 °C [13, EIPPCB, 2000].

7.14.1.2 Historique de production

La première production industrielle de perborate de sodium au début du vingtième siècle a également marqué le début de la production des poudres détergentes puissantes à l'usage du consommateur [63, CEFIC – PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

Partant d'un procédé chimique humide avec des solutions concentrées en bore, du peroxyde d'hydrogène et de l'hydroxyde de sodium comme matières premières, une partie de l'industrie a rapidement évolué vers un procédé électrolytique du fait de la disponibilité limitée du peroxyde d'hydrogène. Dans les années 1950, lorsque H_2O_2 a été rendu suffisamment disponible par le procédé « à l'anthraquinone », tous les producteurs de perborate de sodium se sont successivement orientés vers le procédé humide, lequel à tout point de vue procédé (technique, économique et environnemental) présente un avantage certain.

7.14.1.3 Procédé de production

Le procédé de production humide part de la formation d'une solution de métaborate à partir du borax pentahydraté et d'hydroxyde de sodium. Dans une seconde étape, la solution de métaborate réagit avec du peroxyde d'hydrogène pour former le perborate de sodium. Le perborate de sodium forme des cristaux qui sont séparés de la liqueur mère et séchés pour donner le produit final de base, le perborate de sodium tétrahydraté. Le perborate de sodium tétrahydraté peut être converti en monohydrate poursuivant le séchage.

7.14.1.4 Utilisations par secteurs industriels

Le perborate de sodium est utilisé comme agent de blanchiment dans des poudres et des tablettes détergentes pour le linge et la vaisselle ainsi que dans des produits de nettoyage dentaire et des cosmétiques. Sur la base du brouillon du rapport d'évaluation des risques du perborate, les pourcentages d'utilisation du perborate de sodium sont tels que listés dans le tableau 7.82. Ces pourcentages n'ont pas évolué de manière significative au cours des dernières années.

Utilisation	Pourcentage d'utilisation
Traitement (adjuvant de polymérisation dans les produits d'étanchéité polysulfides)	< 1
Lessive (poudres puissantes)	environ 96
Détergents pour la vaisselle (pour lave-vaisselle)	environ 3
Agent de blanchiment (détergent dentaire, détachants, sels tampons pour le blanchiment des textiles)	< 1

Tableau 7.82 : Utilisations du perborate de sodium par secteurs industriels [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]

7.14.1.5 Capacité de production

La capacité de production dans l'Union Européenne incluant les nouveaux états membres était proche de 400 kt de PBS4 pour l'année 2003.

En 2006, il y avait un site de production dans chacun des pays suivants : Autriche, Belgique, Allemagne, Pologne, Slovénie et Espagne.

Comme les usines de perborate de sodium de Rheinfelden en Allemagne [44, UBA – Germany, 2001], et de Torrelavega en Espagne [53, EIPPCB, 2004] ont été fermées, les exemples d'usine indiqués à la section 7.14.4 sont les usines de perborate de sodium de Hönningen en Allemagne et de Althofen en Autriche [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.1.6 Aspects socio-économiques

Le perborate de sodium, qui a été l'agent de blanchiment de choix pour l'industrie des détergents durant des années, est aujourd'hui confronté à un retournement de tendance allant en s'accélérant du fait de changements de formulation dans l'industrie des détergents.

7.14.2 Procédés industriels utilisés

7.14.2.1 Chimie du procédé

Le perborate de sodium tétrahydraté est produit selon un procédé en deux étapes : formation tout d'abord du métaborate de sodium à partir du borax pentahydraté et d'hydroxyde de sodium puis réaction du métaborate de sodium avec du peroxyde d'hydrogène pour former le perborate de sodium selon les équations (1) et (2) :

$$(1)\ Na_2B_4O_7\ 5\ H_2O + 2\ NaOH \rightarrow 4\ NaBO_2 + 6\ H_2O$$

$$(2)\ NaBO_2 + H_2O_2 + 3\ H_2O \rightarrow NaBO_3 \cdot 4\ H_2O$$

La déshydratation du perborate de sodium tétrahydraté, formé selon l'équation (2) et la génération du perborate de sodium monohydraté, a lieu selon la réaction de l'équation (3) :

$$(3)\ NaBO_3 \cdot 4\ H_2O \rightarrow NaBO_3 \cdot H_2O + 3\ H_2O\uparrow$$

7.14.2.2 Procédé de production

7.14.2.2.1 Fabrication du perborate de sodium tétrahydraté

Le procédé de production typique du perborate tétrahydraté est représenté sur la figure 7.40.

La matière première contenant le bore, le borax pentahydraté, est alimentée depuis le silo de stockage dans le récipient de préparation de la solution de métaborate de sodium. Après addition d'hydroxyde de sodium, le borax pentahydraté est dissous dans la liqueur mère récupérée provenant de l'unité de séparation des cristaux et une solution concentrée de métaborate de sodium est produite (voir l'équation 1). Cette opération unitaire peut être conduite en continu ou en discontinu. Si nécessaire, de l'hydroxyde de sodium ou du borax pentahydraté peuvent à nouveau être ajoutés, afin d'accroître le taux de conversion.

La solution de métaborate peut contenir une faible quantité d'insolubles lesquels, dans certains cas, sont partiellement éliminés par décantation ou filtration. Dans certains cas, des adjuvants de floculation sont employés pour améliorer la séparation des insolubles. Du fait de la qualité élevée de la matière première utilisée actuellement, le volume des résidus de filtration est proche de zéro à cette étape du procédé.

La solution de métaborate de sodium est ramenée à une température de 30 à 60 °C par différentes techniques telles que le refroidissement sous vide ou le refroidissement indirect via un réfrigérant.

Dans le cristallisoir sous vide venant ensuite ou le cristallisoir réfrigéré, la solution de métaborate de sodium est convertie en perborate de sodium tétrahydraté par addition d'une solution de peroxyde d'hydrogène à environ 40 % à une température de réaction comprise entre 5 et 40 °C.

NaOH	NaOH
Borax pentahydrate	Borax pentahydraté
Sodium metaborate solution preparation	Préparation de la solution de métaborate de sodium
Solid residues	Résidus solides
H2O2 solution	Solution de H_2O_2
Crystallisation	Cristallisation
Recycled mother liquor	Liqueur mère recyclée
Wash water	Eau de lavage
Centrifugation	Centrifugation
Excess mother liquor	Excès de liqueur mère
Air	Air
Drying/cooling	Séchage/refroidissement
Filter/scrubber	Filtration/lavage
Off-gas	Rejet gazeux
Recycled back into the process	Recyclé dans le procédé
Sodium perborate tetrahydrate storage	Stockage du perborate de sodium tétrahydraté
To sodium perborate monohydrate production	Vers la production de perborate de sodium monohydraté
Packaging and loading	Emballage et chargement

Figure 7.40 : Schéma de procédé représentant la production du perborate de sodium tétrahydraté [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]

En plus des principales matières premières, on trouve plusieurs substances auxiliaires pouvant être ajoutées dans le procédé pour leurs diverses propriétés telles que la stabilisation du perborate de sodium produit. Aucune n'est supposée avoir un impact environnemental important.

Le vide nécessaire au refroidissement sous vide et au cristallisoir est généré dans une unité de vide consistant en des pompes à vide et/ou des éjecteurs de vapeur et un ou des condenseurs. Dans le cas de l'utilisation d'une technique de cristallisation par refroidissement on utilise plusieurs réfrigérants.

Les cristaux de perborate de sodium tétrahydraté précipités sont séparés de la liqueur mère dans des centrifugeuses. La liqueur mère est collectée dans des réservoirs de stockage puis recyclée dans le procédé. L'excès de liqueur mère est rejeté aux égouts. Une fraction du flux de liqueur mère est utilisé dans les tours de lavage pour la réduction des poussières de l'air provenant des unités de séchage et de réfrigération.

Le perborate de sodium isolé, avec un taux d'humidité d'environ 4 à 8 %, est transporté vers l'unité de séchage pour élimination de l'humidité résiduelle. Les séchoirs utilisés sont de type rotatif ou à lit fluidisé. L'air de séchage peut être chauffé à la vapeur, électriquement ou par du gaz.

Avant d'être rejetés dans l'atmosphère, les effluents gazeux issus du séchoir sont conduits dans une tour de lavage humide ou un filtre à manche. La tour de lavage humide fonctionne avec la liqueur mère, laquelle est recyclée dans le procédé. Les fines collectées dans le filtre à manche sont également recyclées dans le procédé.

Si nécessaire, le perborate de sodium tétrahydraté sec est refroidi avec de l'air refroidi filtré, dans un réfrigérant à lit fluidisé. L'effluent gazeux provenant du refroidisseur est nettoyé dans une tour de lavage pour effluents gazeux ou dans un filtre à manche.

Si nécessaire, le perborate de sodium tétrahydraté est tamisé afin d'éliminer les particules fines et grosses avant le stockage.

7.14.2.2.2 Fabrication du perborate de sodium monohydraté

La fabrication du perborate de sodium monohydraté, à partir du perborate de sodium tétrahydraté est représentée sur le schéma de procédé de la figure 7.41. Le perborate de sodium tétrahydraté est conduit dans des séchoirs à lit fluidisé dans lesquels l'eau d'hydratation est éliminée pour former le perborate de sodium monohydraté (voir l'équation de réaction 3).

Sodium perborate tetrahydrate	Perborate de sodium tétrahydraté
Mother liquor	Liqueur mère
Air	Air
Drying/cooling	Séchage/refroidissement
Filter/scrubber	Filtration/lavage
Off-gas	Rejet gazeux
Recycled back into the process	Recyclé dans le procédé
Sodium perborate monohydrate storage	Stockage du perborate de sodium monohydraté
Packaging and loading	Emballage et chargement

Figure 7.41 : Schéma de procédé représentant la production du perborate de sodium monohydraté [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]

Ce procédé peut être conduit en continu ou en discontinu. L'air de séchage chaud nécessaire peut être généré dans des réchauffeurs d'air, lesquels sont chauffés à la vapeur ou au gaz.

Après quoi le produit chaud est refroidi à environ 25 à 35 °C dans des réfrigérants à lit fluidisé. L'air froid nécessaire est généré dans un refroidisseur au moyen d'un fluide réfrigérant.

Si nécessaire, le perborate de sodium monohydraté est tamisé afin d'éliminer les particules fines et grosses avant le stockage.

L'effluent gazeux chargé en poussières provenant des séchoirs et des refroidisseurs de perborate de sodium monohydraté est conduit à travers des tours de lavage humide ou des filtres à manche avant d'être rejeté à l'air. La tour de lavage humide fonctionne avec la liqueur mère laquelle, une fois utilisée, est recyclée dans le procédé. Dans le cas où un filtre à manche est utilisé, les fines collectées sont également recyclées dans le procédé.

7.14.3 Niveaux de consommation et d'émission actuels

7.14.3.1 Matières premières

La liste suivante donne les principales matières premières utilisées pour la production des perborates de sodium tétrahydratés/monohydratés :

- borax pentahydraté
- hydroxyde de sodium
- peroxyde d'hydrogène

Le borax pentahydraté et l'hydroxyde de sodium sont utilisés pour la préparation de la solution de métaborate de sodium. À l'étape de cristallisation, la solution obtenue est mélangée au peroxyde d'hydrogène pour former une suspension de perborate de sodium tétrahydraté.

Le minerai à partir duquel le borax pentahydraté est produit est principalement extrait aux USA et en Turquie. Le minerai est purifié et cristallisé afin d'obtenir le borax pentahydraté, lequel contient un taux minimum d'impureté.

La solution d'hydroxyde de sodium (généralement à une concentration de 50 %) est produite selon un procédé électrolytique.

Le peroxyde d'hydrogène est produit selon le procédé à l'anthraquinone.

Le tableau 7.83 montre les consommations des principales matières premières par tonne de perborate de sodium tétrahydraté (PBS4).

PBS4	Unités	Consommation min/max
Borax pentahydraté (tel quel)	kg/t PBS4	470/520
Peroxyde d'hydrogène (100 % H_2O_2)	kg/t PBS4	220/250
Hydroxyde de sodium (100 % NaOH)	kg/t PBS4	130/150

Tableau 7.83 : Principales matières premières utilisées pour la production du perborate de sodium tétrahydraté [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]

7.14.3.2 Utilités

7.14.3.2.1 Vapeur

Pour la production du perborate de sodium, la vapeur est un moyen de transfert d'énergie important ; elle est générée dans des chaudières.

La vapeur est utilisée pour chauffer la liqueur mère lors de la préparation du métaborate de sodium, pour porter les cristallisoirs à ébullition (afin de nettoyer les serpentins de refroidissement), pour générer du vide et pour chauffer l'air utilisé pour le séchage du perborate de sodium tétrahydraté et monohydraté.

7.14.3.2.2 Système réfrigérant

Certaines étapes de la production du perborate de sodium tétrahydraté nécessitent un refroidissement. La cristallisation est la principale étape nécessitant un refroidissement (afin d'évacuer la chaleur de la réaction) ainsi que, dans une moindre mesure, le refroidissement de la solution de métaborate de sodium et de l'air aux étapes de séchage/refroidissement. L'eau est normalement utilisée comme fluide réfrigérant. Dans un système en circuit fermé, d'autres fluides caloporteurs peuvent être employés comme un mélange de glycol et d'eau ou une saumure. Le système réfrigérant fermé nécessite l'utilisation soit de tours réfrigérantes, soit d'ensembles réfrigérants. Avec des systèmes réfrigérants ouverts, de l'eau douce provenant de différentes sources est utilisée puis évacuée dans les égouts.

7.14.3.2.3 Énergie électrique

Le fonctionnement des différentes opérations unitaires comme les ensembles réfrigérants, les ventilateurs, les éléments chauffants etc. nécessitent de l'énergie électrique.

7.14.3.2.4 Gaz naturel

Du gaz naturel peut également être utilisé pour réchauffer l'air utilisé pour le séchage du perborate de sodium tétrahydraté et monohydraté.

7.14.3.2.5 Consommation énergétique totale

La consommation énergétique totale pour la production du perborate de sodium tétrahydraté va jusqu'à 3,7 GJ/t et pour la production du perborate de sodium monohydraté, jusqu'à 9,4 GJ/t équivalent PBS4.

Il doit être noté, toutefois [85, EIPPCB, 2004-2005], que ces niveaux maximums de consommation énergétique sont liés à des émissions de bore très inférieures au niveau maximum d'émission de bore dans l'eau, pouvant aller jusqu'à 5 kg de B/t de perborate de sodium tétrahydraté produite, comme l'indique la section 7.14.3.3.2 ci-dessous.

Il existe une relation entre les émissions de bore dans l'eau et la consommation énergétique et, en conséquence, deux options alternatives sont possibles pour la production de PBS4 et de PBS1 :

- Option A (consommation énergétique élevée – faible émission de bore dans l'eau). Dans cette option, caractérisée par des émissions de bore inférieures à 0,35 kg de B/t de PBS4, l'usine peut fonctionner, pour la production de PBS4, avec une consommation énergétique totale inférieure à 3,7 GJ/t de PBS4, et pour la production de PBS1 avec une consommation énergétique totale inférieure à 9,4 GJ/t équivalent PBS4.
- Option B (consommation énergétique faible – forte émission de bore dans l'eau). Dans cette option, caractérisée par des émissions de bore inférieures à 5 kg de B/t de PBS4, l'usine peut fonctionner, pour la production de PBS4, avec une consommation énergétique totale inférieure à 1,5 GJ/t de PBS4 et pour la production de PBS1 avec une consommation énergétique totale inférieure à 4 GJ/t équivalent PBS4.

Ainsi, lorsqu'on part du minerai de bore, et en supposant des émissions de bore dans l'eau telles que dans les options analysées ci-dessus, la consommation énergétique totale de la production du perborate de sodium tétrahydraté peut être dans la plage < 1,5 - 3,7 GJ/t de PBS4 et lorsque la production de perborate de sodium monohydraté suit, dans la plage de < 4,0 - 9,4 GJ/t équivalent PBS4. La borne inférieure de ces plages est liée à des émissions de bore dans l'eau supérieures (< 5 kg de B/t de PBS4) et la borne supérieure est liée à des émissions de bore dans l'eau inférieures (< 0,35 kg de B/t de PBS4).

Par conséquent, il doit également être noté que dans les options extrêmes susmentionnées (émissions de bore dans l'eau soit < 5 kg de B/t de PBS4 soit < 0,35 kg de B/t de PBS4), la consommation énergétique permettant de convertir PBS4 en PBS1 est dans la plage < 2,5 - 5,7 GJ/t équivalent PBS4, ce qui translate la consommation énergétique dans la plage < 4,0 - 9,1 GJ/t de PBS1 produite.

Selon les conditions locales, un choix peut être fait entre ces deux options alternatives pour la production de PBS4 et de PBS1. Les options A et B sont des extrêmes et plusieurs fonctionnements intermédiaires sont possibles.

7.14.3.3 Émissions

7.14.3.3.1 Émissions de poussières

Les émissions de poussières surviennent principalement au cours du séchage des perborates de sodium tétrahydraté et monohydraté. L'air évacué des séchoirs est nettoyé au moyen de filtres à manches ou de tours de lavage humide. De cette manière, la teneur en poussières de l'air rejeté dans l'atmosphère est grandement réduite. De plus, des filtres ou des tours de lavage sont utilisés pour réduire la quantité de poussière durant le transport, l'emballage et le chargement.

Le niveau d'émission de poussière va jusqu'à 0,2 kg de poussière/t de perborate de sodium tétrahydraté (sur la base d'une conversion totale en perborate de sodium monohydraté) Toutefois, des émissions de poussières aussi faibles que 0,03 à 0,1 kg de poussière/t de perborate de sodium tétrahydraté ont été mentionnées [44, UBA – Allemagne, 2001], avec des valeurs pour 30 minutes de concentrations de poussières dans l'air de sortie de 5 à 20 mg/m^3 provenant du séchage et du refroidissement du perborate de sodium tétrahydraté et monohydraté.

Des émissions de poussières de perborate de sodium bien inférieures à 5 mg/Nm^3 ont été rapportées dans l'usine autrichienne, laquelle applique une combinaison de cyclones et d'une tour de lavage à la

production de PBS4, et une combinaison de cyclones et de filtres à manches à la production de PBS1 [85, EIPPCB, 2004-2005].

Toutefois, l'industrie du PBS considère qu'avec des techniques telles que des filtres à manche ou des tours de lavage humide, la valeur de l'émission de poussière pouvant être atteinte est inférieure à 20 mg/Nm^3 d'air [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.3.3.2 Émissions d'eau

Les sources des émissions d'eau sont l'excès de liqueur mère issue de l'étape de centrifugation et l'eau de nettoyage. La majeure partie de la liqueur mère est recyclée alors qu'une partie est neutralisée et rejetée dans les égouts. La liqueur mère contient de petites quantités de métaborate de sodium.

L'eau de refroidissement d'un système ouvert ou fermé est rejetée avec la liqueur mère neutralisée.

Les émissions de bore dans l'eau vont jusqu'à 5 kg de bore/t de perborate de sodium tétrahydraté produite, toutefois, des émissions de bore dans l'eau aussi faibles que 13 à 17 g/t de perborate de sodium tétrahydraté ont été rapportées dans l'usine de perborate de sodium de Rheinfelden en Allemagne [44, UBA – Allemagne, 2001]. Comme il a été dit précédemment, cette usine est fermée.

Il doit également être noté que conformément à l'ordonnance ministérielle autrichienne sur les composés de la chimie inorganique (s'appliquant également à l'usine de perborate de sodium d'Althofen en Autriche prise en exemple), la limite des émissions de bore dans l'eau est fixée à 0,35 kg de B/t de capacité installée calculée pour PBS4 [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4 Technologies à prendre en compte pour la détermination des meilleures technologies disponibles

Introduction : Technologies à prendre en compte pour la détermination des meilleures technologies disponibles – cf. section 7.1.4

L'utilisation de matières premières pures telles qu'elles sont spécifiées à la section 7.14.3.1 et les technologies décrites à la section 7.14.4.1 et utilisées dans les opérations unitaires de dissolution, de cristallisation, de centrifugation et de séchage, sont les principales technologies à prendre en compte dans la détermination des meilleures technologies disponibles pour la production du perborate de sodium. L'industrie a sélectionné et développé les techniques sur de nombreuses années, sur de nombreux sites ce qui a conduit à des procédés matures aux performances similaires. D'autres améliorations, en particulier en ce qui concerne l'environnement, se rapportent principalement à un réglage fin des procédés et ne devraient conduire qu'à des évolutions marginales des émissions [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

7.14.4.1 Matières premières pures utilisées pour la production du perborate de sodium

Description

Le type et la pureté de la matière première borée utilisée ont une influence majeure sur la performance environnementale de la production du perborate de sodium tétrahydraté (PBS4).

Aujourd'hui la matière première du bore est le borax pentahydraté. L'utilisation du borax pentahydraté a, par comparaison aux autres matières premières contenant du bore (comme les borates de calcium), l'avantage d'une bonne solubilité dans l'eau, évitant ainsi de grandes quantités de sous-produits, lesquels surviennent lors de la transformation des minerais de bore contenant du calcium.

L'évolution à l'échelle de toute l'industrie vers l'utilisation du borax pentahydraté comme source de bore a réduit la quantité de déchets solides provenant du minerai de bore à de très faibles niveaux et a également réduit l'utilisation d'énergie pour cette étape du procédé.

L'utilisation du borax pentahydraté, qui a une teneur élevée en B_2O_3 > 46 % et, par conséquent, une faible teneur en eau de cristallisation, aide à minimiser la production d'excès de liqueur mère

provenant du procédé de fabrication du perborate de sodium. Durant les dernières décennies, l'utilisation de matières premières de plus en plus pures contenant du bore à une teneur en matière active élevée a conduit à réduire plus fortement l'impact environnemental du procédé de production du perborate. Les autres matières premières, le peroxyde d'hydrogène et l'hydroxyde de sodium, sont d'un grade technique standard.

Avantages environnementaux
L'utilisation de matières premières pures, et en particulier de borax pentahydraté, dans la production du perborate de sodium aide à réduire la quantité de déchets solides issus du minerai de bore, ce qui minimise la quantité de liqueur mère et réduit la quantité d'énergie consommée par le procédé.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Aucune information détaillée soumise. La production du perborate de sodium est conduite selon le procédé humide dans lequel le borax pentahydraté, le peroxyde d'hydrogène et l'hydroxyde de sodium sont les principales matières premières utilisées – voir le tableau 7.83 et la figure 7.40.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant du perborate de sodium par le procédé humide (PBS4).

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Efficacité matière et énergie élevée du procédé, conduisant à une minimisation de l'impact de la production du perborate de sodium sur l'environnement et à la réduction du coût de fabrication.

Exemples d'usines
Usine de perborate de sodium d'Hönningen en Allemagne.
Usine de perborate de sodium d'Althofen en Autriche.

Références
[44, UBA - Allemagne, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.14.4.2 Fabrication du produit intermédiaire (solution de métaborate)

Description
La fabrication du produit intermédiaire, la solution de métaborate à partir du borax pentahydraté et d'hydroxyde de sodium a lieu dans la plage de température 60-95 °C, après quoi il est refroidi entre 30 et 60 °C. Cette opération unitaire peut être conduite en continu ou en discontinu.

Afin de fixer la température de la solution de métaborate, la chaleur peut soit être transférée directement au moyen de vapeur, soit indirectement en utilisant un fluide caloporteur. L'utilisation de la température la plus basse, soit environ 60 °C, épargne de l'énergie.

Avantages environnementaux
Des économies d'énergie, résultant indirectement en la protection de l'environnement.

Effets croisés
Il a été rapporté que l'influence de la température de réaction sur le temps de réaction requis pour la production du métaborate de sodium est très limitée.

Données opérationnelles

En préservant un faible niveau de température dans le procédé, on évite des pertes d'énergie excessive. Aucune donnée détaillée soumise – voir le tableau 7.83 et la figure 7.40.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant du perborate de sodium par le procédé humide.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Pertes énergétiques du procédé plus faibles.

Exemples d'usines
Usine de perborate de sodium d'Hönningen en Allemagne.
Usine de perborate de sodium d'Althofen en Autriche.

Références
[44, UBA - Allemagne, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4.3 Purification de la solution de métaborate/aspect déchet

Description
La solution de métaborate est habituellement purifiée avant l'étape de cristallisation, c.-à-d. par décantation ou par filtration des impuretés insolubles.

Les quantités de déchets issus de l'étape de séparation peuvent être préservées à un minimum si la matière première du bore utilisée a été sélectionnée dans les conditions mentionnées à la section 7.14.4.1.

Avantages environnementaux
L'utilisation de borax pentahydraté dans la production du perborate de sodium aide à réduire la quantité de déchets solides issus du minerai de bore – voir la section 7.14.4.1.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Aucune donnée détaillée soumise – voir le tableau 7.83 et la figure 7.40. La production de la solution de métaborate résulte en une meilleure performance des étapes de cristallisation et de centrifugation et en la réduction du volume de liqueur mère produite, et ceci, en retour, permet à l'ensemble du procédé d'être plus performant.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant du perborate de sodium par le procédé humide.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Efficacité matière et énergétique élevée du procédé, conduisant à la minimisation de l'impact de la production du perborate de sodium sur l'environnement.

Exemples d'usines
Usine de perborate de sodium d'Hönningen en Allemagne.
Usine de perborate de sodium d'Althofen en Autriche.

Références
[44, UBA - Allemagne, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

7.14.4.4 Cristallisation du perborate tétrahydraté

Description
La réaction du métaborate de sodium avec le peroxyde d'hydrogène, ainsi que la cristallisation du perborate tétrahydraté, sont exothermiques, c.-à-d. qu'il est nécessaire de fournir de l'énergie pour refroidir. En pratique, afin d'évacuer la chaleur de cristallisation, on utilise soit une réfrigération soit un système de vide.

Dans la première méthode, un système de réfrigération supplémentaire est nécessaire pour fournir du froid (par exemple un système de réfrigération à l'ammoniaque, ou un système de réfrigération par saumure).

Dans la seconde méthode, de l'eau est évacuée de la liqueur mère par évaporation, réduisant ainsi la quantité de liqueur mère produite en excès. Dans ce système, des éjecteurs à vapeur sont généralement utilisés en combinaison avec des condenseurs à eau, toutefois, on trouve également dans le secteur de l'industrie chimique des systèmes de vide dans lesquels on utilise uniquement des pompes à vide d'efficacité élevé.

Avantages environnementaux
Efficacité matière élevée du procédé PBS4 atteinte par réduction de l'excès de volume de liqueur mère circulant dans le procédé (par évaporation d'eau) et par réduction de la concentration en borate dans la liqueur mère (par une température plus basse dans le cas d'une cristallisation par refroidissement) – voir la figure 7.40, ce qui résulte indirectement en la protection de l'environnement.

Effets croisés
Aucune information soumise, en particulier en ce qui concerne les émissions possibles de gouttelettes/brouillard de PBS4 dans des condenseurs barométriques utilisés dans le système de vide, toutefois, lorsque des pompes à vide à anneau liquide fonctionnant avec de l'eau sont utilisées dans le système de vide, hormis de l'eau de procédé, aucune gouttelette de liqueur mère ne quitte les pompes.

Données opérationnelles
Voir le tableau 7.83 et la figure 7.40.

Lorsqu'un système de vide est utilisé à l'étape de cristallisation, il y a évaporation d'eau de la liqueur mère, ce qui provoque la réduction du volume de liqueur mère mis en recirculation dans l'unité, et ceci, en retour, permet d'atteindre une performance élevée de l'ensemble du procédé PBS4.

L'énergie nécessaire au fonctionnement du système de refroidissement a été estimée à 0,2 GJ/t de PBS4, et la consommation énergétique de la cristallisation sous vide à 0,05 GJ/t de PBS4. Ceci représente une petite partie de l'énergie totale nécessaire qui peut atteindre 3,7 GJ/t dans la production du perborate de sodium tétrahydraté et 9,4 GJ/t dans la production du perborate de sodium monohydraté. De plus, la cristallisation à une température inférieure conduit également à un produit dont la résistance à l'attrition est améliorée.

Applicabilité
À divers degrés, applicable aux usines produisant du perborate de sodium par le procédé humide, selon le système de refroidissement utilisé à l'étape de cristallisation (cristallisation de PBS4 par refroidissement/cristallisation de PBS4 par évaporation).

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Efficacité matière élevée de l'unité PBS4.

Exemples d'usines
Usine de perborate de sodium d'Hönningen en Allemagne.
Usine de perborate de sodium d'Althofen en Autriche.

Références

[44, UBA - Allemagne, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4.5 Séparation des cristaux de la liqueur mère

Description
Pour des raisons d'économie d'énergie, il est particulièrement avantageux d'atteindre une faible humidité de surface dans le gâteau humide de la centrifuge, lequel est obtenu après séparation de la liqueur mère. Une faible teneur en eau du gâteau humide réduit l'apport d'énergie pour l'étape finale de séchage. Afin d'atteindre ceci, des centrifuges discontinues ou des centrifuges continues multi étapes sont utilisées aujourd'hui pour la séparation du perborate tétrahydraté cristallisé. Selon la structure cristalline du produit et le type de centrifuge utilisé, il est possible d'atteindre des humidités résiduelles de 3 à 10 % dans le gâteau humide centrifugé.

Avantages environnementaux
Des économies d'énergie, en particulier dans l'unité de séchage venant ensuite, conduisant indirectement ou directement à la protection de l'environnement.

Effets croisés
Aucune information soumise, en particulier en ce qui concerne l'utilisation de l'une des options s'excluant mutuellement dans le système de cristallisation, pour la taille et la structure des cristaux de PBS4 obtenus.

Données opérationnelles
Aucune information détaillée soumise. Plus le taux d'humidité est faible dans le gâteau humide de PBS4, moins on devra utiliser d'énergie pour son séchage à l'étape suivante.

Applicabilité
À divers degrés, applicable aux usines produisant du perborate de sodium par le procédé humide, également selon le système de refroidissement utilisé à l'étape de cristallisation (cristallisation de PBS4 par refroidissement contre cristallisation de PBS4 par évaporation).

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Efficacité énergétique élevée de l'unité PBS4.

Exemples d'usines
Usine de perborate de sodium d'Hönningen en Allemagne.
Usine de perborate de sodium d'Althofen en Autriche.

Références
[44, UBA - Allemagne, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

7.14.4.6 Séchage du perborate de sodium et purification de l'air évacué

Description
Pour sécher les produits de perborate de sodium, c.-à-d. le perborate de sodium tétrahydraté (PBS4) et le perborate de sodium monohydraté (PBS1), on utilise à la fois des séchoirs rotatifs et à lit fluidisé. Pour sécher PBS1 en particulier, des séchoirs à lit fluidisé sont plus adaptés. Dans les deux cas, de grandes quantités d'air de séchage sont nécessaires, lesquelles, avant d'être rejetées dans l'environnement, doivent être dépoussiérées par lavage ou filtration. Les deux techniques permettent le complet retour des poussières séparées dans le procédé.

Avantages environnementaux
Un dépoussiérage complexe de l'air utilisé pour le séchage des produits de perborate de sodium (PBS4 et PBS1), a un impact positif direct sur l'environnement.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Le produit perborate de sodium monohydraté (PBS1) est préféré pour certaines applications ou une quantité moindre d'eau de cristallisation dans le produit est exigée. Le PBS1 est produit à partir du PBS4 comme matière première. L'opération unitaire principale du procédé de fabrication de PBS1 est l'étape de séchage/refroidissement du produit final. Pour une représentation des procédés de fabrication de PBS4 et de PBS1, voir les figure 7.40 et 7.41 respectivement.

L'air évacué des séchoirs est nettoyé au moyen de filtres à manches ou de tours de lavage humide. De plus, des filtres ou des tours de lavage sont utilisés pour réduire la quantité de poussière durant le transport, l'emballage et le chargement. La poussière de PBS4 ou PBS1 est recyclée dans le procédé. Si un système de tour de lavage humide est utilisé, la liqueur mère, utilisée comme phase de lavage, revient également dans le procédé. Le niveau d'émission de poussière va jusqu'à 0,2 kg de poussière/t de perborate de sodium tétrahydraté (sur la base d'une conversion totale en perborate de sodium monohydraté) Toutefois, des émissions de poussières aussi faibles que 0,03 à 0,1 kg de poussière/t de perborate de sodium tétrahydraté ont été mentionnées, avec des valeurs pour 30 minutes de concentrations de poussières dans l'air de sortie de 5 à 20 mg/m^3 provenant du séchage et du refroidissement du perborate de sodium tétrahydraté et monohydraté. Il a été rapporté que dans l'usine autrichienne, laquelle applique une combinaison de cyclones et d'une tour de lavage à la production de PBS4, et une combinaison de cyclones et de filtres à manches à la production de PBS1, des émissions de poussières de perborate de sodium bien inférieures à 5 mg/Nm^3 sont obtenues.

Toutefois, l'industrie du PBS considère qu'avec des techniques telles que des filtres à manche ou des tours de lavage humides, la valeur de l'émission de poussière pouvant être atteinte est inférieure à 20 mg/Nm^3 d'air.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant à la fois PBS4 et PBS1, et utilisant le séchoir soit rotatif soit à lit fluidisé.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
La protection de l'environnement et l'efficacité énergétique des opérations de séchage.

Exemples d'usines
Usine de perborate de sodium d'Hönningen en Allemagne.
Usine de perborate de sodium d'Althofen en Autriche.

Références
[44, UBA - Allemagne, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4.7 Équilibre en eau optimal dans le procédé/minimum d'eau usée

Description
Le procédé de fabrication du perborate est quasiment un procédé en circuit fermé, c.-à-d. qu'il génère peu d'eaux usées. La quantité d'eau introduite dans le procédé (avec les matières premières ou comme eau de nettoyage) n'est pas très supérieure à la quantité quittant le procédé avec le produit (sous forme d'eau de cristallisation) ou par évaporation. Sur la base des objectifs ci-dessus, il est avantageux d'ajouter les matières premières sous forme concentrée ou sous forme de solutions concentrées et de limiter autant que possible l'introduction d'eau dans le procédé.

De plus, comme cela est illustré à la section 7.14.3.2.5 ci-dessus, il existe une relation entre les émissions de bore dans l'eau et la consommation énergétique et, en conséquence, deux options alternatives sont possibles pour la production de PBS4 et de PBS1 : option A - consommation énergétique élevée et faible émission de bore dans l'eau et option B - consommation énergétique faible et forte émission de bore dans l'eau.

Selon les conditions locales, un choix peut être fait entre ces deux options alternatives pour la production de PBS4 et de PBS1.

Avantages environnementaux
Réduit sensiblement la quantité d'eaux usées générée par la production de PBS4 et dans le cas d'une consommation énergétique élevée, les émissions de bore dans l'eau peuvent également être sensiblement réduites.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie. Toutefois, la consommation d'une quantité d'énergie supérieure est associée à des émissions de SO_x, de NO_x et de poussières.

Données opérationnelles
Les sources des émissions d'eau sont l'excès de liqueur mère issue de l'étape de centrifugation et l'eau de nettoyage. L'utilisation d'une cristallisation sous vide, ou de tout autre moyen appliqué pour éliminer l'eau du procédé, réduit la quantité de liqueur mère en excès. La majeure partie de la liqueur mère est recyclée alors qu'une partie est neutralisée et rejetée dans les égouts. La liqueur mère contient de petites quantités de métaborate de sodium.

Les émissions de bore dans l'eau vont jusqu'à 5 kg de bore/t de perborate de sodium tétrahydraté produite, toutefois, des émissions de bore dans l'eau aussi faibles que 13 à 17 g/t de perborate de sodium tétrahydraté ont été rapportées. Il doit également être noté que conformément à l'ordonnance ministérielle autrichienne sur les composés de la chimie inorganique (s'appliquant également à l'usine de perborate de sodium d'Althofen en Autriche prise en exemple), la limite des émissions de bore dans l'eau est fixée à 0,35 kg de B/t de capacité installée, calculée pour PBS4.

Dans le cas d'une cristallisation par refroidissement, la quantité de liqueur mère en excès est supérieure à celle que l'on a dans le cas d'une cristallisation sous vide. Dans le cas de la cristallisation par refroidissement, la concentration en borate (représentée par B) dans la liqueur mère en excès est réduite lorsque la cristallisation est conduite à des températures inférieures de 5 à 10 °C, rendant ainsi possible la réduction des émissions de bore à moins de 5 kg/t de perborate de sodium tétrahydraté produite. En retour, comme cela est illustré à la section 7.14.3.2.5 ci-dessus, deux options alternatives sont disponibles pour la production de PBS4 et de PBS1 : consommation énergétique élevée et faible émission de bore dans l'eau et consommation énergétique faible et forte émission de bore dans l'eau.

Applicabilité
Cette technique est applicable aux usines de production de perborate de sodium.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Efficacité matière et énergétique élevée du procédé, conduisant à la minimisation de l'impact de la production du perborate de sodium sur l'environnement.

Exemples d'usines
Usine de perborate de sodium d'Hönningen en Allemagne.
Usine de perborate de sodium d'Althofen en Autriche.

Références
[44, UBA - Allemagne, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.5 Meilleures technologies disponibles pour la fabrication du perborate de sodium

Pour des informations générales sur la signification d'une section « Meilleures technologies disponibles » et de son contenu, voir la section 7.1.5.

Le perborate de sodium est actuellement produit dans l'UE par le procédé chimique humide dans lequel le minerai de bore réagit avec de l'hydroxyde de sodium pour donner du métaborate de sodium lequel réagit ensuite avec du peroxyde d'hydrogène pour donner du perborate de sodium tétrahydraté $NaBO_3 \cdot 4\ H_2O$ (PBS4). L'autre produit, d'importance moindre est le perborate de sodium monohydraté $NaBO_3 \cdot H_2O$ (PBS1) obtenu par séchage du perborate de sodium tétrahydraté (PBS4).

L'utilisation de matières premières pures et de technologies développées sur différents sites a conduit à des procédés matures aux performances similaires qui représentent les meilleures technologies disponibles pour la production du perborate de sodium.

Pour la production du perborate de sodium tétrahydraté, les meilleures technologies disponibles consistent à :

1. Réduire la quantité de déchets solides rejetés dans l'environnement en utilisant une matière première à forte teneur en bore, de préférence du borax pentahydraté à une teneur de 470 à 520 kg de borax pentahydraté (d'une teneur en B_2O_3 d'au moins 46 %) par tonne de perborate de sodium tétrahydraté (PBS4) produite (voir les sections 7.14.3.1 et 7.14.4.1).

2. Économiser l'énergie dans la préparation de la solution de la solution de métaborate de sodium en conduisant le procédé à la limite inférieure de la plage de température 60-95 °C (voir la section 7.14.4.2).

3. Minimiser les émissions de composés du bore dans l'eau à un niveau inférieur à 0,35 à 5 kg de B par tonne de perborate de sodium tétrahydraté (PBS4) produite, en purifiant la solution de métaborate de sodium, en réduisant la quantité de liqueur mère en excès et en optimisant l'équilibre de l'eau dans le procédé – voir les sections 7..14.3.2.5, 7.14.3.3.2, 7.14.4.3 et 7.14.4.7.

   Note :
   Des faibles émissions de bore dans l'eau (entre 13 et 17 g de B/tonne de PBS4) ont été rapportées – voir les sections 7..14.3.3.2 et 7.14.4.7. Toutefois, moins les émissions de bore dans l'eau sont importantes, plus la consommation énergétique totale du procédé est élevée – voir la section 7.14.3.2.5.

4. Réduire la concentration ou le volume de liqueur mère provenant de la cristallisation du perborate de sodium tétrahydraté (PBS4) en utilisant soit un système par refroidissement soit un système par évaporation sous vide pour améliorer l'efficacité matière et énergie de l'ensemble du procédé (voir les sections 7.14.3.3.2, 7.14.4.4 et 7.14.4.7).

5. Réduire l'humidité résiduelle dans le gâteau humide à 3 à 10 % en utilisant un système de centrifugation efficace adapté aux caractéristiques des cristaux de PBS4 pour économiser de l'énergie à l'étape suivante qui consiste à sécher PBS4 (voir les sections 7.14.2.2.1 et 7.14.4.5).

6. Maintenir la consommation énergétique totale du procédé dans la plage 1,5 - 3,7 GJ par tonne de perborate de sodium tétrahydraté (PBS4) produite en optimisant les paramètres procédé, en particulier dans les étapes humides et de séchage du PBS4 (voir la section 7.14.3.2.5, et les sections 7.14.4.1 à 7.14.4.7).

   Note :
   Moins la consommation énergétique du procédé est élevée, plus les émissions de bore dans l'eau sont importantes et vice versa – voir les sections 7.14.3.2.5 et 7.14.4.7.

7. Réduire les émissions de poussière dans l'air provenant du séchage et du refroidissement du perborate de sodium tétrahydraté (PBS4) à moins de 5 à 20 mg/Nm^3 dans l'air sortant en utilisant des filtres à manche ou des tours de lavage humide, selon ce qui convient le mieux. Les tours de lavage humide fonctionnent à la limite supérieure de cette plage (voir les sections 7.14.3.3.1 et 7.14.4.6).

Pour la production du perborate de sodium monohydraté, les meilleures technologies disponibles consistent à :

1. Maintenir la consommation énergétique totale du procédé dans la plage 4,0-9,4 GJ/t d'équivalent PBS4 par tonne de perborate de sodium monohydraté (PBS1) produite (pour un procédé partant du minerai de bore) ou dans la plage 2,5-5,7 GJ/t d'équivalent PBS4 par tonne de PBS1 produite (pour un procédé partant du PBS4), en optimisant les paramètres procédé, en particulier à l'étape de séchage en lit fluidisé du perborate de sodium monohydraté (PBS1) – voir les sections 7.14.3.2.5, 7.14.4.6 et 7.14.4.7.

   Note :
   La consommation énergétique permettant de convertir PBS4 en PBS1 est dans la plage 2,5 - 5,7 GJ/t d'équivalent PBS4, ce qui translate la consommation énergétique dans la plage 4,0-9,1 GJ/t de PBS1 produite.

2. Réduire les émissions de poussière dans l'air provenant des étapes de séchage et de refroidissement du perborate de sodium monohydraté (PBS1) à moins de 5 à 20 mg/Nm^3 d'air sortant en utilisant des filtres à manche ou des tours de lavage humide, selon ce qui convient le mieux. Les tours de lavage humide fonctionnent à la limite supérieure de la plage (voir les sections 7.14.3.3.1 et 7.14.4.6).

7.15 Percarbonate de sodium

7.15.1 Généralités

7.15.1.1 Introduction

Contrairement au perborate de sodium, qui est un vrai composé peroxo, le percarbonate de sodium n'est qu'un perhydrate ($Na_2CO_3 \cdot 1,5\ H_2O_2$). Il peut être fabriqué par un procédé « sec » en lit fluidisé et par un procédé « humide » conduit en solution dans lequel le produit final est séparé par refroidissement [48, W. Buchner et al, 1989].

Appelé percarbonate de sodium par analogie avec le perborate de sodium, le carbonate de sodium perhydraté [48, W. Buchner et al, 1989] trouve ses applications comme agent de blanchiment dans des détergents ménagers à sec, il entre ainsi en compétition avec le perborate de sodium [6, CEFIC, 2002].

Le percarbonate de sodium est obtenu par réaction de carbonate de sodium avec du peroxyde d'hydrogène :

$$Na_2CO_3 + 1,5\ H_2O_2 \rightarrow \quad Na_2CO_3 \cdot 1,5\ H_2O_2$$

Cette réaction est conduite en utilisant deux principaux types de procédé :

- Le procédé par cristallisation, où des solutions de carbonate de sodium et de peroxyde d'hydrogène réagissent à basse température provoquant la précipitation des cristaux de percarbonate de sodium, lesquels sont ensuite séparés de la liqueur mère, lavés et séchés. La liqueur mère peut être recyclée pour la dissolution et la purification du carbonate de sodium, donnant ainsi un procédé quasiment sans eaux usées.
- Le procédé par aspersion dans lequel les réactifs sont pulvérisés sur un lit de cristaux de percarbonate de sodium renouvelé. Une fluidisation à l'air chaud est un moyen de maintenir le lit solide en mouvement tout en évaporant l'eau. Le procédé est virtuellement conduit sans eaux usées.

Dans tous les cas, la stabilisation du percarbonate de sodium est nécessaire avant stockage et expédition.

Les émissions d'air proviennent du séchoir (étape de cristallisation) ou du granulateur par pulvérisation (étape de pulvérisation), ainsi que des pertes lors des manipulations. Le contaminant principal est la poussière de carbonate de sodium/percarbonate. De très petites émissions d'eau surviennent, en particulier avec le procédé par pulvérisation.

De très faibles quantités de déchets solides sont générées : les déchets incluent des hydroxydes métalliques (par exemple de fer), qui, dans le cas du procédé de granulation par pulvérisation, doivent être éliminés de la solution de carbonate de sodium afin d'améliorer la stabilité du percarbonate de sodium.

7.15.1.2 Historique de production

Le percarbonate de sodium a été décrit pour la première fois en 1899 mais n'a pas été produit industriellement avant 15 ans car le porteur d'oxygène activé corrélé mais plus stable, le perborate de sodium, était devenu l'agent de blanchiment de choix dans les nouveaux détergents en poudre « puissants » du début du vingtième siècle.

Toutefois, durant la première guerre mondiale, lorsque l'Allemagne a été coupée de ses approvisionnements en minerais de bore, la première production industrielle de percarbonate de sodium a été démarrée afin de remplacer le perborate de sodium. La même chose est arrivée durant la seconde guerre mondiale mais après cela, durant des années, le percarbonate de sodium est devenu un produit de niche utilisé principalement comme détachant dentaire et comme détachants pour les textiles.

Au début des années 1990, guidé par des considérations sur la performance et l'environnement, l'industrie a intensifié ses efforts pour améliorer la stabilité du percarbonate de sodium (en particulier au moyen de techniques d'enrobage) pour le rendre adapté à une utilisation dans des détergents et des détachants.

En 2004, une période de transition a débuté au cours de laquelle le percarbonate de sodium a continûment gagné des parts de marché au perborate de sodium. Des capacités de production substantielles ont été installées dans divers pays européens [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

7.15.1.3 Procédés de production

Deux procédés principaux sont utilisés pour produire le percarbonate de sodium, le procédé par « cristallisation » et le procédé par « granulation par pulvérisation », tous deux utilisant du carbonate de sodium et du peroxyde d'hydrogène comme matières premières [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]. Ceux-ci sont décrits plus en détaille à la section 7.15.2. Pour la plupart des applications, le percarbonate de sodium basique provenant de l'un ou de l'autre des procédés doit subir une seconde étape de production, le procédé d'« enrobage », pour atteindre la stabilité requise.

7.15.1.4 Utilisation par secteurs industriels

Le percarbonate de sodium est utilisé comme agent de blanchiment dans des poudres et des tablettes détergentes pour le linge et la vaisselle ainsi que dans des produits de nettoyage dentaire et des cosmétiques.

La répartition des utilisations en pourcentage pour l'année 2003 est donnée dans le tableau 7.84.

Utilisation	Pourcentage d'utilisation
Détergents pour le linge (poudres puissantes), renforçateurs de blanchiment, détachants	> 90
Détergents pour la vaisselle (poudres pour lave-vaisselle)	> 5
Agents de blanchiment (détachants dentaires, cosmétiques)	< 1

Tableau 7.84 : Utilisations du percarbonate de sodium pour l'année 2003 [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

7.15.1.5 Capacité de production

La capacité de production de l'Union Européenne (incluant les nouveaux états membres) était proche de 500 kt, pour l'année 2003.

En 2006, il y avait un site de production dans chacun des pays suivants : Autriche, Belgique, Allemagne, Pologne, Slovénie et Espagne. Les usines produisant du percarbonate de sodium les plus caractéristiques sont celles de Hönningen en Allemagne, de Treibach-Althofen en Autriche et de Bussi en Italie.

7.15.1.6 Aspects socio-économiques

Le percarbonate de sodium est considéré comme un agent de blanchiment particulièrement favorable pour l'environnement pour les détergents en poudre puissants et les produits vaisselle à usage domestique.

7.15.2 Procédés industriels utilisés

7.15.2.1 Chimie du procédé

Le percarbonate de sodium est produit par réaction de carbonate de sodium avec du peroxyde d'hydrogène pour former le produit d'addition carbonate de sodium perhydraté selon l'équation suivante :

$$2\ Na_2CO_3 + 3\ H_2O_2 \rightarrow 2\ Na_2CO_3 \cdot 3\ H_2O_2$$

Selon l'application, le percarbonate de sodium peut, de manière facultative, être enrobé avec des agents auxiliaires afin d'en améliorer sa stabilité.

7.15.2.2 Procédés de production

Cette section décrit les deux technologies principales pour la production du percarbonate de sodium : le procédé par cristallisation et le procédé par granulation par pulvérisation sont décrits comme des procédés typiques de l'état de l'art [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

Bien que les procédés soient comparables du point de vue de l'environnement, ils sont fondamentalement différents du point de vue des technologies employées pour produire le percarbonate de sodium de base. Pour cette raison, les procédés de production utilisés pour l'une ou l'autre des voies sont décrits séparément

Le procédé par enrobage du percarbonate de sodium ne dépend pas de la manière dont le percarbonate de sodium de base est produit et a, par conséquent, été décrit dans une section séparée.

7.15.2.2.1 Le procédé de cristallisation

Ce procédé est la voie chimique humide classique où une solution de carbonate de sodium est mise à réagir avec du peroxyde d'hydrogène pour former des cristaux de carbonate de sodium perhydraté lesquels sont séparés de la liqueur mère par centrifugation [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

Le procédé de production type du percarbonate de sodium par le procédé par cristallisation est représenté sur le schéma de procédé de la figure 7.42.

Na_2CO_3	Na_2CO_3
NaCl	NaCl
Solution preparation	Préparation de la solution
solid residues	Résidus solides
Crystallization	Cristallisation
H_2O_2 solution	Solution de H_2O_2
Recycled mother liquor	Liqueur mère recyclée
Wash Water	Eau de lavage
Centrifugation	Centrifugation
Acid	Acide
Waste water treatment	Traitement des eaux usées
Treated waste water	Eaux usées traitées
Air	Air
Drying/cooling	Séchage/refroidissement
Filter/scrubber	Filtration/lavage
Off-gas	Rejet gazeux
Recycled to process	Recyclé dans le procédé
Uncoated product	Produit non enrobé
Auxiliary agent	Agent auxiliaire
Coating/Cooling	Enrobage/Refroidissement
Recycled back into process	Recyclé dans le procédé
Storage/packaging and loading	Stockage/emballage et chargement

Figure 7.42 : Production du percarbonate de sodium par le procédé par cristallisation [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

La première étape de ce procédé est la préparation de la solution dans laquelle le carbonate de sodium et un sel (du chlorure de sodium ou un autre sel du sodium) sont ajoutés à la liqueur mère recyclée provenant de l'étape d'isolation des cristaux. Cette opération unitaire peut être conduite en continu ou en discontinu. La solution de carbonate/sel peut contenir une faible quantité d'insolubles lesquels, dans certains cas, sont partiellement éliminés par décantation ou filtration. Dans certains cas, des adjuvants de floculation peuvent être employés afin d'améliorer la séparation des insolubles. Du fait de la qualité élevée du carbonate de sodium actuellement employé, le volume des résidus de filtration est très faible.

Cette solution est alimentée dans le cristallisoir, dans lequel le carbonate de sodium réagit avec la solution de peroxyde d'hydrogène pour former des cristaux de percarbonate de sodium (voir l'équation de la réaction). La concentration en peroxyde d'hydrogène est typiquement comprise entre 40 et 70 %. Le cristallisoir doit être refroidi pour évacuer la chaleur de la réaction et afin de réduire la solubilité du percarbonate de sodium.

En plus des principales matières premières, on trouve plusieurs substances auxiliaires pouvant être ajoutées dans le procédé pour leurs diverses propriétés telles que la stabilisation du percarbonate de sodium produit. Aucune n'est supposée avoir un impact environnemental important.

Les cristaux de percarbonate de sodium sont séparés de la liqueur mère dans des centrifugeuses. La liqueur mère est collectée dans des réservoirs de stockage puis recyclée dans le procédé. L'excès de liqueur mère peut être utilisé pour évacuer du procédé les faibles quantités de contaminants présents dans les matières premières. Après traitement, l'excès de liqueur mère est rejetée aux égouts. L'étape de centrifugation peut inclure une étape de lavage afin d'améliorer le comportement à la centrifugation des cristaux de percarbonate de sodium.

Les cristaux de percarbonate de sodium ont une teneur en humidité résiduelle d'environ 5 à 15 %. Cette humidité est éliminée dans l'unité de séchage. Les séchoirs utilisés sont généralement de type à lit fluidisé. L'air de séchage peut être chauffé à la vapeur, électriquement ou par du gaz.

Avant d'être rejetés dans l'atmosphère, les effluents gazeux provenant du séchoir sont conduits dans une tour de lavage humide ou un filtre à manche. La tour de lavage humide fonctionne avec la liqueur mère, laquelle est recyclée dans le procédé. Les fines collectées dans le filtre à manche sont également recyclées dans le procédé.

Si nécessaire, le percarbonate de sodium sec est refroidi. Les effluents gazeux issus du refroidisseur sont nettoyés dans une tour de lavage ou un filtre à manche, le percarbonate de sodium est tamisé afin d'éliminer les particules fines ou trop grosses avant d'être stocké.

7.15.2.2.2 Procédé de granulation par pulvérisation

Dans ce procédé, des germes cristallins de carbonate de sodium sont apportés dans un lit fluidisé chaud dans lequel du peroxyde d'hydrogène et une solution de carbonate de sodium sont pulvérisés. Par évaporation continue de l'eau et réaction des composants, les germes croissent jusqu'à atteindre la taille requise, ils sont alors évacués du procédé [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

La production de percarbonate de sodium par le procédé de granulation par pulvérisation est un procédé mono étape conformément à l'équation de réaction ci-dessus. Dans un réacteur à lit fluidisé, une solution de carbonate de sodium est pulvérisée avec une solution de H_2O_2 sur des germes cristallins, formant ainsi des granulés de percarbonate de sodium. Dans une étape de procédé postérieure facultative, les granulés de percarbonate peuvent être enrobés par des matériaux auxiliaires spéciaux.

Le procédé de production par granulation par pulvérisation type est représenté sur le schéma de procédé de la figure 7.43.

Na_2CO_3	Na_2CO_3
H_2O	H_2O
Solution preparation	Préparation de la solution
Solid residues	Résidus solides
Granulation	Granulation
H_2O_2 solution	Solution de H_2O_2
Air	Air
Scrubber/filter	Lavage/filtration
Off-gas	Rejet gazeux
Recycled to process	Recyclé dans le procédé
Uncoated product	Produit non enrobé
Coating	Enrobage
Filter/scrubber	Filtration/lavage
Drying/cooling	Séchage/refroidissement
Auxiliary agent	Agent auxiliaire
Drying/Cooling	Séchage/Refroidissement
Recycled back into process	Recyclé dans le procédé
Storage/packaging and loading	Stockage/emballage et chargement

Figure 7.43 : Production du percarbonate de sodium par le procédé par granulation par pulvérisation [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

Le carbonate de sodium est alimenté depuis le silo de stockage dans le récipient de préparation de la solution de carbonate de sodium. En ajoutant de l'eau, le carbonate de sodium est dissous avec le matériau récupéré à l'étape de lavage ou de filtration. Cette opération unitaire peut être conduite en continu ou en discontinu.

La solution de carbonate de sodium peut contenir une faible quantité d'insolubles lesquels, dans certains cas, sont partiellement éliminés par décantation ou filtration. Dans certains cas, des adjuvants de floculation peuvent être employés afin d'améliorer la séparation des insolubles. Du fait de la qualité élevée de la matière première, le volume des résidus de filtration est très faible.

La préparation de la solution de carbonate de sodium est un processus exothermique. Du fait de l'élévation de température, il n'est pas nécessaire de chauffer cette solution en prévision de l'étape suivante.

Dans un granulateur à lit fluidisé, la solution de carbonate de sodium et la solution de H_2O_2 sont pulvérisées simultanément sur des germes cristallins de percarbonate qui croissent en granules de la taille souhaitée. L'eau provenant des solutions de matière première est éliminée par de l'air chaud. L'air de séchage peut être chauffé à la vapeur, électriquement ou par du gaz.

En plus des principales matières premières, on trouve plusieurs substances auxiliaires pouvant être ajoutées dans le procédé pour leurs diverses propriétés telles que la stabilisation du percarbonate de sodium produit. Aucune n'est supposée avoir un impact environnemental important.

Avant d'être rejetés dans l'atmosphère, les effluents gazeux provenant du granulateur à lit fluidisé sont conduits dans une tour de lavage humide ou un filtre à manche. La tour de lavage humide fonctionne avec de l'eau, formant la solution de lavage, qui est recyclée dans la préparation de la solution de carbonate de sodium. Les fines collectées dans le filtre à manche sont également recyclées dans le procédé.

Si nécessaire, le percarbonate de sodium sec est refroidi. Les effluents gazeux provenant du refroidisseur sont nettoyés dans une tour de lavage ou un filtre à manche, les granules de percarbonate de sodium sont tamisés afin d'éliminer les particules fines ou trop grosses lesquelles sont recyclées dans le procédé.

7.15.2.2.3 Procédé d'enrobage

Ici, les cristaux ou granules sont arrosés avec une solution aqueuse des agents auxiliaires et séchés dans un séchoir à lit fluidisé. Avec l'évaporation continue de l'eau, une couche se forme jusqu'à une certaine épaisseur puis les particules sont séchées pour former le produit enrobé final.

La stabilité au stockage du percarbonate de sodium est généralement améliorée par addition de stabilisants aux étapes de cristallisation et de granulation par pulvérisation. Une forme supplémentaire de stabilisation consiste à enrober les granules de percarbonate de sodium avec différents agents auxiliaires (voir le schéma de procédé sur la figure 7.42 et la figure 7.43).

Normalement, l'étape d'enrobage à lieu dans un enrobeur à lit fluidisé. L'air de séchage peut être chauffé à la vapeur, électriquement ou par du gaz.

Avant d'être rejetés dans l'atmosphère, les effluents gazeux provenant du séchoir sont conduits dans une tour de lavage humide ou un filtre à manche. La tour de lavage humide fonctionne avec la liqueur mère, laquelle est recyclée dans le procédé. Les fines collectées dans le filtre à manche sont également recyclées dans le procédé.

Si nécessaire, le percarbonate de sodium enrobé sec est refroidi. Les effluents gazeux provenant du refroidisseur sont nettoyés dans une tour de lavage ou un filtre à manche, le percarbonate de sodium enrobé est tamisé afin d'éliminer les particules fines ou trop grosses avant d'être stocké.

7.15.3 Niveaux de consommation et d'émission actuels

7.15.3.1 Matières premières

La liste suivante donne les principales matières premières utilisées pour la production de percarbonate de sodium :

- carbonate de sodium
- peroxyde d'hydrogène
- sel de sodium (par exemple du chlorure de sodium, du sulfate de sodium)

Le carbonate de sodium peut être du carbonate de sodium naturel ou produit par le procédé Solvay.

Le peroxyde d'hydrogène est produit selon le procédé à l'anthraquinone.

Le tableau 7.85 montre les consommations des principales matières premières par tonne de percarbonate de sodium. Celles-ci sont comparables pour les deux procédés, mis à par la consommation de sel, lequel n'est utilisé que dans le procédé par cristallisation.

Principales matières premières du percarbonate de sodium	Unités	Consommation min/max
Carbonate de sodium	kg/t de produit final percarbonate de sodium	573/720
Peroxyde d'hydrogène	kg 100 %/t de produit final percarbonate de sodium	310/485
Sel	kg/t de produit final percarbonate de sodium	29/150

Tableau 7.85 : Consommation des principales matières premières pour la production du percarbonate de sodium [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

7.15.3.2 Utilités

7.15.3.2.1 Vecteurs thermiques (vapeur et gaz naturel)

Dans le procédé de production du percarbonate de sodium, la vapeur et/ou le gaz naturel sont d'importants vecteurs pour le transfert d'énergie. De l'énergie thermique est utilisée pour chauffer la liqueur mère, pour évaporer des réactifs des cristallisoirs et pour chauffer l'air utilisé dans le procédé

de granulation par pulvérisation. Elle est également utilisée pour le séchage du percarbonate de sodium et dans le procédé d'enrobage.

7.15.3.2.2 Système réfrigérant

Certaines étapes de la production du percarbonate de sodium nécessitent un refroidissement. Un refroidissement est principalement nécessaire à l'étape de cristallisation (pour évacuer la chaleur de la réaction). L'eau est normalement utilisée comme fluide réfrigérant. Dans un système en circuit fermé d'autres fluides caloporteurs peuvent être employés, comme un mélange de glycol et d'eau ou une saumure. Le système réfrigérant fermé nécessite l'utilisation soit de tours réfrigérantes, soit d'équipements réfrigérants. Les systèmes de refroidissement ouverts utilisent de l'eau douce provenant de diverses sources.

7.15.3.2.3 Énergie électrique

Le fonctionnement des appareils des différentes opérations unitaires comme les ensembles réfrigérants, les ventilateurs, les éléments chauffants etc. nécessite de l'énergie électrique.

7.15.3.2.4 Consommation énergétique totale

La consommation énergétique totale de la production du percarbonate de sodium se situe entre 2 GJ/t et 12,6 GJ/t de produit final percarbonate de sodium pour la voie par cristallisation, et jusqu'à 12,6 GJ/t de produit final percarbonate de sodium pour la voie par granulation par pulvérisation.

Dans la production du percarbonate de sodium par la voie par cristallisation, la consommation énergétique est liée à l'émission de sels de sodium rejetés avec l'excès de liqueur mère dans l'eau et, par conséquent, peut varier sur une large plage, entre 2 GJ/t et 12,6 GJ/t de produit final percarbonate de sodium [85, EIPPCB, 2004-2005].

Dans cette voie, dans le cas d'une faible consommation énergétique dans la plage 2-4 GJ/t de produit PCS, l'émission de sels de sodium est inférieure à 80 kg de Na/t de PCS produite, alors que dans le cas d'une consommation énergétique allant jusqu'à 12,6 GJ/t de PCS produite, l'émission de sels de sodium peut être réduite à moins de 10 kg de Na/t de PCS produite [85, EIPPCB, 2004-2005].

En retour, dans la production du percarbonate de sodium par la voie par granulation par pulvérisation (un procédé fonctionnant pour ainsi dire sans eau), avec une consommation énergétique pouvant atteindre 12,6 GJ/t de PCS produite, l'émission de sels de sodium peut être maintenue à un niveau inférieur à 10 kg/t de PCS produite [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.3.3 Émissions

7.15.3.3.1 Émissions de poussières

Les émissions de poussière surviennent principalement dans les unités de granulation par pulvérisation, de séchage et d'enrobage du percarbonate de sodium. L'air évacué des séchoirs est nettoyé au moyen de filtres à manches ou de tours de lavage humide. De cette manière, la teneur en poussières de l'air rejeté dans l'atmosphère est grandement réduite. De plus, des filtres ou des tours de lavage sont utilisés pour réduire la quantité de poussière durant le transport, l'emballage et le chargement. Le niveau d'émission de poussière va jusqu'à 0,62 kg de poussière/t de produit final percarbonate de sodium [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

Il a été rapporté que dans l'usine autrichienne, lorsque des filtres à manche sont utilisés, on atteint des émissions de percarbonate de sodium bien inférieures à 5 mg/Nm^3. En retour, le sous-groupe PCS du CEFIC considère qu'avec des techniques telles que des filtres à manche ou des tours de lavage humides, la valeur de l'émission de poussière pouvant être atteinte est inférieure à 20 mg/Nm^3 d'air [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.3.3.2 Émissions d'eau

Les sources des émissions d'eau sont l'excès de liqueur mère issue de l'étape de centrifugation et l'eau de nettoyage. La majeure partie de la liqueur mère est recyclée alors qu'une petite fraction est traitée et évacuée. La liqueur mère contient des sels de sodium. L'eau de refroidissement d'un système ouvert peut également être rejetée avec la liqueur mère traitée. L'émission des sels de sodium dans l'eau peut atteindre 80 kg de sodium/t de produit final percarbonate de sodium et dépend du choix procédé et de la quantité d'eau ajoutée et évaporée dans le procédé [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

Dans la production du percarbonate de sodium par la voie par cristallisation, l'émission de sels de sodium dans l'eau varie dans la plage < 10-80 kg de Na/t de percarbonate de sodium produite et dépend de la quantité de liqueur mère dirigée vers l'unité de traitement des eaux usées, puis évacuée [85, EIPPCB, 2004-2005]. Moins on rejette de liqueur mère excédentaire dans l'eau, moins on émet de sels de sodium dans l'eau, mais dans le même temps, plus l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau de la liqueur mère est importante – voir la section 7.15.3.2.4 ci-dessus.

Dans la production du percarbonate de sodium par la voie par granulation par pulvérisation, l'émission de sels de sodium dans l'eau est inférieure à 10 kg de Na/t de percarbonate de sodium produite [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.4 Technologies à prendre en compte pour la détermination des meilleures technologies disponibles

Introduction : Technologies à prendre en compte pour la détermination des meilleures technologies disponibles – cf. section 7.1.4

L'utilisation de matières premières pures telles que spécifiées à la section 7.15.3.1, ainsi que les étapes de procédé décrites à la section 7.15.2, pour la dissolution, la cristallisation, la centrifugation, la granulation, le séchage et le refroidissement respectivement, ont été prises en compte dans l'analyse des technologies à considérer pour la détermination des meilleures technologies disponibles pour la production du percarbonate de sodium [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]. L'industrie a sélectionné et développé les techniques employées sur de nombreuses années et sur plusieurs sites, ce qui a conduit à l'application de procédés matures à l'échelle industrielle. En 2004, plus de 90 % des équipements installés avaient moins de 10 ans ce qui signifie que les procédés reflètent des pratiques environnementales actuelles [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]. D'autres améliorations, en particulier en ce qui concerne l'environnement, se rapportent principalement à un réglage fin des procédés actuels et ne devraient conduire qu'à des évolutions marginales des émissions.

7.15.4.1 Matières premières utilisées pour la production du percarbonate de sodium

<u>Description</u>
La pureté du grade technique du carbonate de sodium s'est améliorée au cours des quelques dernières décennies pour conduire à de très faibles émissions de résidus solides issus de l'étape de préparation de la solution. Toutefois, le carbonate de sodium contient de très faibles quantités d'insolubles, et la solution de carbonate de sodium peut encore être purifiée afin d'améliorer la stabilité du percarbonate de sodium produit. Une étape de purification peut faire usage de petites quantités d'additifs permettant de former des précipités pouvant être éliminés par décantation ou par filtration avec les insolubles présents dans le carbonate de sodium. Les quantités de déchets issus de l'étape de séparation sont conservées à un minimum du fait que le carbonate de sodium est de grande pureté.

Pour le peroxyde d'hydrogène, l'aspect le plus important est sa concentration qui peut typiquement varier entre 40 et 70 %. Plus la concentration en H_2O_2 est élevée, moins on ajoute d'eau au procédé, ce qui provoque une réduction de l'excès de liqueur mère et également une perte réduite de sels de sodium avec la liqueur mère.

Avantages environnementaux
L'utilisation de matières premières pures pour la production du percarbonate de sodium, en particulier d'une solution de carbonate de sodium purifiée et de H_2O_2 concentré aide à minimiser la quantité de liqueur mère et à réduire la quantité d'énergie utilisée par le procédé. L'utilisation de matières premières pures réduit également la quantité de résidus solides.

Effets croisés
La production d'une concentration élevée de peroxyde d'hydrogène nécessite plus d'énergie. Les insolubles, introduits avec les matières premières, sont éliminés du procédé sous forme de résidus solides.

Données opérationnelles
La production du percarbonate de sodium est conduite selon les procédés par cristallisation et granulation par pulvérisation dans lesquels le carbonate de sodium et le peroxyde d'hydrogène sont les principales matières premières utilisées – voir le tableau 7.85, et les figures 7.42 et 7.43. Les insolubles contenus dans la solution de carbonate de sodium, dans le chlorure de sodium et dans la liqueur mère recyclée sont éliminés du procédé par décantation/filtration sous forme de résidus solides. La concentration du peroxyde d'hydrogène entrant est typiquement comprise entre 40 et 70 %.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant du percarbonate de sodium par les voies procédés de cristallisation et de granulation par pulvérisation.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Efficacité matière et énergétique élevée du procédé, conduisant à la minimisation de l'impact de la production du percarbonate de sodium sur l'environnement. Stabilité du produit améliorée.

Exemples d'usines
Usine de percarbonate de sodium d'Hönningen en Allemagne.
Usine de percarbonate de sodium de Bussi en Italie.
Usine de percarbonate de sodium d'Althofen en Autriche.

Références
[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

7.15.4.2 Consommation énergétique pour la production du percarbonate de sodium

Description
Dans le procédé par cristallisation, le cristallisoir est refroidi pour évacuer la chaleur de la réaction et pour abaisser la température afin de réduire la solubilité du percarbonate de sodium. Les cristaux sont ensuite séparés dans une centrifugeuse et il est préférable d'atteindre une faible humidité de surface dans le gâteau humide issu de la centrifugation. Une faible teneur en eau du gâteau humide réduit l'apport d'énergie à l'étape de séchage du percarbonate de sodium.

Il doit être remarqué, toutefois, que dans la voie par cristallisation, pour une consommation énergétique faible dans la plage 2 – 4 GJ/t de PCS produite, l'émission de sels de sodium est à un niveau pouvant atteindre 80 kg de Na/t de PCS produite. Afin d'atteindre un niveau d'émission de sels de sodium dans l'eau < 10 kg de Na/t de PCS produite, une consommation énergétique très supérieure pouvant atteindre 12,6 GJ/t de PCS produite est nécessaire.

Dans le procédé par granulation par pulvérisation, l'eau issue à la fois des solutions de carbonate de sodium et de peroxyde d'hydrogène doit être évaporée dans le granulateur, ce qui induit une utilisation d'énergie supérieure pour les étapes de granulation et de séchage. La consommation énergétique totale par cette voie peut atteindre 12,6 GJ/t de PCS produite.

Avantages environnementaux
La voie par cristallisation est typiquement caractérisée par une demande énergétique moindre et par conséquent, par un impact moindre des produits de combustion directs ou indirects sur l'environnement. En retour, le procédé par granulation par pulvérisation, caractérisé par une utilisation d'énergie très supérieure, est un procédé ne générant quasiment pas d'eaux usées.

Effets croisés
Dans la voie par cristallisation, dans laquelle une étape de centrifugation intervient, une unité de traitement des eaux usées est nécessaire, ainsi il existe une relation entre la consommation énergétique et les émissions de sels de sodium dans l'eau (moins la consommation énergétique est importante, plus forte est l'émission de sels de sodium dans l'eau, et vice versa) – voir les sections 7.15.3.2.4 et 7.15.3.3.2.

Dans le procédé par granulation par pulvérisation, selon le vecteur de chaleur utilisé, (vapeur ou gaz naturel), il existe un impact indirect ou direct des produits de combustion sur l'environnement.

Données opérationnelles
La production du percarbonate de sodium est conduite selon les procédés par cristallisation et par granulation par pulvérisation – voir les figures 7.42 et 7.43. Selon le procédé utilisé, la consommation énergétique totale pour la production du percarbonate de sodium se situe entre 2 GJ/t et 12,6 GJ/t de percarbonate de sodium final produite (cristallisation) ou jusqu'à 12,6 GJ (granulation par pulvérisation) – voir les sections 7.15.3.2.4 et 7.15.3.3.2 ci-dessus.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Efficacité énergétique élevée du procédé, permettant de minimiser l'impact de la production du percarbonate de sodium sur l'environnement.

Exemples d'usines
Usine de percarbonate de sodium d'Hönningen en Allemagne.
Usine de percarbonate de sodium de Bussi en Italie.
Usine de percarbonate de sodium d'Althofen en Autriche.

Références
[57, CEFIC,-PEROXYGENES, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.4.3 Purification de l'air évacué

Description
L'air de séchage nécessaire doit être lavé ou filtré afin d'éliminer les particules de poussière, avant rejet dans l'environnement. Les deux techniques permettent le retour des poussières séparées dans le procédé.

Avantages environnementaux
Le dépoussiérage de l'air utilisé pour le séchage du percarbonate de sodium produit a un impact positif direct sur l'environnement, puisque l'air sortant est nettoyé et que la poussière est recyclée dans le procédé.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
L'air évacué des séchoirs est nettoyé au moyen de filtres à manches ou de tours de lavage humide. De plus, des filtres ou des tours de lavage sont utilisés pour réduire la quantité de poussière durant le transport, l'emballage et le chargement. La poussière est recyclée dans le procédé. Le niveau d'émission de poussière va jusqu'à 0,62 kg de poussière/t de percarbonate de sodium final produite. Il

a été rapporté que dans l'usine autrichienne, lorsque des filtres à manche sont utilisés, on atteint des émissions de percarbonate de sodium bien inférieures à 5 mg/Nm^3.

En retour, le sous-groupe PCS du CEFIC considère qu'avec des techniques telles que des filtres à manche ou des tours de lavage humides, la valeur de l'émission de poussière pouvant être atteinte est inférieure à 20 mg/Nm^3 d'air.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant du percarbonate de sodium et utilisant des séchoirs à lit fluidisé.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemples d'usines
Usine de percarbonate de sodium d'Hönningen en Allemagne.
Usine de percarbonate de sodium de Bussi en Italie.
Usine de percarbonate de sodium d'Althofen en Autriche.

Références
[57, CEFIC,-PEROXYGENES, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.4.4 Minimisation du rejet d'eaux usées provenant du procédé

Description
Dans le procédé par cristallisation, la quantité de liqueur mère en excès provenant de l'étape de centrifugation dépend, entre autre, de la concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène et de la quantité d'eau de lavage utilisée.

La quantité de liqueur mère en excès et l'émission de sels de sodium liée peuvent être réduites par réduction de la quantité d'eau introduite dans le procédé ou par augmentation de la quantité d'eau éliminée du procédé.

Certaines possibilités sont les suivantes : utilisation d'une solution de peroxyde d'hydrogène concentrée, réduction de la quantité d'eau de lavage utilisée pour l'étape de centrifugation et évaporation d'eau de l'excès de liqueur mère. Toutes ces méthodes, toutefois, conduiront à une consommation énergétique supérieure puisque une quantité d'eau supérieure doit être évaporée – voir les sections 7.15.3.2.4 et 7.15.3.3.2 ci-dessus.

Le procédé par granulation par pulvérisation génère un faible flux d'eau usée, car l'excès de liqueur mère est négligeable et l'eau n'est générée que par le lavage et le nettoyage.

Avantages environnementaux
L'obtention de l'optimum de l'équilibre conduit à une quantité réduite d'eau usée générée par la production du percarbonate de sodium.

Effets croisés
Comme la liqueur mère peut contenir des quantités relativement importantes de sels de sodium, le rejet de l'eau usée traitée pourrait avoir un certain impact environnemental selon la situation géographique de l'usine de percarbonate de sodium.

Toutefois, plus la quantité de liqueur mère en excès rejetée par l'usine est faible, plus la consommation énergétique est importante – voir les sections 7.15.3.2.4 et 7.15.3.3.2.

Données opérationnelles

Il est avantageux de réduire la quantité d'eau ajoutée au procédé, puisque ceci réduit la quantité de liqueur mère en excès ou la quantité d'eau devant être évaporée. L'émission des sels de sodium dans l'eau varie dans la plage < 10 - 80 kg de sodium/t de percarbonate de sodium final produite et dépend du choix du procédé et de la quantité d'eau ajoutée et évaporée dans le procédé.

Applicabilité
Cette technique est applicable aux usines produisant du percarbonate de sodium, en particulier aux usines employant le procédé par cristallisation.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
La protection de l'environnement.

Exemples d'usines
Usine de percarbonate de sodium d'Hönningen en Allemagne.
Usine de percarbonate de sodium de Bussi en Italie.
Usine de percarbonate de sodium d'Althofen en Autriche.

Références
[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

7.15.5 Meilleures technologies disponibles pour la fabrication du percarbonate de sodium

Pour des informations générales sur la signification d'une section « Meilleures technologies disponibles » et de son contenu, voir la section 7.1.5.

Le percarbonate de sodium ($Na_2CO_3 \cdot 1,5\ H_2O_2$), obtenu par réaction d'une solution de carbonate de sodium avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 40 - 70 %, est actuellement fabriqué en UE par le procédé par cristallisation humide et par le procédé en lit fluidisé sec.

Plus de 90 % des installations ont moins de 10 ans et appliquent des pratiques environnementales actuelles.

Dans les deux voies procédé, le percarbonate de sodium brut produit est enrobé afin d'en améliorer la stabilité. Par conséquent, pour chacune des voies procédé, les meilleures technologies disponibles sont indiquées séparément, comme suit.

Pour la production du percarbonate de sodium par la voie par cristallisation, les meilleures technologies disponibles consistent à :

1. Réduire les émissions de sels de sodium dans l'eau à < 10 - 80 kg de Na par tonne de percarbonate de sodium produite en purifiant la solution de carbonate de sodium, en utilisant une solution de peroxyde d'hydrogène aussi concentrée que possible (40 - 70 %) et en ajoutant des quantités faibles d'eau de lavage, ce qui permet de réduire le volume de la liqueur mère à la fois recyclée et en excès dans le procédé et les rejets dans l'eau (voir les sections 7.15.2.2.1, 7.15 3.1, 7.15.3.2.4, 7.15.3.3.2, 7.15.4.1 et 7.15.4.4).

   Note :
   Les émissions de sels de sodium dans l'eau dépendent de la consommation énergétique du procédé, moins on rejette de sels de sodium dans l'eau, plus on consomme d'énergie.

2. Minimiser la consommation énergétique du procédé dans une plage opérationnelle allant de 2 à 12,6 GJ/t de percarbonate de sodium final produite, en réduisant les volumes de liqueur mère à la fois recyclée et en excès dans le procédé et en optimisant les opérations de cristallisation par refroidissement, centrifugation (jusqu'à un taux d'humidité de 5 à 15 %) et séchage en lit fluidisé (voir les sections 7.15.2.2.1, 7.15.3.2.4, 7.15.3.3.2 et 7.15.4.2).

3. Réduire les émissions de poussière dans l'air à moins de 5 à 20 mg/Nm^3 dans l'air sortant en utilisant des filtres à manche ou des tours de lavage humide, selon ce qui convient le mieux. Les tours de lavage humide fonctionnent à la limite inférieure de la plage (voir les sections 7.15.3.3.1 et 7.15.4.3).

Pour la production du percarbonate de sodium par la voie par granulation par pulvérisation, les meilleures technologies disponibles consistent à :

1. Minimiser la consommation énergétique du procédé dans la plage 2 - 12,6 GJ/t de percarbonate de sodium final produite en optimisant les paramètres procédé. En particulier, à l'étape de granulation par pulvérisation en lit fluidisé, il est plus probable de devoir travailler à la limite supérieure de la plage – voir les sections 7.15.2.2.2, 7.15.3.2.4 et 7.15.4.2.

   Note :
   Les émissions de sels de sodium dans l'eau par le procédé par granulation par pulvérisation peuvent être maintenues au faible niveau de < 10 kg de Na/t de percarbonate de sodium produite.

2. Réduire les émissions de poussière dans l'air à moins de 5 à 20 mg/Nm^3 dans l'air sortant en utilisant des filtres à manche ou des tours de lavage humide, selon ce qui convient le mieux. Les tours de lavage humide fonctionnent à la limite supérieure de cette plage (voir les sections 7.15.3.3.1 et 7.15.4.3).

7.16 Sulfite de sodium et produits dérivés

7.16.1 Généralités

7.16.1.1 Introduction

Une étude générale de la production des dérivés du sulfite est présentée, guidée par l'organisation pratique de grosses usines de fabrication industrielle, où une gamme de dérivés des sulfites, bisulfites, métabisulfites et thiosulfates est produite dans des usines de traitement intégrées. Ces usines produisent non seulement les sels de sodium mais également les composés équivalents du potassium et de l'ammonium, sous forme de solution, de cristaux et anhydres.

Cette section sur le sulfite de sodium et ses produits dérivés, incluant l'hydrogénosulfite de sodium (c.-à-d. le bisulfite de sodium) et le thiosulfate de sodium, traite des activités d'un secteur de l'industrie de la chimie inorganique, en particulier de la production de solides et de solutions dont l'exemple type est le sulfite de sodium. Ceux-ci sont des matériaux formés généralement par réaction du dioxyde de soufre avec une solution de base forte ou par un sous-procédé analogue. Tout au long de cette section, on fait référence à cette famille de produits par le terme « sulfites » [61, Entec UK Limited, 2004].

La production totale des sulfites décrits ici dépasse 300 kt/an en Europe.

7.16.1.2 Produits

Les produits chimiques décrits dans cette section sont caractérisés par le fait qu'ils sont formés d'un cation tel que le sodium, le potassium ou l'ammonium, provenant d'une solution de base forte, et d'un anion tel que le sulfite, dérivant d'une réaction en phase aqueuse avec du dioxyde de soufre. Des procédés dérivés produisent les bisulfites, métabisulfites et thiosulfates équivalents. Ces substances sont logiquement regroupées dans cette section puisqu'elles sont préparées par un nombre limité de fabricant en Europe, en utilisant des unités travaillant à façon, intégrées pouvant produire une variété de ces substances. Les produits chimiques types du groupe des « sulfites » sont indiqués dans le tableau 7.86.

Substance	Formule	Utilisations courantes
Sulfite de sodium (anhydre, cristallin et en solution à 20 %)	Na_2SO_3	Traitement de l'eau, industrie alimentaire, photographie
Bisulfite de sodium/ammonium	$NaHSO_3/NH_4HSO_3$	Traitement de l'eau, industrie pétrolière, industrie alimentaire
Thiosulfate de sodium/ammonium	$Na_2S_2O_3/(NH4)_2S_2O_3$	Photographie
Sulfite de potassium	K_2SO_3	Photographie
Métabisulfite de sodium	$Na_2S_2O_5$	Synthèses chimiques diverses, traitement de l'eau

Tableau 7.86 : Produits chimiques décrits dans cette section sur le sulfite de sodium et ses produits dérivés [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.1.3 Contexte

7.16.1.3.1 Localisations géographiques des sites de fabrication européens

Le tableau 7.87 situe les sites de production de sulfite de sodium et de ses produits dérivés en Europe.

Pays	Produits principaux	kt/an au total
Allemagne	Sulfite, bisulfite et métabisulfite de sodium Sulfite de potassium et d'autres sels (en solution) Dithionite de sodium (hydrosulfite)	157 10 50
Belgique	Bisulfite de sodium	25*
Allemagne	Bisulfite de sodium	Inconnue
France	Bisulfite de sodium	Inconnue
Royaume-Uni	Sulfite, bisulfite et métabisulfite de sodium Bisulfite et thiosulfate d'ammonium.	65
Italie	Sulfite, bisulfite et métabisulfite de sodium. Bisulfite et thiosulfate d'ammonium.	65 ?
Allemagne	Thiosulfates	Inconnue
Allemagne	Bisulfite et thiosulfate d'ammonium.	Inconnue
* Capacité 36 kt/an		

Tableau 7.87 : Localisation des sites de production de sulfite de sodium et de produits dérivés en Europe [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.1.3.2 Marchés des sulfites

Les dérivés du sulfite sont pour l'essentiel classés parmi les produits de commodité, vendus entre industriels, à la fois directement au client ou via des agents, avec certaines formulations spécialisées préparées pour des clients particuliers ou les besoins d'un marché. Les marchés sont généralement établis de longue date et représentent des fonctionnements traditionnels, comme l'industrie alimentaire, les chimistes généralistes et l'industrie pétrolière. Il s'agit de marchés matures qui suivent la croissance du produit intérieur brut, sans nouveaux marchés significatifs au cours des dernières années. L'utilisation des dérivés du sulfite considérés ici se fait à travers l'ensemble de l'Europe, bien que les principaux sites de fabrication soient concentrés en Allemagne, en Italie et au Royaume-Uni. Une réduction significative des ventes des produits pour le développement des photographies traditionnelles a été observée au cours de la récente évolution vers la photographie numérique et on s'attend à ce que la tendance se poursuive encore quelque temps.

La Figure 7.44 montre une répartition typique des dérivés du sulfite par secteur de marché, illustrant l'ampleur du marché pour ces substances.

% Share	Part en %
Agriculture	Agriculture
Chemicals/rubber	Chimie/élastomère
Dyestuffs manufacture	Fabrication de colorants
Food processing	Traitement de la nourriture
Industrial water treatment	Traitement de l'eau industrielle
Oil industry	Industrie pétrolière
Paper/pulp	Papier/pâte à papier
Photographic industry	Industrie de la photographie

Figure 7.44 : Répartition par secteurs de marché des dérivés du sulfite en Europe [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.1.3.3 Ventes dans l'Europe des 15

Les dérivés du sulfite sont largement échangés au sein de l'Europe des 15. À des fins statistiques, le marché est divisé en trois catégories ; le sulfite de sodium, les autres sulfites et les thiosulfates.

Sulfite de sodium
Plus de 100 kt de sulfite de sodium sont échangées au sein de l'Europe des 15 ; tous les secteurs économiques étant actifs sur ce marché, ce qui reflète la large diffusion de cette substance particulière. Des exportations de près de 40 kt sont réalisées vers quatre-vingts pays hors Europe des 15, principalement à partir des principaux sites de production. Quelque 10 kt de sulfite de sodium importés depuis l'extérieure de l'Europe des 15 ont été mentionnées en 2002.

Autres sulfites et thiosulfates
Par comparaison, les échanges globaux des « autres sulfites » (sulfite de potassium, bisulfite de sodium, etc.) sont inférieurs à 120 kt/an. Les échanges de thiosulfates représentent environ 40 kt/an, dont plus de 90 % réalisés au sein de l'Europe des 15. L'Europe des 15 est par conséquent largement autosuffisante en ce qui concerne la fabrication des produits de la famille des sulfites. La Turquie, les USA, la Chine et la Thaïlande sont des sources significatives des importations de certaines de ces substances vers l'Europe de 15.

7.16.2 Procédés industriels utilisés

7.16.2.1 Introduction

La base de la production des substances de la famille des sulfites est la réaction du dioxyde de soufre avec une base, selon un procédé discontinu ou continu. Les principaux producteurs fabriquent également le dioxyde de soufre sur le site et, de leur point de vue, cette étape est totalement intégrée à la production des sulfites, puisque le dioxyde de soufre est généralement préparé dans ce but. Dans certains cas, la production des sulfites peut également être menée dans des unités situées en périphérie d'une unité beaucoup plus grosse, ce qui permet d'utiliser le dioxyde de soufre généré par des procédés chimiques indépendants pour la production de sulfites, et de recycler les effluents gazeux issus de la production des sulfites dans les procédés de fabrication d'autres produits chimiques (par exemple l'usine de bisulfite de sodium en Belgique est intégrée à la régénération d'acide sulfurique usé et à la production d'acide sulfurique) [85, EIPPCB, 2004-2005]. Des producteurs plus petits achètent le dioxyde de soufre et le stockent sur site sous forme de gaz liquéfié, sous pression.

La production du SO_2 se fait par combustion de soufre liquide, lequel peut être livré liquide sur site ou sous forme de soufre solide qui doit alors être fondu préalablement à la combustion. Le SO_2 est normalement préparé et consommé en continu, ce qui conduit à un stocke faible ou nul de SO_2 sur le site. Cette étape est décrite de manière plus détaillée à la section 7.16.2.2.1.

L'absorption et la réaction du SO_2 dans des solutions basiques génèrent les sulfites, soit par un procédé continu/campagne, soit en discontinu. Les unités de fabrication sont généralement intégrées afin de permettre le recyclage ou l'utilisation des phases liquides du procédé comme matière première de procédés associés. La réaction du gaz acide et de la base est généralement une réaction rapide, et une conception adéquate permet d'atteindre des rendements élevés, en minimisant les pertes vers l'environnement. Les réactions typiques des sulfites sont décrites à la section 7.16.2.2.2, ci-dessous, et les rejets dans l'environnement à la section 7.16.3.

7.16.2.2 Procédés primaires

7.16.2.2.1 Combustion du soufre

Le soufre solide est fondu, ou bien du soufre liquide à environ 145 °C est directement utilisé et brûlé dans un brûleur dédié pour produire un courant de dioxyde de soufre (SO_2) dans de l'air, typiquement à 16 – 17 % en volume avec moins de 0,1 % de trioxyde de soufre (SO_3). La température du flux gazeux provenant du brûleur est élevée et l'excès de chaleur est généralement récupéré pour produire de la vapeur – voir énergie et chaleur perdue (Section 7.16.2.3.6). Le gaz est encore refroidi et lavé afin d'éliminer le trioxyde de soufre. De l'eau faiblement concentrée en acide sulfurique est généralement utilisée comme fluide de lavage et de refroidissement dans le procédé, et de l'acide sulfurique concentré est généré et vendu comme co-produit. Le courant gazeux riche en SO_2 est alimenté plus loin et mis à réagir comme cela est décrit ci-dessous. La combustion du soufre est

avantageusement conduite à une pression légèrement négative afin de supprimer les émissions issues de cette étape.

$$S_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$$
Soufre + Oxygène → Dioxyde de soufre

Un schéma de procédé pour la combustion du soufre est représenté sur la figure 7.45.

Liquid sulphur	Soufre liquide
Solid sulphur storage	Stockage de soufre solide
Melting tank	Réacteur de fusion
Sulphur burner	Combustion du soufre
Air	Air
Steam	Vapeur
Waste heat boiler	Chaudière à chaleur perdue
Water	Eau
Strong sulphuric acid	Acide sulfurique concentré
Quench cooler	Refroidisseur par neutralisation
Weak sulphuric acid	Acide sulfurique dilué
16% sulphur dioxide	Dioxyde de soufre à 16 %

Figure 7.45 : Schéma du procédé de combustion du soufre pour produire du dioxyde de soufre [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.2.2.2 Réaction du dioxyde de soufre avec des bases

Réactions en continu

Lorsque le dioxyde de soufre est produit sur site, il est absorbé en continu dans une base associée au produit primaire. Plus généralement, il s'agit d'une solution d'hydroxyde de sodium utilisée comme précurseur pour la production de substances telles que le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium ou le métabisulfite de sodium, bien que les équivalents du potassium et de l'ammonium puissent être produits de manière similaire. Le produit final est déterminé par la présence d'autres réactifs ou le contrôle du pH :

$$2\ NaOH_{(aq)} + SO_{2(g)} \rightarrow Na_2SO_{3(aq)\ ou\ (s)} + H_2O_{(l)}$$
hydroxyde de sodium + dioxyde de soufre → sulfite de sodium + eau

$$Na_2SO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} + SO_{2(g)} \rightarrow 2\ NaHSO_{3(aq)}$$
sulfite de sodium + eau + dioxyde de soufre → bisulfite de sodium

$$2\ NaHSO_{3(aq)} \rightarrow 2\ Na_2S_2O_{5(s)} + H_2O_{(l)}$$
bisulfite de sodium → métabisulfite de sodium + eau

Les réactions entre gaz et liquides sont normalement conduites dans des contacteurs continus tels que des colonnes d'absorption, ou dans des réacteurs continus-discontinus fournissant un flux de réactifs à contre-courant. Le lavage final du dioxyde de soufre permettant de minimiser les pertes de dioxyde de soufre est également réalisé par une solution de base forte, qui apporte sa contribution à une série d'absorption à contre-courant. Il est nécessaire pour ces opérations que l'unité soit conçue en matériaux résistant à la corrosion, comme de l'acier inoxydable ou du verre renforcé par du plastique (GRP) afin de préserver la qualité des liqueurs recyclées et l'intégrité de l'usine.

Pour les produits solides, les liqueurs contenant les cristaux en suspension sont épaissies puis centrifugées et les solides sont séchés – voir la section 7.16.2.2.3 ci-dessous. Dans ces procédés, les liqueurs centrifugées sont des solutions faiblement concentrées en bisulfite ou en sulfite, lesquelles à leur tour peuvent être vendues, transformées en thiosulfates, par exemple, ou recristallisées et séchées afin d'en récupérer le produit solide.

Réactions en discontinu
Tous les procédés continus ci-dessus peuvent également être conduits dans des réacteurs agités discontinus conventionnels, en utilisant une alimentation en dioxyde de soufre pouvant être interrompue, bien que pour de gros volume de produits, la pression économique impose certaines formes de production en continu. Certains produits sont préparés dans des unités fonctionnant en discontinu car ceux-ci ne nécessitent pas une réaction directe avec le dioxyde de soufre, ou bien car les exigences de volume et de plan de production les orientent vers des procédés discontinus, quoique normalement par campagne.

Les opérateurs utilisant du SO_2 liquéfié sont plus susceptibles de retenir cette voie, puisque l'alimentation en SO_2 peut logiquement être interrompue, alors que la fabrication de SO_2 par combustion est un procédé continu nécessitant généralement une consommation continue.

Les procédés nécessitant l'addition de solides sont également souvent moins problématiques pour un fonctionnement discontinu. La production des thiosulfates illustre ceci puisque l'addition de soufre natif est nécessaire.

$$2\ NaHSO_{3(aq)} + 2\ NaOH_{(aq)} + S_{(s)} \rightarrow 2\ Na_2S_2O_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$
bisulfite de sodium + hydroxyde de sodium + soufre → thiosulfate de sodium + eau

Le sel de sodium peut être produit sous forme de cristaux ou anhydre par une cristallisation ultérieure ou un séchage. D'autres formes, comme le thiosulfate d'ammonium, peuvent être préparées de manière similaire ou en utilisant directement du dioxyde de soufre.

$$2\ NH_4OH_{(aq)} + SO_{2\ (l)} + S_{(s)} \rightarrow (NH_4)_2S_2O_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$
hydroxyde d'ammonium + dioxyde de soufre + soufre → thiosulfate d'ammonium + eau

Pour les réactions utilisant le dioxyde de soufre pur, une fraction très élevée est absorbée dans le procédé primaire, souvent près de 100 %. Le reste est alors absorbé dans une tour de lavage basique conventionnelle et la liqueur est utilisée pour la production des lots suivants.

7.16.2.2.3 Centrifugation, séchage et emballage

Plusieurs des produits de la famille des sulfites sont commercialisés sous forme de cristaux ou sous forme anhydre et ceux-ci sont obtenus à partir de solutions en utilisant des procédés chimiques conventionnels, comme des concentrateurs, des séchoirs sous vide directs ou indirects et des unités d'emballage. Les liqueurs isolées des opérations de cristallisation/centrifugation sont recyclées dans le procédé afin d'en valoriser les constituants chimiques, soit directement, soit via un stockage dans le cas d'une production en discontinu. Les rejets dans l'air, issus des opérations de manipulation des solides, chargés en particules et en gaz acides peuvent également être lavés et les liqueurs faiblement concentrées, valorisées dans les procédés ultérieurs.

7.16.2.3 Procédés associés

7.16.2.3.1 Stockage et utilisation des matières premières

La plupart des matières premières intervenant dans ces procédés nécessitent un stockage et une manipulation relativement standards dans l'industrie chimique (par exemple, des réservoirs à double paroi, des pompes et des entrepôts) et nous nous en tiendrons là pour ce sujet. Toutefois, le stockage des substances suivantes mérite d'être explicité:

- Le soufre solide est généralement stocké en vrac et manipulé à l'aide de pelles mécaniques vers l'unité de fusion. Le feu est toujours un risque et des précautions particulières doivent être prises afin de minimiser les frottements et de contrôler les poussières de soufre lors de la livraison et de l'utilisation.
- Le soufre fondu est livré par camion-citerne et déchargé par surpression. La présence potentielle de sulfure d'hydrogène (H_2S) lors du déchargement doit être prise en compte et traitée si

nécessaire. Le soufre fondu peut rapidement bloquer l'appareillage ou l'écoulement si le chauffage n'est pas préservé.

- Le dioxyde de soufre et l'ammoniac anhydre sont stockés sous forme de gaz liquéfiés, sous pression et ces stockages sont soumis à des mesures de sécurité contraignantes selon la législation. La mise à l'évent de l'un quelconque des éléments de ces systèmes nécessite des mesures adaptées permettant d'absorber les gaz et des systèmes de sécurité renforcés doivent également être mis en place afin de minimiser les risques d'accident.

Les diverses utilisations finales de ces produits, y compris dans les industries alimentaires et de la photographie, imposent l'utilisation de matières premières de qualité élevée. Une teneur excessive en fer dans le soufre, en particulier, peut poser un problème qualité pour les réactifs utilisés en photographie.

7.16.2.3.2 Techniques de contrôle du procédé

En tant que réactions acide base, la plupart des procédés continus utilisés avec les composés de la famille des sulfites sont contrôlés par le pH, qui a une importance clé sur la qualité du produit, les rendements et l'impact sur l'environnement. La fiabilité et la longévité des électrodes de mesure du pH ne sont pas très bonnes dans certaines conditions et ce contrôle est fréquemment renforcé par des mesures et des contrôles de débits, des prises ponctuelles d'échantillons et des tests externes. Pour les procédés discontinus, les matières premières sont évaluées dans des réacteurs à titre de contrôle procédé primaire.

7.16.2.3.3 Techniques de purification de l'air

Les rejets gazeux du procédé sont généralement aspirés et purifiés par une base dans des tours de lavage à garnissage, des « rotoclones » ou des dispositifs similaires ; la liqueur d'absorption étant ensuite recyclée dans le procédé de production principal. Les flux de dioxyde de soufre et de réactifs basiques provoquent une mise en contact multi-étape à contre-courant à la fois pour les procédés continus et discontinus, avec utilisation de dispositifs tels que des débrumiseurs après toute tours de lavage humide. L'utilisation de systèmes combinés tels que ceux-ci permet d'atteindre des efficacités d'absorption élevées, supérieures à 99,8 % du dioxyde de soufre utilisé. Voir le tableau 7.90 pour les concentrations types des rejets.

L'abattement des particules issues des évents des séchoirs peut provoquer des blocages des systèmes à lit compact aussi, l'utilisation de tours de lavages à lit fluidisé peut être une technique d'absorption préférée lorsque des charges élevées en particules et des gaz acides surviennent ensembles. L'utilisation d'énergie spécifique élevée exclut l'utilisation plus générale de séchoirs à lit fluidisé dans des courants gazeux non chargés en poussière. Les rejets temporaires sont tout d'abord contrôlés par la maintenance du site et les techniques adaptées permettant de minimiser les taux de gaz et de poussières sur le lieu de travail, avec hottes aspirantes etc. mises en place pour collecter les rejets localisés au niveau du trou d'homme du réacteur, des zones d'emballage etc. Ceux-ci doivent également être dirigés vers une tour de lavage avant rejet. La distribution, le transfert et l'emballage du produit final peuvent également conduire à des pertes par déplacement d'air contenant du dioxyde de soufre. Les produits de faible pH doivent faire l'objet de précautions particulières, puisque la pression de vapeur élevée en dioxyde de soufre peut nécessiter un abattement, lequel prend souvent la forme d'un retour des évents vers les tours de lavage à l'étape de la réaction.

7.16.2.3.4 Traitement des autres déchets

Les déchets aqueux issus de ces procédés proviennent principalement du nettoyage de l'unité ou des containers de transport et peuvent être acides, basiques et/ou réducteurs. Les composés sont par conséquent généralement oxydés en sulfate, afin d'éviter leur décomposition et le rejet de dioxyde de soufre puis le pH est corrigé avant rejet. La clarification ou la filtration, produisant généralement une boue ou un gâteau stable pour l'enfouissement, supprime les substances insolubles, en particulier l'excès de soufre, de thiosulfate et de sulfate, les supports de filtration et le charbon de décolorisation et les métaux rendus insolubles dans le procédé. Ces déchets sont principalement générés par les procédés de thiosulfate et constituent généralement 2 à 3 % du poids du produit. Les impuretés et les

polluants potentiels sont de préférence éliminés dans le gâteau de filtration plutôt que rejetés dans les effluents et une récupération supplémentaire n'est généralement pas rentable.

7.16.2.3.5 Mesure des émissions et utilisation des données

L'émission potentielle la plus significative concerne le dioxyde de soufre et celui-ci peut être mesuré en continu aux points de rejet du procédé par infrarouge ou par d'autres techniques électroniques, par échantillonnage ponctuel et analyse chimique en solution, tubes d'adsorption, etc. Les autres rejets gazeux tels que le sulfure d'hydrogène, l'ammoniac et les particules, ou les rejets temporaires peuvent être mesurés en continu ou ponctuellement selon la portée environnementale potentielle. Des informations associées sont également disponibles depuis d'autres suivis du procédé, comme les flux des tours de lavage et la force des réactifs.

Les paramètres des rejets aqueux, pH, taux de solide, de sulfite/sulfate peuvent être suivis par des échantillonnages et analyses conventionnelles. Une collecte et une analyse de l'ensemble de ces données doivent permettre la production d'un bilan matière global et donc d'une estimation des pertes, exprimées en soufre [61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.2.3.6 Récupération de l'énergie et de la chaleur

Pour les sites équipés d'unités de combustion du soufre, la chaleur peut être récupérée des gaz émis afin de produire de la vapeur haute pression utilisée dans le procédé et pour le chauffage. Il peut y avoir un excès de vapeur produite par cette source si la seule demande significative de chauffage dans le procédé est le séchage, c'est pourquoi on envisagera des unités de cogénération de chaleur et d'énergie. Bien que les réactions des produits finaux soient généralement exothermiques, la récupération d'énergie depuis ces sources n'est normalement pas viable car les températures de réaction et de réfrigérant sont basses – utilisant normalement de systèmes d'eau à température ambiante. Toutes les autres demandes d'énergie concernent des équipements de procédé chimique standards, agitateurs, pompes, ventilateurs et ainsi de suite.

L'entrée nette d'énergie par tonne de produit est une relation complexe entre l'énergie libérée (par la combustion du soufre) et celle absorbée par la fabrication, où des produits liquides renferment une énergie spécifique bien inférieure à celle des substances sèches. Voir la section 7.16.3.1 ci-dessous.

7.16.2.3.7 Odeurs

Les odeurs sont un problème potentiel significatif des rejets de dioxyde de soufre et de sulfure d'hydrogène, à la fois du procédé et de sources temporaires. Un bon abattement des effluents du procédé principal doit amener à des niveaux très faibles de rejets et une attention particulière doit être portée aux émissions temporaires des processus auxiliaires tels que la maintenance, le nettoyage et les rejets accidentels. Les livraisons en vrac d'ammoniac anhydre ou de dioxyde de soufre sont également des sources potentielles odorantes, bien que les standards s'appliquant à la manipulation sécurisée de ces substances devraient assurer une absence de problème important.

7.16.2.3.8 Arrêts

Peu de problèmes importants sont supposés se présenter hors des plans de nettoyages et d'arrêt des unités de produits soufrés. Une fois le dioxyde de soufre produit, les unités de production de sulfite en aval s'apparentent à des unités chimiques standards qui peuvent facilement être nettoyées et arrêtées.

7.16.2.3.9 Gestion, conception et formation

La nature « à façon » de ces procédés conduit souvent des équipes opérationnelles avec une expérience considérable du site, généralement soutenues par les systèmes de gestion de la qualité de la sécurité et de l'environnement standards dans l'industrie. Les opérateurs seront normalement polyvalents et formés sur plusieurs unités et procédés. De même, une expertise en conception et en développement de procédé peut y être associée, bien que le cœur des techniques de fabrication de ces produits soit bien établi.

7.16.2.3.10 Techniques de procédé intégré

Les techniques d'intégration de procédé les plus significatives sont la fabrication et l'utilisation subséquente du dioxyde de soufre, ce qui minimise le stocke et le contact croisé des gaz résiduaires dans les équipements d'abattement, ce qui fourni des alimentations faiblement concentrées aux procédés amont et minimise les pertes vers l'environnement. Une conception et un fonctionnement adaptés de ces unités sont fondamentaux afin d'obtenir un procédé de production à rendement élevé et faible émissions [61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.3 Niveaux de consommation et d'émission actuels

7.16.3.1 Consommation en matières premières et en énergie

7.16.3.1.1 Matières premières

Le soufre, le SO_2 et la base correspondante sont les trois principales matières premières pour la fabrication de tous les dérivés du sulfite. Les entrées globales pour chaque matière première sont proches des besoins pour le produit final et le rendement calculé à la fois sur le SO_2 et sur la base devrait approcher les 100 %. Une certaine quantité de soufre est perdue en acide sulfurique (lors de la combustion du soufre) et une autre sous forme de déchets au cours des réactions donnant le thiosulfate. Le tableau 7.88 ci-dessous indique un bilan massique pour les produits fabriqués par des alimentations continues en gaz, caractérisé par des courants gazeux de sortie peu chargés, qui sont encore lavés dans les procédés avals et par le recyclage des liqueurs. Les procédés utilisant du SO_2 pur sont plus consommateurs et caractérisés par de très faibles volumes d'effluents gazeux ou de soutirage, car les matières premières réagissent directement et complètement vers le produit, les pertes ne survenant que lors des filtrations. Ceci est caractérisé par l'entrée « solution de sulfite de potassium ».

Le tableau 7.88 indique l'utilisation des matières premières pour la production des dérivés du sulfite.

Produit	Entrée de matière première en kg/t de produit				Perte comme sous-produit/dans l'environnement en kg/t de produit
	Soufre	**Dioxyde de soufre**	**Solution basique**	**Autre**	
Dioxyde de soufre	501	0	0	3042 (oxygène + gaz inerte)	2543 (gaz)
Sulfite de sodium anhydre	0	616	542	3542 (gaz inerte)	3700 (gaz, liqueurs de purge)
Solution de bisulfite de sodium	0	166	216	6194 (gaz inerte, liqueurs)	5576 (gaz inerte)
Métabisulfite de sodium	0	1025	1012	4290 (gaz)	5327 (gaz, liqueurs)
Solution de thiosulfate de sodium à 70 %	120	0	216	1029 (liqueurs, eau)	365 (gâteau du filtre, eau)
Solution de sulfite de potassium	0	180	640	180 (eau)	Négligeable

Tableau 7.88 : Matières premières utilisées pour la production du sulfite de sodium et des produits dérivés [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.3.1.2 Eau

Pour les unités fabriquant le dioxyde de soufre, l'eau est utilisée comme réfrigérant gazeux, et dans le procédé pour produire de la vapeur dans la chaudière et de l'acide sulfurique concentré dans le refroidisseur de neutralisation. La vapeur est largement utilisée dans les procédés de préparation de sulfites qui fabriquent des produits secs, alors que l'acide sulfurique est vendu comme co-produit. Une eau de haute qualité ou traitée sera nécessaire pour certaines utilisations. L'eau est également présente comme matière première des solutions d'hydroxyde, qui sont utilisées à des valeurs nominales de 30 % (pour l'ammoniaque) à 50 % et comme courant d'appoint dans certains procédés de fabrication de sulfites.

L'eau est également générée par certaines réactions, et l'entrée comme matière première est ajustée afin d'atteindre la spécification finale du produit désirée. Pour les produits cristallins, l'excès d'eau

apparaît également dans les liqueurs issues des centrifuges, lesquelles retournent principalement dans le procédé. Pour les produits secs, les concentrations des suspensions sont maximisées avec d'autres critères de manipulation, et de l'eau est perdue dans l'air dans les séchoirs fournissant les produits anhydres. Les entrées d'eau, les flux de sous-produits et les pertes sont, par conséquent, très variables et dépendent des produits particuliers et des procédés.

L'eau est également utilisée comme réfrigérant puisque les principales réactions des sulfites sont exothermiques. Les circuits d'eau de refroidissement sont soit des circuits fermés (vers une tour de réfrigération sur site, etc.) soit des circuits ouverts avec prélèvement d'eau de surface. Des pertes d'eau par évaporation et par purge surviennent dans le circuit fermé alors que le système ouvert devrait permettre un retour à la source voisin de 100 %. De l'eau est également utilisée pour le procédé et le nettoyage l'unité. Lorsque la production de sulfite est discontinue, l'utilisation d'eau peut être minimisée par organisation de campagnes de production et utilisation de systèmes de nettoyages internes. Globalement, il est peu probable que la consommation d'eau pose problème dans la fabrication des sulfites.

7.16.3.1.3 Énergie

Le bilan énergétique peut être très complexe, car deux facteurs opposés doivent être évalués pour chaque site donné. Lorsque le dioxyde de soufre est fabriqué par combustion de soufre, l'excès de chaleur peut être utilisé pour générer de la vapeur et de l'énergie électrique via la turbine d'une unité de cogénération. Ceci rend les unités largement autosuffisantes en vapeur et génère un pourcentage notable de leur demande en énergie électrique. Pour la fabrication du produit principal, la préparation des solutions de sulfite nécessite peu de chauffage, alors que la préparation des produits secs utilise une quantité importante d'énergie thermique et la préparation de produits anhydres est encore plus consommatrice d'énergie par tonne de produit. L'énergie électrique est utilisée pour l'entraînement de moteurs conventionnels et il est peu probable qu'elle soit la source d'un problème environnemental. Le bilan énergétique est donné dans le tableau 7.89.

Procédé de préparation des substances suivantes	Tonne de vapeur/tonne de produit		Énergie en GJ/tonne de produit	
	Produite	Utilisée	Produite	Utilisée
Dioxyde de soufre par combustion de soufre	1-1,2		0.02 - 0.04	
Solutions de sulfite		0,1 – 0,3		0,05 – 0,1
Sulfites anhydres		2 - 4		0,1 – 0,2

Tableau 7.89 : Bilan énergétique par procédé – production de « sulfites » [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.3.2 Rejets primaires dans l'environnement

Le résumé des émissions des procédés est donné dans le tableau 7.90.

Procédé	Principales techniques d'abattement	*Émissions*			Émission spécifique (en kg/t de matière manipulée) (**)
		Émissions depuis le procédé	Plage type des émissions (*) (**)	Plus faible niveau d'émission	
Manipulation de soufre sec	Stockage sous abris, manipulation mécanique	Poussière de soufre	Négligeable	1 mg/m^3	Non disponible
Stockage de soufre fondu	Tour de lavage basique	$H_2S_{(g)}$	1 – 5 mg/m^3	1 mg/m^3	Négligeable
Stockage de SO_2 liquide	Tour de lavage basique	Évent de $SO_{2(g)}$	< 50 mg/m^3	< 20 mg/m^3	< 1
Stockage de NH_3 anhydre et production/stockag	Tour de lavage à l'eau	Ammoniac $_{(g)}$	< 20 mg/m^3	5 mg/m^3	< 1

e de solution d'ammoniaque					
Réactions des sulfites. Forte charge de gaz vecteur inerte. Faible charge de gaz presque pur.	Tours de lavage basique	$SO_{2\,(g)}$	100 - 500 mg/m^3 3-40 mg/m^3	< 150 mg/m^3 < 20 mg/m^3	< 2
Réactions du thiosulfate	Tours de lavage basique	$H_2S_{(g)}$	1 – 5 mg/m^3	1 mg/m^3	< 0,004
		$SO_{2\,(g)}$	3 – 40 mg/m^3	< 20 mg/m^3	< 1
	Filtres presses	Déchets solides/produit $_{(s)}$	Non disponible	Non disponible	30 - 40
Effluents gazeux du stockage de produit	Tours de lavage basique	$SO_{2\,(g)}$	3 – 40 mg/m^3	< 20 mg/m^3	< 0,1
Manipulation de produit sec	Tours de lavage humide	Particules $_{(s)}$	5 – -30 mg/m^3	< 20 mg/m^3	< 0,2
Traitement des effluents	Fixer/contrôler le pH	pH de la suspension solide de SO_4	7-10 2000 – 3000 mg/l 100 – 300 mg/l	 < 2000 mg/l < 500 mg/l	Non disponible < 0,5
Notes : (*) En moyenne sur 24 heures ; (**) Si la production de sulfite est intégrée à d'autres procédés de fabrication, d'autres valeurs d'émission peuvent être appliquées ; (***) Meilleures performances en termes d'émission relevées dans [61, Entec UK Limited, 2004].					

Tableau 7.90 : Résumé des émissions des procédés de production de « sulfites » [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.3.3 Problèmes environnementaux clés

7.16.3.3.1 Émissions dans l'air

Le problème le plus significatif pour les sites de fabrication des dérivés des sulfites est le rejet de dioxyde de soufre dans l'air et, dans une moindre mesure, le rejet associé de particules lors de la manipulation des produits secs, de sulfure d'hydrogène avec les thiosulfates et d'ammoniac avec la production des sels d'ammonium [61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.3.3.2 Émissions dans l'eau

Les rejets dans l'eau seront des sulfites, des sulfates et des traces de soufre et d'autres particules. Aucun de ces composés n'a d'antécédent environnemental au Royaume-Uni et il est peu probable qu'ils posent problème, bien que des taux de sulfate élevés puissent endommager le béton dans les systèmes d'évacuation et pourraient être limités par les entreprises gérant ces canalisations, ainsi que les composés soufrés qui pourraient libérer du SO_2 par acidification. De manière générale, les rejets aqueux devraient être neutres à basiques, avec de faibles niveaux de solide et de DCO.

Les rejets vers les égouts/dans l'eau proviendront normalement du nettoyage de l'unité, du lavage à contre-courant des filtres ou du nettoyage des fûts. Les solides denses dans les effluents de lavage sont essentiellement décantés par un traitement primaire sur site et évacués en décharge (voir la section 7.16.3.3.3 ci-dessous).

7.16.3.3.3 Déchets solides

Les rejets pour enfouissement sont générés par la filtration des produits et la décantation des flux de déchets et sont principalement constitués de produits soufrés thiosulfates/sulfates, de support de filtration et de contaminants ou d'impuretés telles que du fer et d'emballages usés. La fabrication des thiosulfates génère les plus importants rejets vers enfouissement, avec environ 3 % du poids du produit.

7.16.4 Technologies à prendre en compte pour la détermination des meilleures technologies disponibles

Introduction : Technologies à prendre en compte pour la détermination des meilleures technologies disponibles – cf. section 7.1.4

7.16.4.1 Minimisation des rejets de composés soufrés dans l'air

Description

Procédé

Le dioxyde de soufre est la principale matière première de ces produits et est soit fabriqué sur site par combustion de soufre, soit acheté sous forme de gaz liquéfié. Dans certains cas, où la production de sulfite est conduite dans des unités faisant partie d'un complexe d'industrie chimique beaucoup plus important, il est possible d'utiliser du dioxyde de soufre généré sur d'autres unités. La fabrication du dioxyde de soufre sur le site de production du sulfite de sodium impose un régime à faible stock/faible pression, mais avec la complication supplémentaire du procédé de fabrication et les inconvénients d'avoir besoin de gros équipements et de produire des flux importants d'effluents. Ceci peu toutefois fournir une entrée nette d'énergie.

Abattement

Le facteur clé dans l'amélioration des performances environnementales est la rétention performante du soufre (sous forme de dioxyde de soufre et de sulfure d'hydrogène) dans le procédé par une conception et un fonctionnement adéquat des systèmes d'abattement.

Avantages environnementaux

Une conception et un fonctionnement adéquats à la fois de l'unité « sulfites » et des systèmes d'abattement permettent de minimiser les rejets de composés soufrés (SO_2 et H_2S) vers l'atmosphère. Les composés soufrés rejetés sont recyclés dans le procédé.

Dans les complexes industriels chimiques où la production de sulfite est intégrée à d'autres unités chimiques, les émissions du procédé de production de sulfite peuvent être recyclées dans d'autres procédés de fabrication.

Effets croisés

L'achat de dioxyde de soufre sous forme liquéfiée génère un stock significativement plus dangereux, mais s'il est conçu, géré et manipulé correctement, il a tendance à générer moins d'émissions vers l'air.

Données opérationnelles

Voir la section 7.16.2 et la figure 7.45 ci-dessus. Les données détaillées sur les niveaux d'émission sont renseignées à la section 7.16.3. En particulier, les émissions spécifiques de l'étape des réactions du sulfite ne devraient pas dépasser 2 kg de SO_2 par tonne de « sulfites » produite [61, Entec UK Limited, 2004].

Les réactions du dioxyde de soufre avec des solutions basiques sont assez rapides et la plupart des réactifs auront réagi à cette étape. Le dioxyde de soufre fabriqué, transporté par un courant d'air aura plus tendance à contourner les réactions primaires que lorsqu'on utilise le gaz de purge, où les réactions peuvent principalement être conduites dans des récipients clos.

Le dioxyde de soufre et le sulfure d'hydrogène sont toutes deux des espèces très réactives avec lesquelles il est possible d'atteindre des efficacités d'absorption très élevées par un lavage basique, ce qui permet de recycler les composés soufrés dans le procédé. Des décharges en surpression via des tubes d'évent ou des collectes par des systèmes d'aspiration par dépression vers des équipements basse pression sont utilisées pour diriger les effluents gazeux vers abattement. Les opportunités de collecter et d'abattre tous les flux procédé doivent être retenus et le traitement d'effluents temporaires et d'autres flux gazeux doit être pris en compte dans l'évaluation des « meilleures technologies disponibles ».

Applicabilité

Cette technique s'applique aux unités de production de sulfite de sodium et de produits dérivés.

Aspects économiques

Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre

Un niveau élevé de performance environnementale vise avant tout à contrôler les causes des émissions possibles de SO_2 et de H_2S issues des procédés « sulfites ».

Exemples d'usines
Unité « sulfites » d'Accrington au Royaume-Uni – voir le tableau 7.87.

Références
[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.4.2 Technologies d'abattement permettant de réduire les émissions de SO_2 et de H_2S

Description
La principale technologie d'abattement à la fois pour le dioxyde de soufre et pour le sulfure d'hydrogène est l'absorption dans des tours de lavage basique. Il s'agira normalement de tours à garnissage conventionnel, avec recyclage des bases, bien que pour certains volumes très faibles, des emplacements à faible risque, l'absorption dans une tour de lavage « single pot » puisse convenir. D'autres dispositifs tels que des tours à aspersion ou « rotoclones » peuvent être aussi efficaces, car les vitesses de réaction sont très élevées. Le suivi des écoulements, de la force et/ou du pH du réactif et l'optimisation de la température des réactifs seront les exigences clés assurant des efficacités d'absorption élevées, et la duplication de certains éléments clés comme les pompes des tours de lavage et les indicateurs de débit doit être envisagée. Des matériaux de construction non contaminants comme du verre renforcé par du plastique (GRP) et de l'acier inoxydable sont couramment utilisés car les produits peuvent alors être réintroduits dans le procédé.

Avantages environnementaux
Minimisation des rejets de composés soufrés (SO_2 et H_2S) dans l'atmosphère. Les composés soufrés rejetés sont recyclés dans les procédés « sulfites ».

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Voir la section 7.16.2 et la figure 7.45 ci-dessus. Les données sur les niveaux d'émission dans l'atmosphère, pour chacun des procédés « sulfites » sont données à la section 7.16.3. Le pH des réactifs devrait être maintenu au-dessus de 8,5, idéalement par des dosages automatiques, bien que des valeurs de pH supérieures puissent provoquer la précipitation du sulfite de sodium. Le dimensionnement des tours de lavage doit prendre en compte tout gaz vecteur, normalement l'air, et des variations de charge de SO_2, ce qui peut conduire à un taux de rejet moyen de 300 mg/m^3. Les rejets de SO_2 avec des tours de lavage modernes plus petites avec des charges moindres, sont généralement inférieurs à 20 mg/m^3 et pour H_2S, on obtient des niveaux encore inférieurs.

Applicabilité
Cette technique s'applique aux unités de production de sulfite de sodium et de produits dérivés.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Niveau d'efficacité élevé des technologies appliquées à l'abattement de SO_2 et de H_2S.

Exemples d'usines
Unité « sulfites » d'Accrington au Royaume-Uni – voir le tableau 7.87.

Références
[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.4.3 Systèmes de dépoussiérage utilisés dans la production du sulfite de sodium

Description
D'autres pertes vers l'air peuvent survenir lors de la manipulation des matières premières et des produits secs et des équipements conventionnels et des techniques de fonctionnement adéquates peuvent réduire de manière significative l'impact de celles-ci. Pour les rejets contenant des particules, des dispositifs primaires bien conçus pour retenir le produit dans le procédé sont à considérer avant tout. Les cyclones de collecte et les filtres à manche doivent être utilisés et entretenus correctement afin de minimiser les pertes issues de l'unité d'abattement. Pour l'abattement des courants gazeux chargés en poussière, un point clé sera d'éviter les blocages et des lits d'absorption agités, tels que des tours de lavage à lit fluidisé, peuvent être nécessaires. Si nécessaire, des tours de lavage humide peuvent également être utilisées afin de réduire les émissions de poussière issues de la manipulation des produits secs.

Avantages environnementaux
Réduction sensible des émissions de poussière vers l'atmosphère.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Voir la section 7.16.2 et la figure 7.45 ci-dessus. Les données sur les niveaux d'émission de poussière dans l'atmosphère, pour chacun des procédés « sulfites » sont données à la section 7.16.3. En particulier, le niveau d'émission pouvant être atteint en poussière de soufre est de 1 mg/m^3, alors que ceux concernant la manipulation de produits secs sont inférieurs à 20 mg/m^3 d'air sortant.

Applicabilité
Cette technique s'applique aux unités de production de sulfite de sodium et de produits dérivés.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Niveau d'efficacité élevé des technologies utilisées pour le dépoussiérage des sites « sulfites ».

Exemples d'usines
Unité « sulfites » d'Accrington au Royaume-Uni – voir les informations données dans le tableau 7.87.

Références
[61, Entec UK Limited, 2004]. Voir également le BREF sur les systèmes actuels de traitement/gestion des eaux usées et des effluents gazeux dans le domaine de la chimie.

7.16.4.4 Techniques permettant de minimiser les rejets dans l'eau

Description
Procédé
Les rejets dans l'eau sont avant tout générés par les opérations de filtration et le nettoyage de l'unité. Les procédés continus, les unités dédiées ou les fonctionnements par campagne réduisent les changements de produit et les charges de nettoyage et sont encouragés, ainsi que les techniques permettant de conserver les matières dans le procédé comme les systèmes de canalisation auto-drainantes. La plupart des produits dérivant du sulfite considérés dans cette section sont très solubles et ne peuvent logiquement pas être récupérés une fois passés dans le flux aqueux, la prévention est donc essentielle. Des techniques permettant d'optimiser l'utilisation de l'eau de lavage et de minimiser les volumes rejetés devront également être considérées. Un suivi/traitement primaire des niveaux de pH et de sulfite devrait être mis en œuvre, à la fois pour prévenir l'endommagement des infrastructures et pour minimiser les rejets potentiels de SO_2 et de H_2S.
Abattement
Une décantation adéquate de l'eau de lavage et des effluents de lavage à contre-courant des filtres réduira rapidement la charge en contaminants solides dans l'eau rejetée et une filtration supplémentaire devra être considérée si le rejet se fait vers des zones sensibles.

Avantages environnementaux
Le contrôle du pH, ainsi que la réduction de la teneur en sulfates et en solides en suspension dans les eaux usées rejetées dans l'environnement.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Voir la section 7.16.2 et la figure 7.45 ci-dessus. Les données sur les niveaux d'émission d'effluent liquide vers l'eau sont indiquées à la section 716.3. En particulier, les niveaux d'émission de sulfates pouvant être atteints et les rejets de solide en suspension dans l'eau sont respectivement < 2000 mg de SO_4^{2-} par litre et de 500 mg de solide en suspension par litre d'eau usée. Les rejets dans l'eau/les égouts nécessite un contrôle basique de la teneur en sulfite, du pH et de la teneur en solides. Un bon fonctionnement de l'unité de production peut même réduire le besoin d'abattement de tous ces paramètres.
Les déchets de sulfite et de thiosulfate sont facilement traités par addition d'hypochlorite, lequel oxyde ces deux espèces en sulfates, et le pH, par traitement acide/basique, généralement dans une unité combinée utilisant des mélangeurs en ligne ou continu/discontinu et des contrôles automatiques de l'addition de réactifs à travers des sondes redox et pH. Le niveau de contrôle nécessaire dépendra des valeurs limites d'émission exigées et de la sensibilité des eaux devant recevoir des rejets accidentels, mais des techniques de traitement conventionnelles, bien entretenues et manipulées, seront normalement suffisantes. Les techniques de réception, de stockage et d'utilisation des réactifs devront être adaptées à celles des unités de production principales.

Applicabilité
Cette technique s'applique aux unités de production de sulfite de sodium et de produits dérivés.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Un niveau d'efficacité élevé des techniques d'abattement appliquées à la réduction des rejets vers l'environnement aquatique.

Exemples d'usines
Unité « sulfites » d'Accrington au Royaume-Uni – voir les informations données dans le tableau 7.87.

Références
[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.4.5 Faibles rejets vers enfouissement issus de la production du sulfite de sodium

Description
Les déchets solides sont minimisés par une conception adéquate du procédé afin de réduire les matériaux hors spécification et grâce à une unité de récupération et d'emballage bien conçue. L'excès de soufre dans les réactions des thiosulfates est minimisé, ou retenu comme un résidu, car il pourrait être perdu dans les systèmes de filtration. Les rejets vers enfouissement sont normalement les options environnementales préférées, car la plupart des déchets sont stables et peu dangereux et les matériaux solides dans les effluents aqueux sont de préférence récupérés et évacués de cette manière.

Avantages environnementaux
Un niveau minimal de déchets solides dans les décharges par enfouissement.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Voir la section 7.16.2 et la figure 7.45 ci-dessus. Les données spécifiques sur les niveaux d'émission dans le sol, pour chacun des procédés thiosulfates sont données à la section 7.16.3. En particulier, les émissions spécifiques issues des étapes de filtration ne devraient pas dépasser 30 à 40 kg de déchets solides par tonne de « sulfites » produite. Les déchets solides sont générés par certains procédés comme la fabrication de thiosulfates et ceux-ci peuvent être décantés (dans des décanteurs) ou de préférence filtrés (dans des filtres presse), afin d'atteindre des niveaux de solide minimaux dans les rejets, les boues ou gâteaux résultant formant les principaux composants rejetés dans le sol.

Applicabilité
Cette technique s'applique aux unités de production de sulfite de sodium et de produits dérivés.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Un niveau d'efficacité élevé des techniques appliquées à la réduction des rejets solides mis en décharge.

Exemples d'usines
Unité « sulfites » d'Accrington au Royaume-Uni – voir les informations données dans le tableau 7.87.

Références
[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.5 Meilleures technologies disponibles pour la fabrication du sulfite de sodium et de ses produits dérivés

Pour des informations générales sur la signification d'une section « Meilleures technologies disponibles » et de son contenu, voir la section 7.1.5.

Le groupe des produits chimiques LVIC-S couverts par cette section comprend : le sulfite de sodium (Na_2SO_3), le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$), le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) et le métabisulfite de sodium ($Na_2S_2O_5$), ainsi que les composés inorganiques correspondants dans lesquels chaque ion sodium est substitué par un ion ammonium (NH_4^+) ou potassium (K^+).

Selon que le dioxyde de soufre est produit sur site (ou sur un site voisin) ou acheté sous forme de gaz liquéfié, le sulfite de sodium et les produits dérivés sont fabriqués dans l'Union Européenne par un procédé soit continu soit discontinu dans lequel le SO_2 est absorbé dans une solution basique associée au produit primaire. Le problème environnemental le plus significatif de la production des sulfites est le rejet de SO_2 gazeux dans l'air.

Pour la fabrication du sulfite de sodium avec production de SO_2 sur site, les meilleures technologies disponibles consistent à :

1. Récupérer l'excès de chaleur afin de générer au moins 1 à 1,2 tonne de vapeur moyenne pression par tonne de SO_2 produite durant la production de dioxyde de soufre gazeux par combustion de soufre (voir les sections 7.16.2.2.1, 7.16.2.3.6 et 7.16.3.1.3).

2. Réduire les émissions de sulfure d'hydrogène depuis le stockage de soufre liquide, dans l'air à 1 mg de H_2S/Nm^3 en utilisant un lavage basique (voir les sections 7.16.3.2 et 7.16.4.2).

3. Afin d'atteindre une production de sulfite de sodium et de produits dérivés à rendement élevé et faibles émissions (voir les sections 7.16.2.3.10 et 7.16.4.1) :
   - Appliquer les technologies disponibles de procédés intégrés, telles que la fabrication et l'utilisation consécutive du dioxyde de soufre, ce qui permet de minimiser le stock de SO_2 sur l'unité de sulfite de sodium,

- Appliquer un fonctionnement bien conçu et intégré de l'unité afin de manipuler des effluents de SO_2 gazeux et des évents plus importants impliqués dans le régime procédé basse pression.

Pour la fabrication du sulfite de sodium avec livraison de SO_2 sur site, les meilleures technologies disponibles consistent à :

1. Concevoir et faire fonctionner correctement l'unité de sulfite de sodium, équiper le stockage de SO_2 liquide sous pression de systèmes de sécurité importants, afin d'éliminer les dangers significatifs du stockage liés au stockage de gros volumes de SO_2 liquéfié et de minimiser les émissions et les odeurs temporaires liées au déchargement et à la manipulation du SO_2 liquide (voir les sections 7.16.2.3.1, 7.16.2.3.7, 7.16.2.3.10 et 7.16.4.1).
2. Réduire les émissions de SO_2 dans l'air provenant du stockage de SO_2 liquide à moins de 20 mg de SO_2/Nm^3 en utilisant un lavage basique (voir les sections 7.16.3.2 et 7.16.4.2).

Pour le procédé de production principal de sulfite de sodium et des produits dérivés, les meilleures technologies disponibles consistent à :

1. Réduire les émissions de NH_3 dans l'air provenant de la manipulation et du traitement de l'ammoniac à 5 mg de NH_3/Nm^3 en utilisant un lavage à l'eau (voir les sections 7.16.2.3.1, 7.16.3.2 et 7.16.3.3.1).
2. Réduire les émissions de SO_2 dans l'air provenant des réacteurs de sulfite manipulant des charges faibles/du gaz quasiment pur à < 20 mg de SO_2/Nm^3 en utilisant un lavage basique (voir les sections 7.16.3.2 et 7.16.4.2).
3. Réduire les émissions de SO_2 dans l'air provenant des réacteurs de sulfite manipulant de fortes charges/du gaz vecteur inerte à < 150 mg de SO_2/Nm^3 en utilisant un lavage basique, ce qui permet de recycler les composés soufrés dans le procédé (voir les sections 7.16.3.2, 7.16.4.1 et 7.16.4.2).

4. Recycler les effluents gazeux du procédé issus de la production de sulfite, en particulier ceux provenant des réacteurs de sulfite manipulant de fortes charges/du gaz vecteur inerte, dans d'autres procédés de fabrication, si possible. Ceci est réalisé de manière à atteindre par synergie une faible émission de sulfite de sodium et de produits dérivés dans les complexes chimico-industriels où la production de sulfite est intégrée à d'autres unités chimiques (voir les sections 7.16.3.2, 7.16.4.1 et 7.16.4.2).

5. Réduire les émissions de sulfure d'hydrogène et de dioxyde de soufre des réacteurs de thiosulfate dans l'air à 1 mg de H_2S/Nm^3 et à < 20 mg de SO_2/Nm^3 respectivement, en utilisant un lavage basique (voir les sections 7.16.3.2, 7.16.4.2).

6. Réduire les émissions de SO_2 dans l'air issu de l'évent de stockage de sulfite à moins de 20 mg de SO_2/Nm^3 en utilisant un lavage basique (voir les sections 7.16.3.2 et 7.16.4.2).

7. Réduire les émissions de poussière dans l'air issu de la production du sulfite de sodium et des produits dérivés et de la manipulation des produits secs à moins de 20 mg de SO_2/Nm^3 en utilisant un lavage humide (voir les sections 7.16.3.2 et 7.16.4.3).

8. Réduire la teneur en sulfates et en solides en suspension dans les eaux usées à respectivement < 2 g de SO_4^{2-} par litre d'eau usée et à 0,1 à 0,3 g de solides en suspension par litre d'eau usée rejetée dans l'environnement aquatique, en appliquant à la fois les mesures des procédés intégrés (procédés continus, unités dédiées ou fonctionnement par campagne afin de réduire les changements de produit) et les mesures préventives (décantation des eaux de lavage, fonctionnement du lavage à contre-courant des filtres, traitement par addition d'hypochlorite de sodium, etc.) – voir les sections 7.16.3.2 et 7.16.4.4.

9. Réduire les déchets solides issus de la production des sulfites, en particulier issus de la fabrication des thiosulfates à 30 - 40 kg de déchet solide par tonne de sulfites produite, en utilisant des décanteurs ou, de préférence, des systèmes de filtre presse afin d'atteindre les niveaux de solide

minimums dans les rejets (voir les sections 7.16.3.2 et 7.16.4.5).

7.17 Oxyde de zinc

7.17.1 Généralités

7.17.1.1 Introduction

L'oxyde de zinc est principalement utilisé dans l'industrie des élastomères où il sert d'activateur de vulcanisation. ZnO est également utilisé comme agent actif dans des produits pharmaceutiques et cosmétiques ainsi que dans des peintures [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002], [113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005].

L'oxyde de zinc est un matériau important dans la formulation des élastomères [6, CEFIC, 2002]. Il est utilisé dans tous les types d'élastomères, lesquels sont réticulés au soufre. Une autre utilisation importante de l'oxyde de zinc concerne les produits en verre ou en céramique. L'oxyde de zinc absorbe la lumière ultraviolette et est utilisé comme écran solaire dans des produits pharmaceutiques et cosmétiques. Il est également utilisé pour la cicatrisation de plaies comme bactériostatique dans des emplâtres médicaux et dans des crèmes pour bébé et des lotions de peroxyde de zinc. En peinture, l'oxyde de zinc sert principalement d'inhibiteur de corrosion. Le zinc est un oligo-élément essentiel à la vie et l'oxyde de zinc est l'un des principaux additifs ajoutés aux engrais, à l'alimentation animale et aux suppléments de vitamine pour l'homme. Il est également utilisé dans les ciments dentaires. Enfin, l'oxyde de zinc catalyse les réactions d'alkylation, d'oxydation, d'hydrogénation et de désulfuration.

L'oxyde de zinc est produit par des procédés directs et indirects et, en petite quantité, également par voie chimique humide [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

Le procédé direct ou américain
Dans ce procédé, des porteurs de zinc oxydés, tels que de l'écume ou des cendres issues de la galvanisation par trempage à chaud ou des résidus du procédé indirect, sont utilisés comme matière première. Dans ce procédé, le produit de départ (les composés du zinc oxydés) est tout d'abord réduit par du carbone puis les vapeurs de métal sont oxydées par combustion dans l'air pour produire l'oxyde de zinc. La pureté de l'oxyde de zinc issu du procédé américain est normalement légèrement inférieure à celle du procédé français. Des grades de pureté variée peuvent être produits par fractionnement [6, CEFIC, 2002], [62, CEFIC-ZOPA, 2004], [113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005] – voir également la section 7.17.2.1.

Le procédé indirect ou français
Dans ce procédé, le produit de départ est du zinc métallique (avec une pureté de 92 à 99,995 %), du métal raffiné, des résidus métalliques et des chutes. Dans ce procédé, le zinc métallique est fondu, vaporisé par ébullition et oxydé en phase vapeur en oxyde de zinc avec de l'air. La première étape du procédé est conduite dans des réacteurs chauffés de manière directe comme des cornues, ou dans des colonnes de raffinage verticales avec une rectification très efficace. Après quoi, la vapeur de zinc est brûlée (oxydée) pour produire l'oxyde de zinc, qui est précipité du mélange ZnO/air dans des chambres de décantation, dans lesquelles le fractionnement des particules d'oxyde de zinc a lieu par taille [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989] – voir également la section 7.17.2.2.

La voie humide
Elle est conduite par précipitation de carbonate de zinc, carbonate basique ou hydroxyde de zinc, qui est lavé, filtré et séché. Le ZnO est obtenu ensuite par calcination. À de faibles températures de calcination, des particules particulièrement fines sont produites, dites oxyde de zinc transparent, rendant possible, selon le procédé de calcination, l'obtention de petites quantités de carbonate de zinc ou d'hydroxyde de zinc [6, CEFIC, 2002], [113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005] – voir la section 7.17.4.3.

7.17.1.2 Données fondamentales sur la production de l'oxyde de zinc

Les trois principales utilisations de l'oxyde de zinc concernent la formulation des élastomères, où il est utilisé dans tous les types d'élastomères réticulés au soufre et dans les produits en verre et en

céramique. D'autres applications ont déjà été mentionnées à la section 7.17.1.1 [6, CEFIC, 2002], [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

En Europe des 15, un total de 20 producteurs d'oxyde de zinc peut être identifié, œuvrant sur un total de 25 sites de production avec une capacité de production totale de 265 000 tonnes par an – voir le tableau 7.91.

1.1.1.4.1.1.1 Pays	1.1.1.4.1.1.2 Site de production
Italie	IT-1
Espagne	ES-1
Espagne	ES-2
Allemagne	DE-1
Allemagne	DE-2
Italie	IT-2
Italie	IT-3
Belgique	BE-1
Royaume-Uni	UK-1
Portugal	PT-1
Espagne	ES-3
Royaume-Uni	UK-2
Allemagne	DE-3
Italie	IT-4
Royaume-Uni	UK-3
Royaume-Uni	UK-4
Espagne	ES-4
France	FR-1
Allemagne	DE-4
Espagne	ES-5
Belgique	BE-2
Espagne	ES-6
Pays-Bas	NL-1
Belgique	BE-3
Autriche	AT-1
Capacité totale annuelle Europe des 15	**265 kt par an**
* Le site polonais a été mentionné dans les données CEFIC-ZOPA, cependant, il n'est pas indiqué dans ce tableau.	

Tableau 7.91 : Sites de production d'oxyde de zinc en Europe des 15 [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Une demande annuelle du marché de 260 000 t d'oxyde de zinc peut être supportée par l'Europe. Le volume exporté est d'environ 19 000 tonnes par an vers les pays hors Europe des 15. Le volume total importé vers l'Europe des 15 était supérieur à 68 000 tonnes en 2002. Les importations vers l'Europe des 15 proviennent principalement de Chine et le marché espagnol est principalement affecté (environ 22 000 tonnes par an sont consommées par l'industrie de la céramique espagnole). Comme nous l'avons vu dans le tableau 7.91, les capacités annuelles des usines sont confidentielles et, par conséquent, la taille type des usines d'oxyde de zinc de l'Europe des 15 ne peut être dévoilée. La capacité des unités de production d'oxyde de zinc en Europe des 15 pourrait aller de 2000 à 40 000 tonnes par an. Au cours des dernières années, l'investissement en capital dans la production d'oxyde de zinc en Europe des 15 a diminué. Alors que cinq unités ont été fermées, aucune nouvelle usine n'a été construite depuis 1999 [6, CEFIC, 2002].

7.17.2 Procédés industriels utilisés

L'oxyde de zinc est produit par le procédé direct (11 % de la capacité de production totale d'oxyde de zinc de l'Europe des 15) et indirect (83 %), ainsi que par voie chimique humide (6 %).

La figure 7.46 représente un schéma simplifié de ces procédés.

Direct process	Procédé direct
Indirect process	Procédé indirect
Wet chemical process	Voir humide
Oxidic zinc residues clinker	Mâchefer de résidus de zinc oxydés
Primary or secondary zinc metal	Zinc métallique primaire ou secondaire
Zinc salt solution	Solution d'un sel de zinc
Vaporisation	Vaporisation
Reduction	Réduction
Precipitation	Précipitation
Oxidation	Oxydation
Calcination	Calcination
Metallic zinc vapour	Vapeur de zinc métallique
ZnO	ZnO

Figure 7.46 : Principaux procédés de production de l'oxyde de zinc [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Le procédé direct ou américain, le procédé indirect ou français et la voie humide ont été caractérisés à la section 7.17.1.1, et il n'est pas nécessaire de recommencer ici.

Les différents procédés, ainsi que diverses options de fabrication et les matières premières utilisées, conduisent à une variété de type d'oxyde de zinc, chacune avec une taille de particule et une teneur en impureté différente.

Il doit être noté que hors de l'Europe des 15, l'oxyde de zinc est également produit par pyrolyse dans un four spécialement conçu nommé four de Larvik. Les détails de ce procédé ne sont pas donnés dans cette section du fait du manque d'informations.

Dans les procédés directs et indirects, l'oxyde est collecté dans des chambres de filtre et finalement emballé dans des big bags ou des sacs en papier sous forme pulvérulente ou comme matériau granulé, alors que le matériau issu de la voie humide est collecté dans des trémies après calcination puis directement ensaché. Les émissions d'air sont essentiellement dues aux effluents gazeux issus des divers types de four et contiennent principalement NO_x et SO_x selon la qualité du charbon, du combustible pétrolier ou du gaz utilisé [85, EIPPCB, 2004-2005].

De plus, on doit s'attendre à des émissions de poussières issues de la manipulation du charbon, des matières premières du zinc et de l'oxyde de zinc. Pour les procédés thermiques directs et indirects, il n'y a pas d'émissions vers l'eau, puisqu'ils n'utilisent pas d'eau procédé. La génération de déchets dépend du procédé utilisé et de la qualité des produits de départ, par exemple du charbon, et de la matière première du zinc. Tous les résidus contenant du zinc sont recyclés hormis les scories issues du procédé américain. Ces scories sont enfouies en décharges, ou utilisées dans d'autres applications, servant par exemple de matériau de construction pour les routes.

Les procédés industriels de production d'oxyde de zinc sont caractérisés ci-dessous plus en détail.

7.17.2.1 Procédé direct

Pour le procédé direct (américain), différents matériaux oxydés contenant du zinc (pauvres en plomb et en chlore, par exemple du laitier oxydé issu du traitement de cendres de galvanisation), ainsi que des

résidus oxydés du procédé indirect peuvent être utilisés comme produits de départ. Ceux-ci sont réduits dans un four rotatif à une température de 1000 °C par du coke, sous addition de chaux. Le zinc est volatilisé et la vapeur de zinc est ensuite directement oxydée.

Les équations chimiques de base gouvernant le procédé sont :

$$2\ ZnO + C \rightarrow 2\ Zn + CO_2$$
$$2\ Zn + O_2 \rightarrow 2\ ZnO$$

L'oxyde de zinc résultant est ensuite collecté dans des filtres à manche après refroidissement de l'air de sortie, puis emballé dans des sacs en papier ou des big bags.

Un schéma de procédé représentant la production de ZnO par le procédé direct est donné sur la figure 7.47.

Clinker	Mâchefer
Coke	Coke
Lime	Chaux
Other zinc bearers	Autres porteurs de zinc
Fuel oil/air or natural gas/air	Combustible pétrolier/air ou gaz/air
Rotary kiln	Four rotatif
Slag	Scories
Cooling air	Air de refroidissement
Filter unit	Unité de filtration
Exhaust air including combustion gases	Air évacué comprenant les gaz de combustion
ZnO	ZnO

Figure 7.47 : Schéma procédé représentant la production du ZnO par le procédé direct [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.2 Procédé indirect

Les voies technologiques couvertes par le procédé indirect (français) couvrent cinq options, selon soit la variante procédé soit le principal réacteur utilisé. Ces voies sont les suivantes:

- électrothermique
- four à moufle
- rectification
- cornue
- four rotatif

7.17.2.2.1 Voie électrothermique

Du zinc de pureté élevée est tout d'abord fondu puis alimenté dans le four électrothermique, qui consiste en une colonne de coke métallurgique contenu dans un puits réfractaire, équipé d'une électrode supérieure et d'une électrode inférieure. Lorsqu'un courant électrique circule entre les électrodes, la résistance électrique du coke provoque une élévation suffisante de température pour évaporer le zinc fondu. La vapeur de zinc est ensuite dirigée dans une chambre de combustion tapissée de brique ou elle réagit (brûle) avec de l'oxygène (de l'air). L'équation chimique de base gouvernant le procédé est :

$$2\ Zn + O_2 \rightarrow 2\ ZnO$$

L'oxyde de zinc résultant est ensuite collecté dans des filtres à manche après refroidissement de l'air de sortie, puis emballé dans des sacs en papier ou des big bags.

Le schéma de procédé représentant la production électrothermique de ZnO est porté sur la figure 7.48.

Zinc metal	Zinc métallique
Natural gas/air	Gaz naturel/air
Melting furnace	Four de fusion
Skimmings	Ecume
Combustions gases	Gaz de combustion
Electricity	Électricité
Electro thermal furnace	Four électrothermique
Zinc run off	Excès de zinc
Air	Air
Combustion chamber	Chambre de combustion
Crude ZnO	ZnO brut
Cooling air	air de refroidissement
Filter unit	Unité de filtration
Exhaust air	Air d'échappement
ZnO	ZnO

Figure 7.48 : Schéma de procédé représentant la production électrothermique de ZnO [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.2.2 Four à moufle

Dans le procédé par four à moufle, du zinc de qualité particulièrement élevée (SHG) est placé dans un four de fusion, ou il est fondu puis transféré sous forme de zinc liquide dans l'évaporateur (four à moufle à arc). La vapeur de zinc est ensuite oxydée en externe dans une chambre de combustion. L'équation chimique de base gouvernant le procédé est :

$$2\ Zn + O_2 \rightarrow 2\ ZnO$$

L'oxyde de zinc résultant est ensuite collecté dans des filtres à manche après refroidissement de l'air de sortie, puis emballé dans des sacs en papier ou des big bags.

Un schéma de procédé représentant la production de ZnO par le procédé par four à moufle est donné sur la figure 7.49.

SHG zinc	Zinc SHG
Combustion gases from the muffle	Gaz de combustion provenant du four à moufle
Melting furnace	Four de fusion
Natural gas/air	Gaz naturel/air
Muffle arch furnace	Four à arc à moufle
Skimmings	Ecume
Combustions gases	Gaz de combustion
Air	Air
Combustion chamber	Chambre de combustion
Crude ZnO	ZnO brut
Cooling air	air de refroidissement
Filter unit	Unité de filtration
Exhaust air	Air d'échappement
ZnO	ZnO

Figure 7.49 : Schéma de procédé représentant la production de ZnO par four à moufle [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.2.3 Rectification

Il est également possible de produire de l'oxyde de zinc en utilisant du zinc secondaire ou du zinc primaire, sous réserve que le cadmium ait précédemment été séparé, et la rectification est utilisée pour la vaporisation. À cette fin, la méthode de distillation New Jersey est appliquée. Alors que le zinc primaire est utilisé directement pour ce type de distillation, le zinc secondaire doit être fondu et séparé (procédé Seiger) avant d'être distillé. Dans le procédé par rectification, une vapeur de zinc d'une pureté très élevée est générée, laquelle est ensuite soit condensée avec de l'azote en poussière de zinc, soit brûlée avec de l'air en oxyde de zinc. L'équation chimique de base gouvernant le procédé est :

$$2\ Zn + O_2 \rightarrow 2\ ZnO$$

L'oxyde de zinc résultant est ensuite collecté dans des filtres à manche après refroidissement de l'air de sortie, puis emballé dans des sacs en papier ou des big bags.

Un schéma de procédé représentant la production de ZnO par le procédé par rectification est donné sur la figure 7.50.

Secondary zinc	Zinc secondaire
Electricity	Électricité
Melting furnace	Four de fusion
Exhaust air	Air d'échappement
Skimmings	Ecume
Natural gas/air	Gaz naturel/air
Wash zinc from NJ distillation unit	Zinc lavé provenant de l'unité de distillation NJ
Seiger furnace	Four Seiger
Seiger residues	Résidus du Seiger
Seiger lead	Plomb du Seiger
Seiger metal	Métal Seiger
Virgin zinc	Zinc vierge
Charging furnace	Chargement du four
New jersey distillation unit	Unité de distillation New Jersey
Wash zinc	zinc lavé
Zinc vapour	Vapeur de zinc
Combustion chamber	Chambre de combustion
Air	Air
Cooling air	air de refroidissement
Filter unit	Unité de filtration
ZnO	ZnO
Back-cooled nitrogen	Azote refroidi en retour
Condenser	Condenseur
Sieve	Tamis
Zinc dust	Poussière de zinc
Crude zinc powder	Poudre de zinc brut

Figure 7.50 : Schéma procédé représentant la production du ZnO par le procédé par rectification [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.2.4 Cornue

Dans le procédé à la cornue (procédé en creuset) du zinc métallique secondaire ou primaire est tout d'abord placé dans une cornue puis fondu et vaporisé. Le zinc métallique peut également préalablement être fondu dans un four de fusion séparé puis transféré dans la cornue pour vaporisation. La vapeur de zinc est ensuite oxydée en externe. L'équation chimique de base gouvernant le procédé est :

$$2\ Zn + O_2 \rightarrow 2\ ZnO$$

L'oxyde de zinc résultant est ensuite collecté dans des filtres à manche après refroidissement de l'air de sortie, puis emballé dans des sacs en papier ou des big bags.

Un schéma de procédé représentant la production de ZnO par le procédé à la cornue est donné sur la figure 7.51.

Primary and secondary zinc	Zinc primaire et secondaire
Melting furnace	Four de fusion
Retort	Cornue
Natural gas/air	Gaz naturel/air
Retort dig out	Extrait de cornue
Combustion chamber	Chambre de combustion
Air	Air
Crude ZnO	ZnO brut
Cooling air	air de refroidissement
Filter unit	Unité de filtration
Exhaust air	Air d'échappement
ZnO	ZnO

Figure 7.51 : Schéma de procédé représentant la production de ZnO par le procédé à la cornue [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.2.5 Four rotatif

Les lingots de zinc secondaires sont placés dans un four à tambour rotatif. Dans le four, le zinc est ensuite partiellement transformé en oxyde de zinc sous atmosphère contrôlée. La réaction exothermique du zinc avec l'oxygène fournit suffisamment de chaleur pour fondre et vaporiser les entrées de métaux. Ensuite, la vapeur de zinc est complètement oxydée hors du four dans une chambre de combustion. L'équation chimique de base gouvernant le procédé est :

$$2\ Zn + O_2 \rightarrow 2\ ZnO$$

L'oxyde de zinc résultant est ensuite collecté dans des filtres à manche après refroidissement de l'air de sortie, puis emballé dans des sacs en papier ou des big bags.

Un schéma de procédé représentant la production de ZnO par le procédé à four rotatif est donné sur la figure 7.52.

Secondary zinc	Zinc secondaire
Rotary kiln	Four rotatif
Coke/air	Coke/air
Generator gas	Gaz générateur
Dig out kiln overspill	Extrait de débordement de four
Combustion chamber	Chambre de combustion
Air	Air
Crude ZnO	ZnO brut
Cooling air	air de refroidissement
Filter unit	Unité de filtration
Exhaust air including combustion gases	Air d'échappement incluant les gaz de combustion
ZnO	ZnO

Figure 7.52 : Schéma de procédé représentant la production de ZnO par le procédé à four rotatif [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.3 La voie humide

Dans le procédé chimique humide, le produit de départ est généralement une solution contenant du zinc qui est obtenue comme co-produit de la synthèse de la dithionite ou d'un dérivé de la dithionite. En outre, des solutions de sel de zinc purifié (principalement sulfate ou chlorure) sont utilisées afin de synthétiser des oxydes de zinc très purs. L'hydroxyde et/ou le carbonate de zinc sont ensuite précipités des solutions par addition de bases. Enfin, l'oxyde de zinc est généré par calcination (déshydratation, décarboxylation). La décomposition thermique d'acétate de zinc conduit également à l'oxyde de zinc. Les équations chimiques simplifiées gouvernant le principal procédé humide sont :

$$Zn^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \text{ et/ou } Zn^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow ZnCO_3$$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$$
$$ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$$

Un schéma de procédé représentant la production de ZnO par le procédé par voie humide est donné sur la figure 7.53.

Zinc in solution	Solution de zinc
Alkaline	Base
Precipitation unit	Unité de précipitation
Waste water	Eaux usées
Electricity	Électricité
Natural gas	Gaz naturel
Calcinator	Chambre de combustion
Filter unit	Unité de filtration
Exhaust air	Air d'échappement
ZnO	ZnO

Figure 7.53 : Schéma procédé représentant la production du ZnO par le procédé par voie humide [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.3 Niveaux de consommation et d'émission actuels

Dans cette section, les niveaux de consommation et d'émissions actuels sont brièvement résumés, et les aspects clés des problèmes environnementaux sont traités. Pour des informations plus précises sur la consommation et les émissions, merci de vous référer aux sections liées aux procédés spécifiques ci-dessus.

Alors que les émissions vers le sol peuvent être considérées comme nulles quel que soit le procédé de production de l'oxyde de zinc, le taux et l'étendue des rejets dans l'air et l'eau diffèrent d'un procédé à l'autre. Les procédés pyro-métallurgiques (direct et indirect) (voir les sections 7.17.2.1 et 7.17.2.2) n'induisent que des émissions dans l'air, alors que dans le procédé humide (section 7.17.2.3) les émissions dans l'eau doivent être prises en compte, en fonction du produit de départ utilisé.

Plus de 85 % de l'oxyde de zinc est produit à partir de matières premières secondaires (c.-à-d. de zinc refondu, de laitiers de pied ou de tête, de cendres de zinc, d'écume, de solution de co-produit contenant du zinc, etc.). Pour la production d'oxyde de zinc de qualité pharmaceutique, un zinc de haute pureté spécial (99,995 %) est couramment utilisé. Tous les sous-produits générés peuvent être complètement recyclés.

Seule la phase de vaporisation du zinc nécessite des apports d'énergie externe pour la production d'oxyde de zinc. Pour le chauffage direct ou indirect, du gaz ou du gasoil sont utilisés. Les appareillages auxiliaires comme les ventilateurs de la chambre de filtre fonctionnent à l'électricité.

Dans le brouillon du 29e ATP de la directive EU 67/548/EEC, l'oxyde de zinc est listé comme une substance dangereuse pour l'environnement. Le zinc et les composés du zinc ont fait l'objet d'une évaluation globale des risques conduite conformément au règlement 793/93/EEC.

Les émissions vers l'air pour les différents procédés, telles qu'elles ont été rapportées pour l'année 2002 par les producteurs d'oxyde de zinc, sont présentées dans le tableau 7.92. Alors que les émissions de poussières ne sont significatives que pour les systèmes ou le produit est filtré, les émissions de SO_2, NO_x et CO_2 sont liées à la combustion des gaz issus des systèmes de chauffage. Toutefois, dans le cas des procédés direct et à four rotatif, ces effluents gazeux sont combinés.

Les émissions spécifiques dans l'air, par tonne de ZnO produite, sont données dans le tableau 7.92.

Procédé	**Volume d'air évacué**	**Poussières**	**SO_2**	**NO_X**	**CO_2**
	m³/t ZnO	g/t	g/t	g/t	kg/t
	(systèmes de filtration du produit)		(gaz de combustion)		
Voie électrothermique	< 97 000	690	< 150	< 125	< 130
Four à moufle	100 000	250	200	300	450
Rectification	36300	250	64	830	950
Cornue	85000	< 50	200	< 500	418
Voie humide 1/2	34000	725	200	N/R	N/R
	(air évacué et gaz de combustion combinés)				
Direct	60000	< 50	625	< 750	875
Procédé par four rotatif	66000	165	200	300	330

Notes :
SO_2valeurs estimées, NO_X : valeurs estimées et mesurées, CO_2 : valeurs calculées sur la base de la consommation de charbon, de gaz ou de gasoil, poussières : valeurs mesurées, N/R : non renseigné ; voie humide : l'un des producteurs a indiqué que les émissions dans l'air sont nulles et que ceci est caractéristique de ce procédé très particulier avec une capacité de production faible et limitée et les données proviennent de deux unités différentes.

Tableau 7.92 : Émissions dans l'air par tonne de ZnO produite selon les divers procédés [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Les divers procédés pyro-métallurgiques n'occasionnent pas d'émissions vers l'eau. En revanche, il est évident que la voie humide n'occasionne pas d'émissions vers l'air. Toutefois, des émissions vers l'eau peuvent survenir par la voie humide, ainsi qu'elles sont données dans le tableau 7.93.

Procédé	**Volume d'eau usée**	**Cl^-**	**SO_4^{2-}**	**Zn^{2+}**	**NO_3^-**	**NH_4^+**	**DCO**
	m³/t ZnO	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t
Direct	0	0	0	0	0	0	0
Voie électrothermique	0	0	0	0	0	0	0
Four à moufle	0	0	0	0	0	0	0
Rectification	0	0	0	0	0	0	0
Cornue	0	0	0	0	0	0	0
Procédé par four rotatif	0	0	0	0	0	0	0
Voie humide 1	25	875[a]	1000[b]	0	0	0	0
Voie humide 2	0	0	0	0	0	0	0

Notes : Voie humide 1 : a : en partant d'une solution de chlorure de zinc ; b : en partant d'une solution de sulfate de zinc ; Voie humide 2 : recyclage complet des eaux usées, lorsque de l'oxyde de zinc est produit comme un sous-produit.

Tableau 7.93 : Émissions spécifiques dans l'eau par tonne de ZnO produite selon les divers procédés [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Les émissions spécifiques de résidus solides, par tonne de ZnO produite, sont données dans le tableau 7.94. Seul le procédé direct donne un résidu sous forme de scories qui est soit dirigé vers une décharge soit utilisé pour la construction de routes. Dans tous les autres procédés, aucun résidu solide n'est émis puisque tous les sous-produits sont intégralement réutilisés.

Procédé	Produit de départ	1.1.1.4.1.1	Nature du résidu	Destination du résidu	Proportion réutilisée
	kg/t	kg/t	-	-	%
Direct	1110	200	scorie	construction de routes/décharge	0
Indirect					
Voie électrothermique	903	106	laitier	recyclage	100
Four à moufle	830	30 (*)	laitier	recyclage	100
Rectification	938	134	laitier	recyclage	100
Cornue	900	98	laitier	recyclage	100
Procédé par four rotatif	1105	360	laitier	recyclage	100
Voie humide 1/2	1700	20	boue	recyclage	100
Notes : Données procédé moyenne calculées, nature des résidus : laitier et autres co-produits contenant du zinc pour recyclage complet ; (*) Données issues de 'Sachbilanz Zink, publié en 2001, RWTH Aachen.					

Tableau 7.94 : Émissions de résidus solides par tonne de ZnO produite [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Comme le montre le tableau 7.95, la consommation énergétique par tonne de ZnO produite varie significativement d'un procédé à l'autre.

Procédé	Électricité	Charbon	Combustible pétrolier	Gaz	Consommation énergétique totale
	kWh/tonne	kg/t	kg/t	m³/tonne	GJ/tonne
Direct	155	250	120*	150*	13.0
Indirect					
Voie électrothermique	919	0	0	54	5.2
Four à moufle	120	0	0	230	8.6
Rectification	501	0	0	355	14.4
Cornue	247	0	0	224	9.3
Procédé par four rotatif	198	100	0	7	3.8
Voie humide 1/2	220	0	0	332	14.0
Notes : Consommation énergétique et consommation énergétique totale : Valeurs moyennes calculées ; * Comme source d'énergie pour ce procédé, en variante, du gaz ou un combustible pétrolier peuvent être utilisés.					

Tableau 7.95 : Consommation énergétique par tonne de ZnO [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.4 Technologies à prendre en compte pour la détermination des meilleures technologies disponibles

Introduction : Technologies à prendre en compte pour la détermination des meilleures technologies disponibles – cf. section 7.1.4

Comme cela a été mentionné précédemment, trois procédés principaux sont courants pour la production d'oxyde de zinc. Pour les voies directes et humides, aucune distinction en sous-procédé n'a été faite dans les sections précédentes. Pour le procédé indirect, cinq variantes ont été décrites : la voie électrothermique, en four à moufle, par rectification, en cornue et en four rotatif.

Les trois principaux procédés de production décrits ci-dessus (direct, indirect – associé à ses cinq variantes – et la voie humide), doivent être pris en compte pour la détermination des meilleures technologies disponibles pour la production d'oxyde de zinc, puisqu'ils sont tous appliqués industriellement à travers l'Union Européenne, avec pour objectif l'économie d'énergie et la réduction de l'impact sur l'environnement [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

Les diverses techniques de production d'oxyde de zinc font partie de la chaîne du recyclage du zinc. Partant de différents résidus contenant du zinc secondaire, tous ces procédés sont comparables en ce qui concerne la consommation énergétique et les émissions. Tous les résidus issus des différentes techniques peuvent être utilisés comme matières premières pour d'autres procédés. Seul le procédé direct génère des scories inertes, mais ce procédé est particulièrement adapté au recyclage des résidus du zinc de type oxyde [85, EIPPCB, 2004-2005].

On doit insister sur le fait que les récents développements dans le secteur de l'industrie de l'oxyde de zinc visent principalement à améliorer la fiabilité des technologies d'abattement existantes [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

- Des générateurs d'urgence permettront de conserver les filtres de dépoussierage en fonctionnement même en cas de rupture d'alimentation électrique.
- Pour la voie humide qui produit des eaux usées, le suivi continu des effluents rejetés dans l'eau aide à protéger l'environnement et à initier des contre-mesures en cas de dysfonctionnement.

En plus de ce qui vient d'être cité, la plupart des unités existantes seront soumises à la directive Seveso II. Cette directive [23, The Concil of the EU, 1996], sur le contrôle des principaux risques d'accident impliquant des substances dangereuses, vise à prévenir les accidents majeurs et à en limiter les conséquences pour l'homme et l'environnement.

7.17.4.1 Procédé direct de production d'oxyde de zinc

Description

Dans le procédé direct ou américain, des porteurs de zinc oxydés, tels que de l'écume, des cendres de galvanisation par trempage à chaud ou des résidus du procédé indirect, sont utilisés comme matière première. Dans ce procédé, le produit de départ (les composés du zinc oxydés) est tout d'abord réduit par du carbone puis les vapeurs de métal sont oxydées par combustion dans l'air pour produire l'oxyde de zinc.

Pour des informations plus détaillées, voir les sections 7.17.1.1, 7.17.2 et en particulier, 7.17.2.1. Voir également les figures 7.46 et 7.47 ci-dessus.

Avantages environnementaux

Réduction de l'impact sur l'environnement (émissions dans l'air et rejets solides). Plus de 85 % de l'oxyde de zinc est produit à partir de matières premières secondaires, c.-à-d. de zinc refondu, de laitiers de pied ou de tête, de cendres de zinc, d'écume, de solution de co-produit contenant du zinc, etc.

Effets croisés
Comme le montre le tableau Table 7.94, le procédé direct produit des déchets sous forme de scories qui sont de préférence utilisées pour la construction de routes ou, lorsque ce débouché n'est pas exploitable, envoyées en décharge.

Données opérationnelles
Les données d'émissions spécifiques dans l'air et de consommation énergétique du procédé direct sont indiquées ci-dessous :

- poussières : 220 g/t
- SO_2 : 625 g/t
- NO_X : 300 g/t
- CO_2 : 875 kg/t
- Consommation énergétique totale : 13 GJ/t

Applicabilité
Applicable aux usines produisant de l'oxyde de zinc par le procédé direct.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Protection de l'environnement par utilisation des résidus de zinc oxydés, amélioration de l'efficacité du procédé, économie d'énergie et réduction des émissions dans l'air.

Exemples d'usines
Usine d'oxyde de zinc (NL-1) aux Pays-Bas.

Références
[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2 Procédé indirect de production d'oxyde de zinc

7.17.4.2.1 Voie électrothermique

Description
Tel qu'il est décrit dans les sections 7.17.1.1, 7.17.2 et en particulier 7.17.2.2.1. Voir également les figures 7.46 et 7.48 ci-dessus.

Avantages environnementaux
Réduction de l'impact sur l'environnement (émissions dans l'air). Hormis pour une installation au Royaume-Uni qui fabrique un produit de qualité pharmaceutique à partir de métal primaire de pureté élevée, la majeure partie de l'oxyde de zinc est produite à partir de matières premières secondaires. Il n'y a aucune émission dans l'air ou le sol. Tous les résidus contenant du zinc sont recyclés.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Les données d'émissions spécifiques dans l'air et de consommation énergétique du procédé indirect sont indiquées ci-dessous :

- poussières : 690 g/t
- SO_2 : < 150 g/t
- NO_X : < 125 g/t
- CO_2 : < 130 kg/t
- Consommation énergétique totale : 5,2 GJ/t

Applicabilité
Applicable aux usines de production d'oxyde de zinc par le procédé indirect utilisant la voie électrothermique.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Protection de l'environnement par utilisation des résidus de zinc oxydés, amélioration de l'efficacité du procédé, économie d'énergie et réduction des émissions dans l'air.

Exemples d'usines
Usine d'oxyde de zinc (UK-4) au Royaume-Uni.

Références
[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.2 Voie par four à moufle

Description
Telle qu'elle est décrite dans les sections 7.17.1.1, 7.17.2 et en particulier 7.17.2.2.2. Voir également les figures 7.46 et 7.49 ci-dessus.

Avantages environnementaux
Réduction de l'impact sur l'environnement (émissions dans l'air). Une partie importante de l'oxyde de zinc est produite à partir de matériaux secondaires. Il n'y a aucune émission dans l'air ou le sol. Tous les résidus contenant du zinc sont recyclés.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Les données d'émissions spécifiques dans l'air et de consommation énergétique du procédé direct sont indiquées ci-dessous :

- poussières : 250 g/t
- SO_2 : 200 g/t
- NO_x : 300 g/t
- CO_2 : 450 kg/t
- Consommation énergétique totale : 8,6 GJ/t.

Applicabilité
Applicable aux usines de production d'oxyde de zinc par le procédé indirect utilisant la voie par four à moufle.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Protection de l'environnement par utilisation des résidus de zinc oxydés, amélioration de l'efficacité du procédé, économie d'énergie et réduction des émissions dans l'air.

Exemples d'usines
Usine d'oxyde de zinc (UK-2) au Royaume-Uni.

Références
[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.3 Procédé par rectification

Description
Telle qu'il est décrit dans les sections 7.17.1.1, 7.17.2 et en particulier 7.17.2.2.3. Voir également les figures 7.46 et 7.50 ci-dessus.

Avantages environnementaux
Réduction de l'impact sur l'environnement (émissions dans l'air). Une partie importante de l'oxyde de zinc est produite à partir de matériaux secondaires. Il n'y a aucune émission dans l'air ou le sol. Tous les résidus contenant du zinc sont recyclés.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Les données d'émissions spécifiques dans l'air et de consommation énergétique du procédé direct sont indiquées ci-dessous :

- poussières : 250 g/t
- SO_2 : 64 g/t
- NO_x : 830 g/t
- CO_2 : 950 kg/t
- Consommation énergétique totale : 14,4 GJ/t.

Applicabilité
Applicable aux usines de production d'oxyde de zinc par le procédé indirect utilisant la voie par rectification.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Protection de l'environnement par utilisation des résidus de zinc oxydés, amélioration de l'efficacité du procédé, économie d'énergie et réduction des émissions dans l'air.

Exemples d'usines
Usine d'oxyde de zinc (DE-4) en Allemagne.

Références
[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.4 Procédé à la cornue

Description
Tel qu'il est décrit dans les sections 7.17.1.1, 7.17.2 et en particulier 7.17.2.2.4. Voir également les figures 7.46 et 7.51 ci-dessus.

Avantages environnementaux
Réduction de l'impact sur l'environnement (émissions dans l'air). Une partie importante de l'oxyde de zinc est produite à partir de matériaux secondaires. Il n'y a aucune émission dans l'air ou le sol. Tous les résidus contenant du zinc sont recyclés.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Les données d'émissions spécifiques dans l'air et de consommation énergétique du procédé direct sont indiquées ci-dessous :

- poussières : 500 g/t
- SO_2 : 200 g/t
- NO_x : 300 g/t
- CO_2 : 418 kg/t
- Consommation énergétique totale : 9,3 GJ/t.

Applicabilité
Applicable aux usines de production d'oxyde de zinc par le procédé indirect utilisant le procédé à la cornue.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Protection de l'environnement par utilisation des résidus de zinc oxydés, amélioration de l'efficacité du procédé, économie d'énergie et réduction des émissions dans l'air.

Exemples d'usines
Usine d'oxyde de zinc (ES-3) en Espagne.

Références
[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.5 Procédé par four rotatif

Description
Tel qu'il est décrit dans les sections 7.17.1.1, 7.17.2 et en particulier 7.17.2.2.5. Voir également les figures 7.46 et 7.52 ci-dessus.

Avantages environnementaux
Réduction de l'impact sur l'environnement (émissions dans l'air). Une partie importante de l'oxyde de zinc est produite à partir de matériaux secondaires. Il n'y a aucune émission dans l'air ou le sol. Tous les résidus contenant du zinc sont recyclés.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Données opérationnelles
Les données d'émissions spécifiques dans l'air et de consommation énergétique du procédé direct sont indiquées ci-dessous :

- poussières : 165 g/t
- SO_2 : 200 g/t
- NO_x : 300 g/t
- CO_2 : 330 kg/t
- Consommation énergétique totale : 3,8 GJ/t.

Applicabilité

Applicable aux usines de production d'oxyde de zinc par le procédé indirect utilisant le procédé par four rotatif.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Protection de l'environnement par utilisation des résidus de zinc oxydés, amélioration de l'efficacité du procédé, économie d'énergie et réduction des émissions dans l'air.

Exemples d'usines
Usine d'oxyde de zinc (DE-3) en Allemagne.

Références
[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.3 Voie humide de production d'oxyde de zinc

Description
Dans la voie humide, le produit de départ est généralement une solution contenant du zinc. En outre, des solutions de sel de zinc purifié, principalement de sulfate ($ZnSO_4$) ou de chlorure ($ZnCl_2$) sont utilisées afin de synthétiser des oxydes de zinc très purs. L'hydroxyde et/ou le carbonate de zinc sont ensuite précipités des solutions par addition de bases. Enfin, l'oxyde de zinc est généré par calcination.

Voir les sections 7.17.1.1, 7.17.2 et en particulier, 7.17.2.3. Voir également les figures 7.46 et 7.53 ci-dessus.

Avantages environnementaux
Réduction de l'impact sur l'environnement (émissions dans l'air et dans l'eau). Une partie importante de l'oxyde de zinc est produite à partir de la solution contenant du zinc qui est obtenue comme co-produit dans la synthèse des sels d'acide hyposulfureux ($H_2S_2O_4$). Il n'y a pas d'émissions dans le sol. Tous les résidus contenant du zinc sont recyclés.

Effets croisés
Aucun inconvénient n'a été mentionné à propos de la mise en œuvre de cette technologie.

Toutefois, en plus des émissions dans l'air associées à tous les procédés ZnO, la voie humide génère également des émissions dans l'eau.

Données opérationnelles
Les données d'émissions spécifiques dans l'air et de consommation énergétique du procédé direct sont indiquées ci-dessous :

- poussières : 725 g/t
- SO_2 : 200 g/t
- NO_x : aucune information soumise.
- CO_2 : aucune information soumise.
- Consommation énergétique totale : 14 GJ/t.

Les données suivantes sont des émissions dans l'eau spécifiques à la voie humide :

- chlorures : 875 kg/t de ZnO lorsque l'on part d'une solution de $ZnCl_2$.
- sulfates : 1000 kg/t de ZnO lorsque l'on part d'une solution de $ZnSO_4$.

On doit remarquer, toutefois, que lorsque l'oxyde de zinc est produit comme un co-produit, il est possible d'atteindre un recyclage complet des eaux usées.

Applicabilité
Applicable aux usines produisant de l'oxyde de zinc par la voie humide.

Aspects économiques
Aucune information soumise.

Motivation pour la mise en œuvre
Protection de l'environnement par utilisation de solutions de zinc issues d'autres procédés, amélioration de l'efficacité du procédé de production de ZnO, économie d'énergie et réduction des émissions dans l'eau.

Exemples d'usines
Usine d'oxyde de zinc (DE-2) en Allemagne.

Références
[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.5 Meilleures technologies disponibles pour la fabrication d'oxyde de zinc

Pour des informations générales sur la signification d'une section « Meilleures technologies disponibles » et de son contenu, voir la section 7.1.5.

L'oxyde de zinc est actuellement produit en UE par trois procédés principaux et différentes technologies comprenant : le procédé direct, le procédé indirect (divisé en cinq technologies différentes) et en partie par une voie dite humide.

Bien que dans ce groupe de cinq procédés indirects, certains offrent des avantages distincts en termes d'émissions spécifiques ou d'exigences énergétiques, il est probable que toute nouvelle unité de ZnO basée sur le procédé indirect adoptera l'un de ces cinq choix, en prenant également en compte d'autres facteurs, en particulier liés à la situation géographique particulière, à la source d'énergie disponible, à l'investissement nécessaire pour la construction de la nouvelle unité, à la durée de vie des unités et à la durée annuelle effective de fonctionnement.

Étant donné la complexité d'un tel choix, aucune de ces options n'est d'emblée retenue comme meilleure technologie disponible, et les conclusions sur les meilleures technologies disponibles parmi ces cinq options pour la production du ZnO sont présentées ci-dessous en parallèle.

Étant donné des caractéristiques communes ainsi que certaines distinctes et différentes entre les sept procédés de production de ZnO susmentionnés, les conclusions sur les meilleures technologies disponibles sont données pour partie pour l'ensemble des procédés et pour partie en parallèle, ci-dessous.

Pour la production d'oxyde de zinc par les voies pyrométallurgiques directe et indirecte, les meilleures technologies disponibles consistent à :

1. Installer et entretenir correctement les systèmes d'alimentation d'urgence, afin de maintenir les filtres à manche du produit en fonctionnement même en cas de coupure de courant (voir la section 7.17.4).

Pour la production d'oxyde de zinc par le procédé direct, les meilleures technologies disponibles consistent à :

1. Maximiser l'utilisation de matières premières secondaires contenant du zinc, afin de réduire de manière générale l'impact sur l'environnement des secteurs de la production du zinc et de l'oxyde de zinc (ce qui économise de l'énergie, réduit les émissions dans l'air et les rejets en décharge) – voir les sections 7.17.2.1, 7.17.3 et 7.17.4.1.
2. Maintenir le rapport optimal de mélange de matières premières alimentées dans le four rotatif (composés du zinc oxydés secondaires, de coke et de chaux) et améliorer l'efficacité du procédé aux étapes de réduction et d'oxydation par un contrôle avancé des paramètres procédé, afin d'atteindre les avantages environnementaux et les objectifs de performance suivants (voir les sections 7.17.2.1, 7.17.3 et 7.17.4.1) :
   - Émissions de poussière dans l'air du filtre du ZnO produit réduites à un niveau inférieur à 0,05 kg de poussière/tonne de ZnO produite.
   - Émissions dans l'air provenant de la combustion des gaz dans les systèmes de chauffage, réduite à : SO_2 < 0,6 kg/tonne de ZnO produite, NO_X < 0,75 kg/tonne de ZnO produite, CO_2 < 875 kg/tonne de ZnO produite
   - Consommation énergétique totale inférieure à 13 GJ/tonne de ZnO produite
   - Quantité totale de scorie générée par le procédé réduite à moins de 200 kg/tonne de ZnO produite.

Pour la production d'oxyde de zinc par le procédé indirect, les meilleures technologies disponibles consistent à :

1. Améliorer l'efficacité du procédé de production d'oxyde de zinc par la voie électrothermique par un contrôle avancé des paramètres procédé, afin d'atteindre les avantages environnementaux et les objectifs de performance suivants (voir les sections 7.17.2.2, 7.17.3 et 7.17.4.2) :

   - Émissions de poussière dans l'air du filtre du ZnO produit réduites à un niveau inférieur à 0,7 kg de poussière/tonne de ZnO produite.
   - Émissions dans l'air provenant de la combustion des gaz dans les systèmes de chauffage, réduite à : SO_2 < 0,15 kg/tonne de ZnO produite, NO_X < 0,125 kg/tonne de ZnO produite, CO_2 < 130 kg/tonne de ZnO produite
   - Consommation énergétique totale inférieure à 5,2 GJ/tonne de ZnO produite.

2. Améliorer l'efficacité du procédé de production d'oxyde de zinc par la voie par four à moufle par un contrôle avancé des paramètres procédé, afin d'atteindre les avantages environnementaux et les objectifs de performance suivants (voir les sections 7.17.2.2, 7.17.3 et 7.17.4.2) :

   - Émissions de poussière dans l'air du filtre du ZnO produit réduites à un niveau inférieur à 0,25 kg de poussière/tonne de ZnO produite.
   - Émissions dans l'air provenant de la combustion des gaz dans les systèmes de chauffage, réduite à : SO_2 < 0,2 kg/tonne de ZnO produite, NO_X < 0,3 kg/tonne de ZnO produite, CO_2 < 450 kg/tonne de ZnO produite
   - Consommation énergétique totale inférieure à 8,6 GJ/tonne de ZnO produite.

3. Améliorer l'efficacité du procédé de production d'oxyde de zinc par la voie par rectification par un contrôle avancé des paramètre procédé, afin d'atteindre les avantages environnementaux et les objectifs de performance suivants (voir les sections 7.17.2.2, 7.17.3 et 7.17.4.2) :

   - Émissions de poussière dans l'air du filtre du ZnO produit réduites à un niveau inférieur à 0,25 kg de poussière/tonne de ZnO produite.
   - Émissions dans l'air provenant de la combustion des gaz dans les systèmes de chauffage, réduite à : SO_2 < 0,1 kg/tonne de ZnO produite, NO_X < 0,8 kg/tonne de ZnO produite,

CO_2 < 950 kg/tonne de ZnO produite
- Consommation énergétique totale inférieure à 14,4 GJ/tonne de ZnO produite.

4. Améliorer l'efficacité du procédé de production d'oxyde de zinc par le procédé à la cornue par un contrôle avancé des paramètres procédé, afin d'atteindre les avantages environnementaux et les objectifs de performance suivants (voir les sections 7.17.2.2, 7.17.3 et 7.17.4.2) :

   - Émissions de poussière dans l'air du filtre du ZnO produit réduites à un niveau inférieur à 0,05 kg de poussière/tonne de ZnO produite.
   - Émissions dans l'air provenant de la combustion des gaz dans les systèmes de chauffage, réduite à : SO_2 < 0,2 kg/tonne de ZnO produite, NO_X < 0,5 kg/tonne de ZnO produite, CO_2 < 420 kg/tonne de ZnO produite
   - Consommation énergétique totale inférieure à 9,3 GJ/tonne de ZnO produite.

5. Améliorer l'efficacité du procédé de production d'oxyde de zinc par la voie par four rotatif par un contrôle avancé des paramètres procédé, afin d'atteindre les avantages environnementaux et les objectifs de performance suivants (voir les sections 7.17.2.2, 7.17.3 et 7.17.4.2) :

   - Émissions de poussière dans l'air du filtre du ZnO produit réduites à un niveau inférieur à 0,17 kg de poussière/tonne de ZnO produite.
   - Émissions dans l'air provenant de la combustion des gaz dans les systèmes de chauffage, réduite à : SO_2 < 0,2 kg/tonne de ZnO produite, NO_X < 0,3 kg/tonne de ZnO produite, CO_2 < 330 kg/tonne de ZnO produite
   - Consommation énergétique totale inférieure à 3,8 GJ/tonne de ZnO produite.

Pour la production d'oxyde de zinc par voie humide, les meilleures technologies disponibles consistent à :

1. Mettre en place et entretenir correctement le suivi en continu des effluents vers l'eau afin de protéger l'environnement aquatique et d'initier des contre-mesures en cas de dysfonctionnement (voir la section 7.17.4).

2. Améliorer l'efficacité du procédé de production d'oxyde de zinc par la voie humide par un contrôle avancé des paramètre procédé, afin d'atteindre les avantages environnementaux et les objectifs de performance suivants (voir les sections 7.17.2.3, 7.17.3 et 7.17.4.3) :

   - Émissions de poussière dans l'air du filtre du ZnO produit réduites à un niveau inférieur à 0,7 kg de poussière/tonne de ZnO produite.
   - Émissions de SO_2 dans l'air issu des gaz de combustion des systèmes de chauffage, réduites à moins de 0,2 kg/tonne de ZnO produite
   - Consommation énergétique totale inférieure à 14 GJ/tonne de ZnO produite.

3. Maintenir l'équilibre en eau optimal dans l'unité de ZnO, sans dépasser les 25 m^3 d'eau usée par tonne de ZnO produite, que la production de ZnO soit basée sur une solution de $ZnCl_2$ ou de $ZnSO_4$. Ceci réduit l'impact des eaux usées contenant des ions chlorures ou sulfates sur l'environnement aquatique (voir les sections 7.17.3 et 7.17.4.3).

   Note :
   Lorsque l'oxyde de zinc est produit comme un co-produit, il est également possible d'atteindre un recyclage total des eaux usées (voir les sections 7.17.3 et 7.17.4.3).

8 MESURES DE RÉDUCTION COMMUNES APPLIQUÉES DANS L'INDUSTRIE DES PCIGV-S

8.1 Remarques générales

Dans les précédents chapitres 2 à 7 du présent document, une tentative a été faite de présenter des techniques considérées comme ayant un potentiel pour réaliser un haut niveau de protection environnementale dans la pierre angulaire et des installations de l'industrie des PCIGV-S d'illustration choisies.

Les sections 4 des précédents chapitres 2 à 7 du présent document se sont focalisées sur l'analyse et la définition des techniques qui sont considérées les plus appropriées pour déterminer les MTD dans l'industrie des PCIGV-S. Dans plusieurs cas, cette information comprend les niveaux de consommation et d'émission considérés réalisables en utilisant la technique en question, et illustre d'autres questions en rapport avec l'application d'une technique dans les installations de fabrication de PCIGV-S requérant les autorisations IPPC.

Il convient également de mentionner que, dans les précédents chapitres, les techniques à considérer dans la détermination des MTD ont été analysées dans les grandes lignes, conformément à l'article 2(11) et à l'annexe IV de la Directive. L'annexe IV énumère le nombre des considérations générales à prendre en compte lors de la détermination des MTD. Celles-ci sont exposées ci-dessous [11, le Conseil de l'Union européenne UE, 1996] :

- l'utilisation d'une technologie à faible déchet
- l'utilisation de substances moins dangereuses
- la promotion de la récupération et du recyclage des substances produites et utilisées dans le procédé et des déchets, lorsque opportun
- des procédés, des équipements ou des méthodes comparables d'opération qui ont été testés avec succès à l'échelle industrielle
- des progrès technologiques et des changements dans le savoir et la compréhension scientifiques
- la nature, les effets et le volume des émissions concernées
- les dates de mise en service des installations nouvelles ou existantes
- la durée de temps nécessaire pour introduire la meilleure technique disponible
- la consommation et la nature des matières premières (y compris l'eau) utilisées dans le procédé et leur efficacité énergétique
- le besoin de prévenir ou de réduire au maximum l'impact global des émissions sur l'environnement et leurs risques
- le besoin de prévenir les accidents et de minimiser les conséquences pour l'environnement
- l'information publiée par la Commission, conformément à l'article 16(2) ou par les organisations internationales.

En dehors des considérations comprises dans l'annexe IV de la Directive, il est également nécessaire de souligner l'importance de la pureté des matières premières utilisées dans la production des PCIGV-S, puisque l'utilisation de matières premières convenablement purifiées agit sur l'échelle de génération des déchets, et le traitement des déchets ou les techniques de réduction (se référer à la section 1.3.6 ci-dessus et voir les sections 8.4.2 et 8.4.3 ci-après).

Dans ce contexte, il est nécessaire de souligner que lorsque des minerais inorganiques sont utilisés, leurs impuretés finissent soit comme une émission, sous forme de déchets traitables ou intraitables, soit comme une partie du produit.

Par conséquent, il est important de préparer, pour chacun des procédés analysés, un bilan massique basique, afin d'illustrer les principales relations entre la quantité de matières premières utilisées et la

production de produits PCIGV-S. Même un bilan massique simplifié sera utile pour tirer des conclusions sur l'efficacité du matériel dans un procédé donné, tout comme sur la véracité des chiffres de consommation spécifique cités et leur écart avec des chiffres stœchiométriques qui, dans de nombreux cas, peuvent être une indication claire sur l'étendue pour une amélioration possible dans un procédé de PCIGV-S donné.

Les techniques et les niveaux d'émission présentés dans les sections 4 des précédents chapitres 2 à 7 du présent document, ne sont pas nécessairement appropriés pour toutes les installations analysées. Ceci découle du fait que dans les industries des PCIGV-S, plusieurs procédés technologiques sont appliqués, utilisant dans plusieurs cas des voies de procédé quelque peu différentes et des configurations d'installations spécifiques.

Ceux-ci sont choisis soit à cause de la disponibilité locale des matières premières et de la demande du marché, soit à cause d'autres contraintes, y compris l'infrastructure industrielle disponible localement et la main-d'œuvre qualifiée.

Dans certains cas, en dehors des techniques intégrées aux procédés et des mesures finales, les systèmes de gestion ont également été analysés. La référence est faite ici en particulier à la section 8.9, fournissant une information clé sur le système de management environnemental (SME), qui est un outil pour les installations IPPC que les opérateurs peuvent utiliser pour traiter les questions de conception, de construction, de maintenance, de fonctionnement et de déclassement, d'une façon systématique, démontrable.

Certains aspects environnementaux ne sont pas spécialement liés à l'industrie des PCIGV-S seule. Ces aspects horizontaux et locaux sont en rapport avec les procédés de production les plus industriels, et sont traités dans les documents de référence BREF concernant : les Principes Généraux de Contrôle (PGC), les systèmes de refroidissement industriels (CV), les systèmes de traitement/gestion des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique (CWW), et les émissions dues au stockage (ESB).

D'autre part, il existe plusieurs polluants et techniques disponibles appliqués dans l'industrie des PCIGV-S dans l'UE-25, qui peuvent être considérés comme communs dans ce secteur dans son ensemble et dans de nombreux cas reflètent une performance actuelle de certaines installations dans le secteur. Ceux-ci sont discutés dans les sections suivantes.

8.2 LES EMISSIONS DANS L'AIR APPLICABLES A L'INDUSTRIE DES PCIGV-S

8.2.1 Les polluants communs dans l'air rencontrés dans les procédés des PCIGV-S

Lorsqu'on compare les listes des principales substances polluant l'air à prendre en considération, si elles sont appropriées pour fixer des valeurs limites d'émission (VLE), les neufs polluants suivants émis dans l'air peuvent être considérés comme génériques de la production des PCIGV-S :

- le dioxyde de soufre et autres composés du soufre (exemple le sulfure d'hydrogène)
- les oxydes d'azote et autres composés d'azote (exemple l'ammoniac)
- le monoxyde de carbone
- le dioxyde de carbone
- les composés organiques volatiles
- les métaux et leurs composés
- la poussière (matière particulaire)
- le chlore et ses composés (exemple le chlorure d'hydrogène)
- le fluor et ses composés (exemple le fluorure d'hydrogène).

Ces polluants dérivent de l'annexe III de la Directive IPPC [11, le Conseil de l'UE, 1996], la liste des polluants de l'air identifiés dans EPER, très probablement rencontrés dans l'industrie des PCIGV-S [12, l'Agence européenne de l'environnement, 2004] et les polluants communément rencontrés dans de nombreux procédés de production des PCIGV-S [6, CEFIC, 2002].

En dehors des libérations de CO_2 dans l'air liées aux procédés provenant de la production du carbonate de sodium, du noir de carbone, de la silice synthétique pyrogène, du silicate de sodium, de l'oxyde de magnésium par combustion du carbonate de magnésium, du chlorure de calcium par combustion de dolomite, et de l'oxyde de zinc par le procédé direct, les émissions de CO_2 sont la plupart du temps liées à la production d'énergie – (les centrales électriques, les chaudières, qui font partie des sites, où les PCIGV-S sont produits) – et dans de nombreux cas, celles-ci ne sont pas directement liées à l'industrie des PCIGV-S (se référer au document de référence BREF sur LCP).

8.2.2 Les sources des émissions dans l'air dans l'industrie des PCIGV-S

Le tableau 8.1 ci-dessous montre les principales sources d'émissions dans l'air dans l'industrie PCIGV-S [6, CEFIC, 2002].

Il doit être lu conjointement avec les descriptions des procédés données dans les sections 2 des chapitres 2 à 7 du présent document de référence BREF.

Substance	Procédé	Volume du gaz d'échappement en Nm^3/t	Cl_2	HCl	SO_x	NO_x	NH_3	HF	Poussière	Autres
Fluorure d'aluminium	Du fluorure d'hydrogène, chapitre 7	Petit			**R***	R*		R	R	CO
Fluorure d'aluminium	De l'acide fluosilicique, chapitre 7	Grand			R*	R*			R	CO
Carbure de calcium	Réduction de la chaux dans un four électrique, chapitre 7	Moyen			R*	R*			R	CO
Noir de carbone	Voir le chapitre 4 sur le noir de carbone	Grand			R*	R*			R	
Oxyde de plomb	L'oxydation directe du plomb, chapitre 7	Moyen							R	Plomb
Oxyde de magnésium	De l'hydroxyde ou du chlorure, chapitre 7	Grand		R	R*	R*			*R*	
Phosphate (alimentation animale)	De la roche, de l'acide purifié, chapitre 6	Moyen		R		R	R(2)	**R**	R	P_2O_5
Silice synthétique amorphe	Voir le chapitre 5 sur la silice SA	Moyen	R	R		R*			R	CO, VOC
Carbure de silicium	Réaction du sable et du charbon, chapitre 7	Grand/moyen			R				R	CO
Bicarbonate de sodium	Voir le chapitre 2 sur le carbonate de sodium	Moyen			R*	R*	R		R	CO_2
Carbonate de sodium	Voir le chapitre 2 sur le carbonate de sodium	Grand			R*	R*	R		R	CO_2 , CO
Chlorate de sodium	Electrolyse du chlorure de sodium, chapitre 7	Moyen	R						R	H_2
Perborates de sodium	Des minerais de bore, chapitre 7	Grand							R	
Percarbonate de sodium	Procédé de cristallisation ou de pulvérisation, chapitre 7	Moyen							R	
STPP(1)	Réaction et calcination, chapitre 6	Grand			R*	R*			R	CO_2, P_2O_5
Silicates de sodium	Procédé du silicate alcalin, chapitre 7	Grand			R*	R*			R	**CO**
Zéolites	Voir le chapitre 7	Grand							R	
Dioxyde de	Voir le chapitre 3 sur le	Grand		R	R*				R	

titane	TiO_2									
Oxyde de zinc	Du zinc secondaire ou primaire, chapitre 7	Grand			R*	R*			R	CO
R = présence probable R* = la quantité de polluant émis dépend de la qualité d'un produit auxiliaire utilisé dans le procédé Notes : (1) STPP – tripolyphosphate de sodium ($Na_5P_3O_{10}$) ; (2) pour les phosphates utilisés dans l'alimentation animale, les émissions de NH_3 sont uniquement applicables au procédé produisant le phosphate monoammonique (PMA), qui est inférieur à 1 % du total de production de phosphates utilisés dans l'alimentation animale.										

Tableau 8.1 : Les sources d'émissions dans l'air dans l'industrie des PCIGV-S [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Le tableau 8.1 est loin de décrire tous les procédés utilisés à l'échelle industrielle pour produire les composants traités par le présent document, mais donne un aperçu supplémentaire de la production d'un PCIGV-S donné. Le volume de gaz d'échappement indique le volume total des émissions de gaz quittant l'unité de production et dégagé dans l'air après traitement, indépendamment du fait que ces émissions aient été traitées on non.

Cependant, il exclut le volume des émissions provenant des producteurs d'utilités partagées (par exemple les fumées provenant des centrales électriques ou des chaudières). Un jugement d'expert a été utilisé pour fournir une information qualitative sous forme d'un index avec trois catégories où « petit », « moyen » et « grand » signifient respectivement, <100, >100 et <1000, et >1000 Nm^3/tonne de produit fini.

La présence probable d'un polluant donné est généralement notée 'R' (pour applicable). L'index 'R*' signifie que la quantité de polluant émis dépend de la qualité d'un produit auxiliaire utilisé dans le procédé (exemple : un combustible).

8.2.3 Réduction des polluants génériques émis dans l'air

La liste suivante insiste sur les limitations de l'usage des émissions basées sur une concentration générique comme indication de ce que toute MTD particulière peut réaliser :

- Premièrement il est nécessaire de définir, dans chaque cas, la durée de la période de mesure. Bien sûr, une courte durée de mesure peut donner des valeurs qui dénaturent la véritable performance en cours de tout procédé de contrôle d'émission – se référer au document de référence MON BREF
- De manière similaire, la charge ou le volume traité influenceront la performance de la technique et, par conséquent, les conditions de mesure devraient être au niveau de la sortie de conception. Ceci est particulièrement valable pour certains procédés en aval et par lots, où la variation de charge inévitable peut limiter l'efficacité de la concentration du gaz émis – voir l'exemple des niveaux d'émission de SO_2 dans la section 8.2.3.3
- Les procédés chimiques et physiques doivent être pris en compte. Une technique particulière appliquée à un simple système chimique peut fonctionner d'une manière entièrement différente si elle est utilisée dans un système complexe où les interactions chimiques transversales peuvent contrôler la performance de la technique. De manière similaire, si la technique de contrôle de l'émission implique la dégradation catalytique de n'importe quel polluant particulier, alors un système simple avec aucun composant qui puisse empoisonner le catalyseur, sera certainement mieux exécuté dans un système simple que dans un système complexe.
- Le potentiel pour des effets inter-milieux nécessite d'être pris en compte, en particulier en supprimant des polluants de l'air, comme usage d'énergie additionnelle pour la réduction ou le déplacement de la pollution vers un autre milieu environnemental (pollution de l'eau, production de déchet solide) peut être compris.
- finalement, on doit dire que les coûts et la viabilité économique dans une certaine mesure jouent ici. Si, à cause des raisons décrites ci-dessus, l'application d'une technique particulière pour un système simple est rentable, cela ne signifie pas nécessairement que l'application d'une telle technique à un système complexe mène à la même conclusion. L'application d'une

technique donnée à un système complexe peut demander un nombre excessif d'unités de contrôle d'émission et/ou un temps en différé de procédé irréaliste pour maintenir les performances de l'équipement au niveau requis.

Une information générale et une information liée au procédé spécifique sur les plages d'émissions dans l'air connexes et les MTD AEL sont incluses toutes deux dans les chapitres 2 à 7.

On peut également trouver plus d'informations dans les documents de référence CWW et LCP BREF.

8.2.3.1 Chlore

La technique de réduction courante se compose d'un nettoyage alcalin, menant à une solution hypochlorite, qui est davantage détruite quand elle ne peux pas être récupérée pour la vente [6, CEFIC, 2002]. Les niveaux d'émission de chlore pouvant être obtenus inférieurs à 10 mg de Cl_2/Nm^3 de gaz d'échappement sont rapportés, conformément à [49,CEFIC-ASASP, 2002].

Par exemple, pour la production de la silice synthétique amorphe pyrogène, des niveaux d'émission de chlore de 3 – 10 mg de Cl_2/Nm^3 de gaz d'échappement sont obtenus (voir section 5.5.1). Aussi, dans la production de chlorate de sodium, des émissions de chlore de 0,05 – 1 g/t $NaClO_3$ sont obtenues (voir section 7.13.5).

8.2.3.2 Chlorure d'hydrogène

Les techniques usuelles de réduction se composent d'un nettoyage à l'eau, ou d'un nettoyage alcalin, ou de la combinaison des deux. Lorsque le nettoyage à l'eau est réalisé, la solution d'acide chlorhydrique qui en résulte est davantage détruite lorsqu'elle ne peut pas être récupérée pour la vente ou réutilisée [6, CEFIC, 2002].

Les exemples d'émissions de chlorure d'hydrogène réalisables dans l'industrie des PCIGV-S comprennent :

0,03 – 0,1 kg/t de pigment de TiO_2 dans la production du dioxyde de titane par la voie du procédé au chlorure (voir section 3.5.1)
< 10 mg/Nm^3 dans la production de la silice synthétique amorphe pyrogène (voir section 5.5.1)
10 – 30 mg/Nm^3 dans la production des phosphates utilisés dans l'alimentation animale manufacturés par la voie de l'acide chlorhydrique (voir section 6.5.3.2)
< 0,1 kg/t de $CaCl_2$ 100 % comme 36 % en poids de liqueur de $CaCl_2$ produite par la voie de l'acide-calcaire (voir section 7.11.5).

8.2.3.3 Dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre résulte souvent de la combustion de combustible dans les procédés des PCIGV-S (excepté pour le gaz naturel qui est virtuellement sans composants de soufre). Lorsque cela est possible, les mesures qu'on peut éviter, c'est-à-dire l'utilisation de combustible avec une teneur en soufre plus basse est préférée (conformément à la Directive 1999/32/EC, relative à la réduction de la teneur en soufre de certains combustibles liquides : l'huile combustible lourde <1 % S, gazole <0,1 % S). Lorsque cela est nécessaire, le dioxyde de soufre peut être réduit par un nettoyage alcalin [6, CEFIC, 2002] ou par une conversion catalytique en acide sulfurique [85, EIPPCB, 2004-2005].

Pour mieux illustrer un très large éventail des gammes de valeurs d'émission de SO_2 dans l'industrie des PCIGV-S, se référer aux exemples suivants :

- 1,3 – 1,7 kg/t de pigment TiO_2 dans la production de dioxyde de titane par la voie du procédé au chlorure (voir section 3.5.1)

- 1 – 6 kg/t de pigment TiO_2 dans la production de dioxyde de titane par la voie du procédé au sulfate (voir section 3.5.2)
- 10 – 50 kg/t de noir de carbone qualité caoutchouc produit, comme moyenne annuelle. Ces niveaux sont obtenus en admettant que le stock d'alimentation secondaire est le gaz naturel (voir section 4.5)
- < 32 kg/t de pigment d'oxyde de fer produit (équivalent à 1 200 mg/Nm^3) (voir section 7.5.6.5)
- < 0,6 kg/t pour les sections d'étape sèches appliquées dans la production de la magnésie calcinée, commençant par de la saumure de $MgCl_2$ et de la dolomite (voir section 7.7.5)
- 100 – 200 mg/Nm^3 (valeurs par demi-heure en moyenne) dans la production du silicate de sodium par voie de fusion, à la fois pour des fours continus et discontinus (voir section 7.8.5)
- 6,4 – 11 kg/t 100 % de carbure de silicium, basé sur le réglage des fours freiland (voir section 7.9.5)
- pour la manufacture du sulfite de sodium avec livraison de SO_2 au site, les niveaux de < 20 mg/Nm^3 sont obtenus (émissions dans l'air de SO_2 provenant du stockage du SO_2 liquide) (voir section 7.16.5)
- pour la principale étape du procédé de production du sulfite de sodium et des produits apparentés, des taux de <20 mg/Nm^3 sont obtenus (émissions de SO_2 dans l'air provenant des réacteurs de sulfite manipulant un gaz presque pur ou de charge basse), et < 150 mg/Nm^3 (émissions de SO_2 dans l'air provenant des réacteurs de sulfite manipulant un gaz support inerte ou de charge élevée), sont obtenus (voir section 7.16.5).
- < 0,6 kg/t d'oxyde de zinc produit par le procédé direct (voir section 7.17.5)
- dans la production de l'oxyde de zinc par le procédé indirect (voir section 7.17.5) :
    - < 0,15 kg/t par la voie électrothermique indirecte
    - < 0,2 kg/t par la voie de cornue à moufle indirecte
    - < 0,1 kg/t par la voie de rectification indirecte
    - < 0,2 kg/t par la voie de cornue indirecte
    - < 0,2 kg/t par la voie du four rotatif indirecte
- < 0,2 kg/t d'oxyde de zinc produit par le procédé chimique humide (voir section 7.17.5).

8.2.3.4 oxydes d'azote

Les oxydes d'azote résultent souvent de la combustion de carburant dans le procédé des PCIGV-S (se référer au document de référence LCP BREF). Dans certains cas, des mesures de contrôle sont prises pour minimiser leur production et il n'y a pas d'autre réduction fournie [6, CEFIC, 2002]. Les émissions de NO_X peuvent être réduites en appliquant à la fois les mesures finales primaires et secondaires (pour une meilleure illustration, se référer aux sections 4.4.1 (mesures primaires) et 4.4.4 et 4.4.5 (mesures secondaires, respectivement SNCR et SCR).

Pour une illustration de la complexité dans les gammes de valeurs d'émission de NO_2 dans l'industrie des PCIGV-S, se référer aux exemples suivants :

- 0,6 – 1 g/Nm^3 dans l'industrie du noir du carbone (moyenne horaire) (voir section 4.5).
- dans le four de déshydratation du sulfate ferreux, des niveaux jusqu'à <2,6 kg/t de pigment d'oxyde de fer produit sont obtenus (équivalent à 150 mg/Nm^3) (voir section 7.5.6.5)
- <2,1 – 4,4 kg/t pour les sections d'étape humide appliquées dans la production de magnésie calcinée, commençant par de la saumure de $MgCl_2$ et de la dolomite (voir section 7.7.5)
- 400 – 640 mg/Nm^3 de gaz d'échappement (four à réservoir, la gamme inférieure est pour le carburant liquide, et la gamme supérieure pour le carburant gazeux utilisé)

dans l'industrie du silicate de sodium (valeur moyenne par ½ heure) (voir section 7.8.5)

- <0,75 kg/t d'oxyde de zinc produit par le procédé direct (voir section 7.17.5)
- dans la production de l'oxyde de zinc par le procédé indirect (voir section 7.17.5) :
  - < 0,125 kg/t par la voie électrothermique indirecte
  - <0,3 kg/t par la voie de cornue à moufle indirecte
  - < 0,8 kg/t par la voie de rectification indirecte
  - < 0,5 kg/t par la voie de cornue indirecte
  - < 0,3 kg/t par la voie du four rotatif indirect

8.2.3.5 Ammoniac

Les émissions de NH_3 sont généralement réduites par un nettoyage humide (par exemple de l'eau, de la saumure et de l'eau acide) et la solution résultante est davantage traitée, ou, lorsque cela est possible, récupérée pour être réutilisée ou vendue [6, CEFIC, 2002].

Le traitement de l'effluent contenant l'ammoniac est un cas typique où les effets inter-milieux (la suppression de l'ammoniac de la phase gazeuse peut conduire à une émission dans la phase liquide) doivent en particulier être pris en considération. Les traitements appropriés sont généralement spécifiques à la production ou au procédé, et leur applicabilité requiert une évaluation spéciale [85, EIPPCB, 2004-2005].

Différents types de concentrations finales peuvent être observés selon les caractéristiques de l'effluent gazeux à traiter, les procédés où le traitement est appliqué, et les techniques supplémentaires qui permettent la récupération de NH_3. Par exemple, pour l'étape principale du procédé de production du sulfite de sodium et des produits qui en dérivent, des émissions de 5 mg des NH_3/ Nm^3 provenant de la manipulation de l'ammoniac et des section de traitement peuvent être obtenues en utilisant un nettoyage à l'eau (voir section 7.16.5).

8.2.3.6 COV

Les émissions de COV peuvent survenir dans certains procédés où des substances naturelles sont soumises à de hautes températures. Plusieurs techniques de réduction (par exemple l'oxydation thermique/catalytique et l'absorption, l'adsorption) peuvent être utilisées [6, CEFIC, 2002].

Pour les émissions de COV, le document de référence CWW BREF cite une performance réalisable (% de suppression de polluant) qui varie selon la technique appliquée : 50 – 99 % pour le nettoyage humide, 80 – 95 % pour l'adsorption, 75 – 99 % pour le traitement biologique, 90 – 99 % pour l'oxydation catalytique, 95 – 99 % pour l'oxydation thermique, et jusqu'à 99,9 % pour la séparation par membrane.

8.2.3.7 Poussière

Les émissions de poussière résultent de tous les procédés des PCIGV-S. Elles proviennent soit du procédé lui-même – par exemple de l'évent d'un séchoir de produit ou d'un réacteur, ou de la manipulation de la substance, ou de la finition du produit tel qu'un broyage ou une réduction en poudre – un exemple typique est l'air qui a été utilisé pour les aéroducs. Plusieurs techniques (par exemple les cyclones, les filtres à sacs et les laveurs) peuvent être utilisées pour traiter les courants canalisés [6, CEFIC, 2002], mais le traitement qui est approprié dépendra du type de courant : débit de l'air à traiter, type de poussière (par exemple, de nature fine et chimique), conditions de température, d'humidité, de pH. Cette section aborde les courants d'air canalisés 'secs', c'est-à-dire dont – en fonction de la température – l'humidité est en dessous du point de rosée.

Les contraintes majeures suivantes et les effets inter-milieux ont besoin d'être pris en compte pour la réduction de la poussière [85, EIPPCB, 2004-2005] :

- les émissions de poussière et la faisabilité de leur réduction dépendront du procédé considéré mais aussi de la qualité et des caractéristiques du produit fini requis (par exemple broyage pour la taille de particules, manipulation pour un conditionnement et un séchage)
- la poussière retirée du courant d'air peut être transférée soit vers de l'eau (par exemple eau de lavage), soit en déchets (matériel de filtre usagé). Lorsque la poussière se compose essentiellement de produits chimiques inorganiques, et lorsque ceux-ci ne peuvent pas être récupérés pour un recyclage dans le procédé, alors il convient d'évaluer et si cela vaut la peine (coût économique, effets inter-milieux) de transférer le produit chimique hors de l'air dans de l'eau ou en déchet solide
- tous les systèmes de réduction de poussière auront des effets inter-milieux, incluant la consommation d'énergie, la consommation de matières premières (nouveaux matériaux filtrants, installation), la production de déchets (par exemple filtres usagés), ainsi que des coûts économiques, et tout cela augmentera d'une manière exponentielle si de plus bas niveaux d'émissions sont requis.
- les effets inter-milieux et les coûts économiques seront plus élevés pour certains procédés de courants d'air avec des caractéristiques comme une température élevée, les taux d'écoulement de l'air élevés, une humidité, et certaines caractéristiques physico-chimiques de la poussière (par exemple des particules inférieures au micron).
- les effets inter-milieux, la consommation d'énergie et la faisabilité économique pour la réduction de la poussière doivent être comparés aux avantages environnementaux de la réduction des niveaux d'émission de poussière, comme une fonction des caractéristiques (propriétés physico-chimiques) de la poussière dans un procédé PCIGV-S donné, et de son impact local sur l'environnement et les êtres humains.
- les valeurs d'émission de poussière provenant uniquement d'une seule source ne peuvent être traitées comme figure 'universelle' appropriée pour définir des niveaux d'émission qui sont les plus représentatifs de la famille des PCIGV-S.

A titre d'illustration, les différents niveaux de concentrations d'émission de poussière rencontrées dans l'industrie des PCIGV-S sont montrés ci-dessous :

- <5 – 50 mg/Nm3 dans la production du carbonate de sodium (voir section 2.5)
- 0,1 – 0,2 kg/t de pigment TiO2 dans la production du dioxyde de titane par le procédé au chlorure (voir section 3.5.1)
- 0,004 – 0,45 kg/t de pigment TiO2 ou <5 –20 mg/Nm3 dans la production de dioxyde de titane par le procédé au sulfate (voir section 3.5.2)
- 10 – 30 mg/Nm3 (à 10 % de O2) dans la production du noir de carbone (une demi-heure en moyenne). Ce niveau est uniquement représentatif pour les équipements du noir de carbone avec un empilement simple [85, EIPPCB, 2004-2005] (voir section 4.5)
- <20 – 50 mg/Nm3 dans la production de la silice synthétique amorphe pyrogène (voir section 5.5.1)
- <10 – 20 mg/Nm3 dans la production de la silice synthétique amorphe précipitée. Pour certaines qualités de produit, des valeurs jusqu'à 40 mg/m^3 sont attendues (voir section 5.5.2)
- Dans la production des phosphates inorganiques :
    - <20 mg/Nm^3 (courants d'air sec) pour la production des STPP de qualité détergent basés sur l'acide phosphorique vert (voir section 6.5.1), STPP de qualité détergent et alimentation basés sur l'acide phosphorique humide purifié (voir section 6.5.2) et PDC phosphate utilisé dans l'alimentation animale manufacturé par la voie de l'acide phosphorique (voir section 6.5.3.1)

- 10 – 50 mg/Nm^3 (courants d'air sec) dans la production du PDC phosphate utilisé dans l'alimentation animale manufacturé par la voie de l'acide chlorhydrique (voir section 6.5.3.2)
- 0,05 kg/t d'AIF_3 dans la production du fluorure d'aluminium par le procédé à la fluorine sèche et 0,1 kg/t d'AIF_3 dans la production du fluorure d'aluminium par le procédé à l'acide fluosilicique humide (voir section 7.1.5)
- 1 – 5 mg/Nm^3 dans la production du carbure de calcium (voir section 7.2.5)
- 0,004 – 0,08 kg/t de sulfate ferreux séché heptahydraté et monohydraté produit (voir section 7.5.3.5)
- 0,03 – 0,5 kg/t de sulfate ferrique solide produit (voir section 7.5.4.5)
- 1,3 kg/t de pigment d'oxyde de fer produit (voir section 7.5.6.5)
- < 0,1 – 0,2 mg/Nm^3 dans la production d'oxyde de plomb (voir section 7.6.5)
- <0,3 kg/t pour les sections d'étape anhydre appliquées dans la production de la magnésie calcinée commençant par de la saumure de MgCl2 et de la dolomite (équivalent à <35 mg/Nm^3) (voir section 7.7.5)
- dans la production du silicate de sodium par la voie de fusion, des concentrations de 10 – 20 mg/Nm^3 (valeurs moyennes d'une ½ heure) en utilisant un four à cuve continu et de 30 – 60 mg/Nm^3 (valeurs moyennes d'une ½ heure) en utilisant un four à chaleur tournante, (voir section 7.8.5) sont obtenues.
- 13 kg/t 100 % de SiC dans la production du carbure de silicium en utilisant un réglage de four traditionnel (voir section 7.9.5)
- <0,8 kg/t de zéolites produites et <1,5 kg/t de zéolites spéciales produites, toutes deux manufacturées par le procédé à étape anhydre (voir section 7.10.5)
- <5 –20 mg/Nm^3 dans la production du perborate de sodium tétrahydraté et du perborate de sodium monohydraté (voir section 7.14.5)
- <5 – 20 mg/Nm^3 dans la production de percarbonate de sodium (voir section 7.15.5)
- <20 mg/Nm^3 dans l'étape principale du procédé de production du sulfite de sodium et des produits apparentés (voir section 7.16.5)
- <0,05 kg/t d'oxyde de zinc produit par le procédé direct (voir section 7.17.5)
- dans la production de l'oxyde de zinc par le procédé indirect (voir section 7.17.5) :
- <0,7 kg/t via la voie électrothermique indirecte
- <0,25 kg/t via la voie de cornue à moufle indirect
- <0,25 kg/t via la voie de rectificateur indirect
- < 0,05 kg/t via la voie de cornue indirecte
- <0,17 kg/t via la voie du four rotatif indirect
- <0,7 kg/t d'oxyde de zinc produit par le procédé chimique humide (voir section 7.17.5).

8.2.3.8 Monoxyde de carbone

Les émissions de monoxyde de carbone résultent de la combustion des carburants, et le niveau d'émission dépend en même temps du procédé dans lequel la combustion a lieu et de la qualité du carburant. Lorsque les conditions du procédé le permettent, un contrôle des conditions de combustion, par exemple au moyen d'un système de contrôle de pointe, est la voie la plus courante pour réduire les émissions de monoxyde de carbone [6, CEFIC, 2002].

Pour les sections d'étape anhydre appliquées dans la production de la magnésie carbonisée commençant par de la saumure de $MgCl_2$ et de la dolomite, des émissions de CO de 3,5 – 14,5 kg/t sont obtenues (voir Section 7.7.5).

8.2.3.9 Dioxyde de carbone

Dans le secteur de l'industrie des PCIGV-S, les émissions de CO_2 prédominantes résultent de la combustion des carburants, utilisés pour une alimentation en énergie sous différentes formes requises dans les procédés de production. Par conséquent, le potentiel d'augmentation du rendement énergétique dans l'industrie des PCIGV-S, aussi bien du côté de l'alimentation en énergie que du côté de la demande énergétique, est d'une importance capitale pour la réduction des émissions de CO_2 dans l'air dans cette industrie. Les émissions de dioxyde de carbone sont l'un des indicateurs clés du développement durable du secteur industriel chimique dans l'UE – se référer à la Section 1.1.1.8.

Du côté du procédé dans l'industrie des PCIGV-S, les émissions de dioxyde de carbone sont rencontrées dans de nombreux procédés analysés mais, à cause des volumes de CO_2 impliqués, ils sont essentiellement caractéristiques des équipements de carbonate de sodium, lorsque le calcaire et le coke sont utilisés pour le procédé de production du gaz de CO_2 pour la production de carbonate de sodium – se référer à la Section 2.4.3. Les émissions de CO_2 depuis le procédé de carbonate de sodium sont dans la gamme de 0,2 – 0,4 tonne de 100 % de CO_2 par tonne de carbonate de sodium produit.

Mis à part le contrôle des conditions de combustion du calcaire pour minimiser les pertes de CO_2 dans l'atmosphère, l'optimisation du procédé et la réutilisation du gaz de CO_2 depuis la section de calcination dans le procédé, une possibilité supplémentaire de réduire les émissions de CO_2 dans le complexe industriel du carbonate de sodium consiste à intégrer une unité de carbonate de sodium à une unité de bicarbonate de sodium, qui est un consommateur net de dioxyde de carbone [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Lesczynski et al, 1978].

Les valeurs d'émission obtenues de CO_2 sont également rapportées pour la production de l'oxyde de zinc (voir Section 7.17.5), qui sont :

- 875 kg/t d'oxyde de zinc produit par le procédé direct
- dans la production de l'oxyde de zinc par le procédé indirect :
    - 130 kg/t via la voie électrothermique indirecte
    - 450 kg/t via la voie de la corne à mufle indirecte
    - 950 kg/t via la voie de rectification indirecte
    - 420 kg/t via la voie de la corne indirecte
    - 330 kg/t via la voie du four rotatif indirect

Il devrait également être noté que plusieurs émissions de CO_2 couvertes dans ce document sont sous la compétence des programmes de commerce de l'émission de dioxyde de carbone national et de l'UE – se référer à l'article 9 de la directive IPPC.

8.2.4 Mesures pour réduire ou prévenir les dégagements dans l'air

La pollution de l'air importante résulte de la production d'énergie dans les centrales électriques et des équipements de production des PCIGV-S. Les émissions depuis les centrales électriques se composent habituellement de polluants de l'air typiques SO_2, NO_X, poussière et du gaz à effet de serre CO_2, qui sont tous détaillés dans le document de référence BREF sur les grandes installations de combustion.

Les polluants de l'air provenant des équipements de production eux-mêmes peuvent être émis :

- du procédé des effluents gazeux, qui ont été libérés. Conformément au procédé utilisé, ils peuvent comprendre des gaz de combustion (par exemple CO, CO_2, SO_X, NO_X), des nuages de vapeur d'eau visibles, un gaz de réaction comme le CO_2, des gaz résiduels non totalement supprimés par les systèmes de réduction (par exemple des gaz acides, l'ammoniac), des particules de brume et de poussière
- des systèmes de manipulation de matériel solide (par exemple l'air provenant des transporteurs pneumatiques)
- de l'aération des récipients et des tuyaux (par exemple l'air déplacé des récipients durant le remplissage)

- des émissions accidentelles dans l'atmosphère (par exemple une décharge à travers des soupapes de sûreté)
- de sources diffuses (par exemple brides, valves, etc.).

Ces émissions peuvent résulter d'opérations normales, de troubles du processus, des opérations de démarrage et d'arrêt.

Plusieurs procédés produisant des composants de PCIGV-S utilisent des matières corrosives et/ou toxiques, et une attention particulière doit être accordée pour les émissions accidentelles et fugitives de gaz contenus dans les récipients et les tuyaux. Même de toutes petites fuites ne peuvent pas être tolérées. L'odeur forte, les émissions de poussière visibles ou le caractère agressif de ces composants les rendent facilement détectables.

Il convient d'agir pour réduire les émissions de substances dangereuses en considérant les exigences de sécurité, les propriétés et la concentration des substances, les exigences légales et les coûts des pertes de matériel. Les points suivants peuvent être particulièrement adaptés:

- l'enregistrement, l'estimation et le contrôle permanent de l'émission des sources correspondantes
- la réduction des flux d'effluents
- un raccordement de la phase gazeuse entre les différents récipients contenant des substances compatibles si l'une est vidée en même temps qu'une autre est remplie
- l'utilisation d'un système d'échantillonnage clos
- l'utilisation de brides pleines autant que possible pour garantir l'étanchéité (par exemple sur les valves de vidange uniquement utilisées pour la maintenance)
- lorsque cela est approprié et possible, une réduction des émissions diffuses au moyen de mesures du procédé (par exemple fonctionnement de l'installation légèrement sous la pression atmosphérique), de mesures de prévention (par exemple brides remplacées par des connexions soudées, utilisation de pompes étanches, et des soupapes à soufflet) et de mesures de minimisation (par exemple les systèmes d'étanchéité de haute performance comme les joints d'étanchéité et les brides efficaces, les soupapes et les pompes avec une garniture d'intégrité élevée) – se référer également au document de référence LVOC BREF (illustrant le principe selon lequel plus les émissions depuis l'empilement sont réduites, plus des émissions diffuses importantes se font à un site donné)
- avoir des programmes périodiques de détection des fuites et exécuter une maintenance sur la base des résultats (par exemple le contrôle des soupapes)
- la vidange des effluents gazeux dans des unités de traitement appropriées (par exemple un oxydant catalytique ou thermique pour des gaz déchets, ou le lavage de gaz déchet)
- l'utilisation de systèmes de dépoussiérage spéciaux.
- L'impact et l'efficacité des mesures préventives environnementales doivent être pris en considération et évalués en prenant en compte les effets inter-milieux possibles.
- Des techniques génériques de nettoyage des eaux usées ou des effluents gazeux sont spécifiées dans les Systèmes de Gestion/Traitement des Eaux Usées et des Gaz Résiduaires Courants dans le Secteur Chimique du document BREF (CWW), tandis que des techniques spécifiques, lorsqu'elles sont pertinentes, sont décrites dans les Chapitres 2 à 7 du présent document.

8.2.4.1 Les techniques disponibles pour réduire les émissions dans l'air

Des techniques pour réduire les émissions dans l'air en relation avec le composant chimique inorganique à supprimer (matières sèches, matières humides, particules inorganiques, composants inorganiques gazeux ou vapeur, et odeur), et en relation avec le débit du gaz résiduaire sont énumérées dans le document de référence BREF sur les Systèmes de Gestion/Traitement des Eaux Usées et des Gaz Résiduaires Courants dans le Secteur Chimique (CWW).

Une liste simplifiée des techniques pour réduire les émissions dans l'air en relation avec le composant chimique inorganique à supprimer est donnée ci-dessous dans le Tableau 8.2. Se référer également au document CWW BREF.

Technique	Matière sèche	Matière humide	Composants inorganiques particulaires	Composants inorganiques sous forme de gaz et de vapeur	Odeur
Séparation de poussière					
Séparateur	x	x	x		
Cyclone	x	x	x		
Laveur à pulvérisation auto-induite	x	x	x		
Laveur de poussière	x	x	x		
Dépoussiéreur électrostatique	**x**	x	x	(x)	
Filtration de poussière					
Filtre en tissu	x		x		
Filtre compact	x		x		
Filtre compact amélioré	x		x		
Filtre en céramique	x		x		
Filtre HEAF		x			
Filtre à brouillard		x			
Condensation					
Condensateur				(x)	x
Adsorption					
Charbon activé				x	x
Adsorption régénérative					x
Filtre à zéolite	(x)	(x)	(x)		x
Absorption					
Laveur	(x)	(x)	(x)	x	x
Laveur (alcalin)	(x)	(x)	(x)	x	x
Laveur (alcalin-oxydation)	(x)	(x)	(x)		x
Laveur (acide)	(x)	(x)	(x)	x	
Biologique					
Bio-filtration					x
Bio-filtre				x	x
Bio-laveur				x	x
Oxydation					
Injection d'oxygène actif					x
Incinérateur thermique					x
Incinérateur catalytique					x
Incinérateur récupératif					x
Incinérateur régénératif					x
Divers					
Injection de chaux sèche				x	
Injection de chaux semi-sèche				x	
FNVR				x	
SCR				x	
Laveur de NO_X				x	
Filtration sur membrane				x	
x – application primaire ; (x) – application secondaire Note : ces techniques peuvent ne pas être applicables à tous les procédés de PCIGV-S					

Tableau 8.2 : Techniques pour réduire les émissions des composants chimiques inorganiques dans l'air [13, EIPPCB, 2000]

A leur tour, des techniques de réduction des émissions dans l'air en rapport avec le débit du gaz résiduaire sont énumérées ci-dessous dans le Tableau 8.3. Se référer également au document de référence CWW BREF.

Technique	100 (m^3/h)	1 000 (m^3/h)	10 000 (m^3/h)	100 000 (m^3/h)
Séparation de poussière				
Séparateur	x	x	xx	xx
Cyclone	x	xx	xx	x
Laveur à pulvérisation auto-induite		x	x	
Laveur de poussière		x	xx	x
Dépoussiéreur électrostatique étape-1			x	x
Dépoussiéreur électrostatique étape -2	**xx**	xx	x	
Filtration de poussière				
Filtre en tissu	x	x	xx	xx
Filtre compact		xx	x	x
Filtre compact amélioré		xx	x	x
Filtre en céramique		xx	x	x
Filtre HEAF	x	xx	xx	
Filtre à brouillard		x	xx	x
Condensation				
Condensateur	x	x	xx	x
Adsorption				
Charbon activé	x	xx	xx	x
Adsorption régénérative	x	xx	xx	x
Filtre à zéolite	x	x	x	x
Absorption				
Laveur	x	x	xx	xx
Laveur (alcalin)	x	x	xx	xx
Laveur (alcalin-oxydation)	x	x	xx	x
Laveur (acide)	**x**	x	xx	xx
Biologique				
Bio-filtration	x	xx	x	x
Bio-filtre	x	x	xx	x
Bio-laveur	x	x	xx	xx
Oxydation				
Injection d'oxygène actif		x	xx	x
Incinérateur thermique		x	x	
Incinérateur catalytique		x	x	
Incinérateur récupératif		x	x	
Incinérateur régénératif		x	x	
Divers				
Injection de chaux sèche			x	
Injection de chaux semi-sèche			x	x
FNVR	x	x	x	x
SCR		x	xx	xx
Laveur de NO_x		xx	xx	xx
Filtration sur membrane	x	x		
x – application ; xx – application plus commune Note : ces techniques peuvent ne pas être applicables à tous les procédés de PCIGV-S				

Tableau 8.3 : Techniques pour réduire les émissions dans l'air en rapport avec le débit de gaz résiduaire [13, EIPPCB, 2000]

8.3 Emission dans l'eau applicable à l'industrie des PCIGV-S

8.3.1 Les polluants d'eau communs rencontrés dans les procédés des PCIGV-S

Lorsqu'on compare les listes des principales substances polluant l'eau à prendre en considération si elles sont pertinentes pour fixer des valeurs limites d'émission (ELV), les huit polluants suivants émis dans l'eau peuvent être considérés comme génériques de l'industrie des PCIGV-S :

- chlorures
- sulfates
- phosphates
- ammoniac
- fluorures
- métaux et métaux lourds (y compris Zn, Cr, et Pb et leurs composés)
- substances inorganiques
- matières en suspension.

Ces polluants dérivent de l'Annexe III de la Directive IPPC [11, Le Conseil de l'UE, 1996], la liste des polluants de l'eau identifiés dans EPER, plus vraisemblablement rencontrés dans l'industrie des PCIGV-S [12, l'Agence Européenne de l'Environnement, 2004] et les polluants rencontrés couramment dans de nombreux procédés de production des PCIGV-S [6, CEFIC, 2002].

Mis à part les polluants de l'eau courants mentionnés ci-dessus rencontrés dans les procédés des PCIGV-S, également (cependant à un degré moindre) d'autres substances polluant l'air qui peuvent avoir une influence défavorable sur l'équilibre de l'oxygène ou bien qui sont toxiques, ainsi que les cyanures et l'arsenic et ses composés peuvent être trouvés dans certains cas dans l'industrie des PCIGV-S.

8.3.2 Les sources des émissions dans l'eau dans l'industrie des PCIGV-S

Le tableau 8.4 ci-dessous montre les sources des émissions dans l'eau dans l'industrie des PCIGV-S.

Il doit être lu conjointement avec les descriptions des procédés données dans les Sections 2 des Chapitres 2 à 7 du présent document [6, CEFIC, 2002].

Le tableau 8.4 est loin de décrire tous les procédés utilisés à l'échelle industrielle pour produire les composants couverts par ce document, mais donne un aperçu supplémentaire de la production d'un PCIGV-S en question.

Le volume d'eaux usées indique le volume total des émissions aqueuses quittant l'unité de production et dégagé après le traitement. Cependant, la purge du circuit d'eau de refroidissement, l'eau de pluie et les émissions provenant des producteurs d'utilités partagées ne sont pas comprises.

En raison de la variété des situations, il n'est souvent pas possible de donner, même approximativement, des chiffres pour le volume d'eau usée. Un jugement d'expert a été utilisé pour fournir une information qualitative sous la forme d'un index avec trois gammes où 'Petit', 'Moyen' et 'Grand' signifient respectivement, <0,3, >0,3 et <3, et >3 m^3/tonne de produit fini.

La présence probable d'un polluant donné est notée par 'R' (pour applicable).

Le tableau 8.4 illustre les émissions potentielles de l'industrie des PCIGV-S dans l'eau.

Substance	Procédé	Eaux usées par volume en m^3/t	Cl^-	$SO4^{2-}$	NH^{4+}	F^-	Matière en suspension	Autre
Fluorure d'aluminium	Du fluorure d'hydrogène, Chapitre 7	Petit				R	R	
Fluorure d'aluminium	De l'acide fluosilicique, Chapitre 7	Grand				R	R	
Noir de carbone	Voir Chapitre 4 sur le noir de carbone	Petit						
Oxydes de plomb	Oxydation de plomb directe, Chapitre 7	Petit						
Oxyde de magnésium	De l'hydroxyde ou du chlorure, Chapitre 7	Petit	R				R	
Phosphate (alimentation animale)	De la roche, acide purifié, Chapitre 7	Moyen/Grand	R		R	R	R	P_2O_5
Silice (synthétique amorphe)	Chapitre 5 sur silice SA	Grand		R			R	
Carbure de silicium	Réaction du sable et du charbon, Chapitre 7	Petit					R	
Bicarbonate de sodium	Chapitre 2 sur le carbonate de sodium	Moyen	R					Na^+, $CO_3^=$
Carbonate de sodium	Chapitre 2 sur le carbonate de sodium	Grand	R	R	R		R	Ca^{++}, Na^+, métaux H.
Chlorate de sodium	Electrolyse du chlorure de sodium, chapitre 7	Petit	R					ClO^-, ClO^{3-}, Cr^{6+}
Perborate de sodium	Depuis des minerais de bore, chapitre 7	Moyen/Grand						Bore, H_2O_2
Percarbonate de sodium	Procédé de cristallisation ou pulvérisation, chapitre 7	Moyen/Grand				R	R	H_2O_2, Na^+
STPP	Réaction et calcinations, chapitre 6	Petit					R	P_2O_5
Silicates de sodium	Procédé du silicate alcalin, Chapitre 7	Petit					R	
Zéolites	Voir Chapitre 7	Grand					R	
Dioxyde de titane	Voir Chapitre 3 sur TiO_2	Grand	R	R			R	Fe, métaux H.
Oxyde de zinc	Du zinc secondaire/primaire, Chapitre 7	Petit					R	
(1) STPP – Tripolyphosphate de sodium ($Na_5P_3O_{10}$) ;								

Tableau 8.4 : Les sources des émissions dans l'eau dans l'industrie des PCIGV-S basées sur [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

8.3.3 Réduction des polluants génériques émis dans l'eau

Sauf indications contraires données dans les chapitres 2 à 7 du présent document (se référer également au document de référence CWW BREF), les techniques courantes suivantes pour la réduction des polluants émis dans l'eau sont considérées appropriées pour l'industrie des PCIGV-S [6, CEFIC, 2002], [69, Agence de l'Environnement, 1999], [70, Agence Environnement, 1999], [13, EIPPCB], [100, Agence Environnement, 2004].

Dans ce contexte, il est nécessaire d'insister davantage sur les restrictions de l'usage de la concentration générique basée sur les émissions comme une indication de ce que n'importe quelle MTD particulière peut obtenir. Les limitations majeures ont été énumérées dans la section 8.2.3 ci-dessus et, comme la plupart d'entre elles s'appliquent également à la réduction des polluants génériques émis dans l'eau, il ne serait pas raisonnable de les répéter ici. Il devrait être ajouté, cependant, que les techniques de réduction conçues pour réduire les émissions dans l'air peuvent avoir certaines implications sur le volume, la concentration et les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent aqueux.

8.3.3.1 Chlorures

Les chlorures inorganiques contenus dans un courant d'eaux usées ne sont généralement pas réduits, mais libérés dans l'environnement [6, CEFIC, 2002]. Cependant, ceci est fortement dépendant de l'environnement récepteur et du composé émis [85, EIPPCB, 2004-2005].

8.3.3.2 Sulfates

Lors de l'émission de sulfates dans l'environnement aqueux, il n'est pas possible, à cause des considérations locales, de séparer la part des sulfates qui peuvent être supprimée, par exemple par précipitation avec de la chaux (ou de la pierre à chaux pour former du gypse qui peut être vendu en tant que produit lié).

Un excès de chaux permet une réduction dans la libération des sulfates, mais ceci mène bien sûr à une utilisation accrue de chaux [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.3 Phosphates

Les phosphates solubles peuvent être supprimés sous la forme de calcium insoluble/phosphates de fer au moyen d'une précipitation (par exemple avec de la chaux ou du $FeCl_3$), de manière semblable au cas du déphosphatage de l'eau dans les systèmes de traitement des eaux usées municipaux [85, EIPPCB, 2004-2005].

8.3.3.4 Ammoniac

Lorsque de grandes quantités d'ammoniac sont en jeu, celui-ci peut être récupéré par distillation par entraînement à la vapeur sous des conditions de pH contrôlé [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.5 Fluorures

Les fluorures solubles peuvent être supprimés sous la forme de fluorure de calcium insoluble au moyen d'une précipitation avec, par exemple de la chaux [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.6 Métaux et métaux lourds

Les métaux sont les contaminants habituels des matières premières des PCIGV-S (par exemple des minerais) et ils terminent avec le produit, sous forme de déchet solide, ou dissous dans les courants

d'eaux usées. Dans ce dernier cas, et quand il est nécessaire d'éviter de les rejeter dans la masse d'eau, le procédé conventionnel consiste en une précipitation et une séparation des hydroxydes de métaux insolubles, des sulfures ou des phosphates.

Le dégagement du métal dépend de nombreux facteurs, tels que le métal lui-même ; la nature de l'agent de précipitation et la présence d'autres métaux ou matières organiques. Aussi, un excès du réactant permet la réduction dans la libération de métal, mais ceci conduit alors à une libération accrue du réactant lui-même [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.7 Substances inorganiques

Les techniques de réduction sont, dans la plupart des cas, typiques pour chaque procédé de PCIGV-S individuel, et ont été décrites dans les Chapitres 2 à 7 du présent document.

8.3.3.8 Les matières en suspension

Les matières suspendues sont un problème majeur dans la production des PCIGV-S. Il y a de nombreuses voies, utilisées individuellement ou en combinaison, pour éliminer les matières en suspension des courants d'eaux usées : la floculation, la décantation naturelle ou assistée mécaniquement, l'aéroflottation, la filtration, etc. sont les techniques les plus largement utilisées [6, CEFIC, 2002].

8.3.4 Mesures disponibles pour contrôler les polluants de l'eau

8.3.4.1 Mesures pour réduire ou prévenir les libérations dans l'eau

Les eaux usées proviennent essentiellement :

- de l'eau du procédé
- des procédures de nettoyage
- des systèmes de refroidissement (voir le document de référence BREF sur les systèmes de refroidissement industriels).

Elle est généralement collectée par des réseaux d'assainissement séparés où l'eau usée et l'eau de pluie non polluée sont évacuées séparément, sans effet diluant, dans les installations de traitement d'eaux usées. Selon le site et la nature des polluants, le système de traitement des eaux usées peut être un système central pour plusieurs unités ou un système dédié pour une installation donnée, ou une combinaison des deux.

Quelques caractéristiques d'un système de traitement d'eaux usées :

- un traitement commun peut offrir l'avantage d'un lissage des débits, d'une égalisation du pH, d'une atténuation de la température et d'une réduction du coût de traitement par l'économie de l'effet d'échelle
- l'inconvénient d'un système de traitement commun peut être le volume accru qui nécessite d'être traité, lorsqu'un polluant spécifique – typiquement pour des PCIGV-S une substance inorganique de faible solubilité – est présent seulement dans certains flux, et de diluer certains polluants à des concentrations proches de, ou en dessous de leurs limites de détection, ce qui crée des problèmes pour un contrôle efficace
- dans le cas de l'industrie des PCIGV-S, les systèmes de traitement d'eaux usées communs sont moins populaires que d'autres procédés comme la production de produits chimiques organiques (voir les documents de référence CWW et LVOC BREF).

Il existe différentes techniques de réduction pour éviter les émissions d'eaux usées :

- les techniques d'économie d'eau, par exemple les procédés à contre-courant

- l'utilisation multiple et des cycles fermés de refroidissement d'eau, par exemple la circulation d'eau pour le lavage et le nettoyage
- les condenseurs indirects au lieu de condenseurs mixtes, par exemple basés sur les pompes à vide à jet de vapeur
- les techniques sans eau pour la production de vide et pour le nettoyage de gaz résiduaire, par exemple un produit comme liquide d'étanchéité dans les pompes à vide, et le remplacement d'un laveur par un filtre à poussière
- la conservation ou la récupération de substances par un raffinage de la liqueur mère et une optimisation des procédés
- l'utilisation de matières premières pures et de matériels auxiliaires.

Dans l'évaluation des mesures pour minimiser les émissions d'eaux usées, les effets inter-milieux environnementaux de chaque mesure de réduction doivent être prises en considération.

Des techniques génériques pour la purification des eaux usées polluées sont décrites dans le document de référence CWW BREF, alors que des techniques spécifiques, s'il y en a, sont décrites dans cette section et dans les Chapitres 2 à 7 du présent document.

8.3.4.2 Réduction au minimum des décharges d'eaux usées

Les eaux usées peuvent provenir du procédé, de l'eau pluviale, de l'eau de refroidissement, de dégagements accidentels de matières premières, des produits de matériels déchets, et de la lutte contre l'incendie.

Les déchets aqueux générés depuis les procédés dans ce secteur peuvent contenir une large gamme d'espèces comme les chlorures, les fluorures, les sulfates, les sulfures, d'autres composés de métaux lourds inorganiques et dissous, y compris les sulfates et les fluorures aussi bien que les matières solides en suspension.

Les caractéristiques de libération dans l'eau depuis une installation chimique dépendent largement du type du procédé impliqué, des normes de l'entretien ménager, du degré du recyclage réalisé, du fait que des libérations potentielles dans l'air sont transférés ou non dans un milieu aqueux, par exemple par une épuration du gaz.

De manière simplifiée avec les dispositions de la Directive de l'Annexe IV, les techniques suivantes devraient être prises en compte pour réduire ou prévenir les décharges d'eaux usées [69, Agence Environnementale, 1999] :

- minimiser la présence de l'eau dans le procédé y compris l'eau utilisée dans la purification du produit et le nettoyage de l'équipement
- utiliser les techniques sèches lorsque approprié pour réduire les flux d'éjection particulaire et gazeux
- rechercher à minimiser la consommation d'eau dans les procédés de rinçage par une réduction du procédé du bain de pré-rinçage et l'utilisation de techniques appropriées pour maximiser la conservation et la réutilisation de l'eau
- recycler ou ré-utiliser les eaux pour les procédés ou pour des utilisations secondaires telles que par exemple pour le nettoyage de l'équipement lorsque possible
- lorsque possible, la consommation d'eau de rinçage devrait être dosée
- lorsque possible, les décharges intermittentes ou les variations extrêmes dans le débit, la concentration ou d'autres caractéristiques devraient être équilibrés avant traitement
- employer des dispositifs d'échange thermique à contact indirect
- séparer l'eau du procédé, l'eau de pluie et les courants de refroidissement d'eau indirects pour réduire la charge hydraulique vers l'équipement de traitement d'eaux usées ou les égouts
- développer des procédures d'éventualité de déversement pour minimiser les risques de libérations accidentelles des matières premières, des produits et des matériels déchets et pour contrôler de telles quantités déversées pour empêcher leur entrée dans l'eau

- éliminer le nettoyage des équipements entre les lots d'un même produit à moins qu'il ne soit essentiel. Lorsque cela n'est pas possible, comme lors de l'arrêt du week-end, un niveau de nettoyage réduit devrait être pris en considération
- utiliser des méthodes de nettoyage à sec lorsque possible pour les matières solides. L'extraction du vide réduit les pertes de produit vers l'eau et, dans de nombreux cas, permet la récupération de ces produits. Dans quelques cas, un pré-nettoyage à sec est également une option.
- Essuyer sous l'équipement qui est accessible au lieu de le laver et de le rincer.

Les produits chimiques de traitement, comme les inhibiteurs de corrosion, les coagulants, les floculants, les agents décapants, NaOH et les biocides, doivent être choisis de sorte à minimiser les substances prescrites pour l'eau.

8.3.4.3 La collecte de l'eau

8.3.4.3.1 Les eaux du procédé

Les eaux du procédé sont celles obtenues en résultat des procédés réalisés dans les travaux chimiques et provenant des articles d'installation spécifique. Les exemples comprennent les filtrats du procédé, les condensés de distillation, les liqueurs provenant de dispositifs de dépoussiérage humide, les fluides d'étanchéité de pompe à vide et le lavage à grande eau/drainage des zones de traitement, de manipulation et de stockage.

La quantité et la nature de la contamination seront en grande partie spécifiques d'un site mais pour l'industrie des PCIGV-S peuvent généralement être classées comme suit :

- les écoulements d'eaux usées contaminées avec des sels chimiques inorganiques (chlorures, fluorures, sulfates, etc.)
- les courants d'eaux usées acides et alcalines
- les courants d'eaux usées contaminées par des métaux lourds.

8.3.4.3.2 Les eaux de drainage du site

Ce sont essentiellement les eaux de pluie s'écoulant sur des zones d'installation sur surface dure et des toits ou collectées par des canalisations conçues dans ce but. Le drainage du site devrait être conçu de sorte que des déversements de produits chimiques, etc., devraient être conduits vers le système d'effluent avec des dispositions pour contenir les vagues et les débits d'eaux pluvieuses. Le système de collecte devrait également prendre en compte les débits d'eaux d'incendie supplémentaires, ou les mousses de lutte contre l'incendie. Des lagunes de stockage de secours peuvent être nécessaires pour empêcher les eaux d'incendie contaminées d'atteindre les eaux sous contrôle.

8.3.4.3.3 Les eaux de refroidissement

Les décharges provenant des systèmes de refroidissement à passage unique ou d'autres sources similaires ne doivent pas être utilisées pour réaliser, par dilution, les émissions associées de MTD pour les substances prescrites pour que l'eau soit déchargée depuis les installations de traitement. Se référer également au document de référence BREF sur les systèmes de refroidissement (CV).

8.3.4.4 Les systèmes de traitement

Les méthodes de traitement devraient être appliquées de manière appropriée. D'une manière générale, plus le volume de l'effluent du site est grand, plus le système de traitement est complexe. Les sites plus petits (moins de 40 m^3 / jour d'effluent) sont susceptibles de réaliser un traitement basique avant

la décharge de l'effluent vers un réseau d'assainissement. On trouvera la donnée de performance générique dans le document de référence CWW BREF horizontal.

8.3.4.4.1 Traitement interne

Les suivants sont appliqués :

pour les sulfures et les cyanures – une combinaison d'oxydation à l'air ou humide, d'échange d'ions, de distillation et de charbon activé en granulés
pour les métaux lourds – une combinaison d'oxydation/réduction, de précipitation, de filtration, d'échange d'ions, d'osmose inversée et de techniques électromécaniques.
pour les matières organiques – une combinaison d'oxydation humide, d'échange d'ions, d'osmose inverse et d'électrodialyse.

8.3.4.4.2 Traitement primaire

Le traitement primaire prépare les eaux usées pour un traitement supplémentaire. Les grandes matières solides sont retirées par tamisage, et le gravier est laissé sédimenter. Les méthodes et techniques suivantes sont disponibles:

Distillation
Les techniques de distillation par entraînement à la vapeur sont utilisées pour retirer les composants volatiles dissous dans les courants d'effluents aqueux. Très souvent des courants d'effluents gazeux nécessitant un traitement supplémentaire peuvent être formés.

Neutralisation
Si possible, la première étape de la neutralisation devrait être pour mélanger les courants d'eaux usées acides et alcalines afin d'éviter une charge en sel supplémentaire.

Les effluents devraient être dosés avec un acide ou un alcali approprié pour obtenir une solution neutre. Comme les systèmes de dosage ne peuvent pas se charger des effluents de pH extrême, il convient d'installer une installation intermédiaire capable de stocker les effluents fortement acides ou alcalins avec un contrôle automatique.

Oxydation
L'oxydation des contaminants peut être réalisée par l'addition de variétés de réactifs. Par exemple l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, et les hypochlorites de sodium peuvent être utilisés. D'autres schémas impliquent de l'oxygène pur, et des systèmes de catalyseurs brevetés.

Suppression des matières solides
La suppression de la matière particulaire des effluents peut être gênée par les fluctuations du flux. La suppression des matières solides en suspension très fines peut être améliorée par l'addition de coagulants/floculants chimiques. Ces substances peuvent aussi aider à la suppression des émulsions et de la graisse. Les techniques pour la suppression des matières solides comprennent : le tassement, la flottation, la précipitation, la déshydratation et la filtration.

8.3.4.4.3 Systèmes secondaire et tertiaire

Les méthodes et techniques suivantes sont disponibles :

L'adsorption sur charbon activé
Des colonnes de charbon activé peuvent être utilisées pour la suppression de faibles concentrations d'espèces métalliques et pour polir un effluent final pour fournir de l'eau recyclable. Afin d'éviter une capacité réduite après régénération, le charbon devrait être lavé à l'acide avant d'être réutilisé. Le TOC (carbone organique total) peut être souvent réduit jusqu'à 99 % [69, Agence de l'environnement, 1999].

Résines échangeuses d'ions
L'échange d'ions peut être employé pour supprimer les anions et les cations indésirables des eaux usées. Les cations sont échangés contre de l'hydrogène ou du sodium, et les anions contre des ions hydroxyles. Une suppression des particules fines contenant du métal avant l'échange d'ions peut être nécessaire. L'échange d'ions peut supprimer le cyanure et le sulfure de l'effluent ; cependant, il ne peut pas détruire le cyanure et le traitement ultérieur des solutions de régénération peut être requis.

Les procédés à membrane
Les procédés à membrane comprennent : l'ultrafiltration, l'osmose inverse, et la filtration sur membrane. Ces systèmes concentrent des solutions par filtration sélective et produisent généralement un courant de filtrat purifié et un courant concentré. Ces types de procédé peuvent être utilisés soit pour nettoyer les eaux usées pour une réutilisation, soit pour récupérer du matériel pour un recyclage.

Le traitement biologique
Dans des conditions spécifiques, un traitement biologique peut être utilisé pour supprimer les composants de l'azote, du phosphore et du soufre des eaux usées (se référer aux documents de référence BREF sur CWW). Un traitement par activité microbienne requiert une considération détaillée de la nature du déchet afin de concevoir un système de traitement biologique approprié. Les problèmes potentiels d'inhibition du procédé dus à la présence de toxine doivent être identifiés par des tests d'aptitude au traitement. Les systèmes biologiques peuvent être aérobies ou anaérobies. Les types caractéristiques comprennent : les lits de filtre bactériens (filtration biologique) ; les disques biologiques rotatifs ; les systèmes de lit fluidisé ; les boues activées ; les puits profonds et les filtres de polissage.

Les techniques électromécaniques
Les métaux peuvent être extraits des courants aqueux par un échange sacrificiel. Ce procédé résulterait en une libération d'un autre métal dans le courant aqueux.

8.4 Les déchets solides applicables à l'industrie des PCIGV-S

8.4.1 Les polluants du sol

La pollution du sol peut venir de :

- fuites (liquide ou solide)
- débordement des cuves fixes ou mobiles
- ouverture de l'équipement (pour maintenance, contrôle, etc.)
- déconnection des cuves mobiles
- émissions de poussière
- opérations anormales (par exemple démarrage et arrêt)
- décharge incontrôlée de produits déchets.

A cause de leur caractéristique intrinsèque, les composés PCIGV-S sont potentiellement moins nocifs pour le sol que des composés tels que les produits chimiques organiques. Toutefois, des dispositions doivent être prises pour éviter la pollution du sol, en considérant les propriétés toxiques et écotoxiques des substances émises, les exigences réglementaires et le coût des différentes mesures de prévention de la pollution.

Des exemples de différentes mesures de prévention de la pollution sont :

- la protection du sol étanche et les systèmes de borne
- les systèmes de détection des fuites
- les systèmes de détection de débordement et de contrôle de source
- l'évaluation des risques de fuites

- l'installation étanche à l'eau ou les cuves citernes
- des installations de collecte pour les liquides et/ou les matières solides
- le traçage de tuyaux sur des supports de préférence à des tuyaux enterrés
- la minimisation du nombre de brides par tuyau ou par morceau d'équipement
- le marquage correct des tuyaux
- des mesures organisationnelles (par exemple l'entraînement de l'équipe).

Selon l'impact environnemental, il convient de sélectionner des mesures adéquates pour minimiser la pollution du sol après que les considérations de coût-bénéfice aient été examinées – voir également le document de référence BREF sur les émissions du stockage (ESB).

8.4.2 Mesures pour réduire ou prévenir les dégagements de déchet

L'objectif doit être de prévenir la création de déchets, spécialement les déchets dangereux, et de réutiliser, recycler ou vendre tous ces produits générés dans le procédé comme matière première pour un autre procédé. Une réutilisation totale ou au moins partielle des sous produits non souhaités, dont la présence ou la formation ne peut être évitée, est souvent une question clé, qui permet une réduction dans la quantité des déchets à jeter. La faisabilité des procédés de réutilisation des sous-produits, la situation du marché, l'emplacement de l'installation et d'autres possibilités techniques de jeter l'excès de sous-produit doit être évalué minutieusement avant de prendre une décision.

Les exemples positifs sont : la récupération de fluor des réactions de la roche de phosphate, et sa réutilisation supplémentaire pour produire du fluorure d'aluminium, et la réutilisation du phosphate de calcium provenant de la production du dioxyde de titane pour produire des plaques de plâtre.

Inversement, quelques procédés des PCIGV-S utilisent des matières premières qui sont des sous-produits d'autres procédés. Des exemples sont la production de dérivé de zinc à partir de débris de métaux, de sels d'aluminium à partir de solutions de décapage, et d'oxydes de fer à partir de sulfate ferreux qui est un sous-produit du procédé de fabrication de dioxyde de titane par la voie du sulfate.

Lorsque la production de déchets est inévitable, les dégagements possibles devraient être rendus inoffensifs et/ou minimisés en faisant attention à la qualité et à la composition des matières premières, des voies de procédé et des conditions d'opération.

Les polluants clés vraisemblablement présents dans les déchets peuvent être identifiés à partir de la connaissance des réactions chimiques, des impuretés des matières premières, des matériaux de construction, des mécanismes de corrosion et/ou d'érosion, et validés par des techniques analytiques appropriées. La présence de substances créées par une opération anormale devrait être identifiée, comme les anomalies du procédé peuvent mener à des substances dans les déchets solides qui ne sont pas présents normalement.

Si le recyclage est possible il dépend de facteurs spécifiques du site comme les carburants particuliers et les matières premières utilisées, les produits manufacturés, les méthodes technologiques et les capacités des installations.

8.4.3 Le contrôle des déchets dans l'industrie des PCIGV-S

Les déchets solides peuvent être une question environnementale très importante pour des procédés PCIGV-S et ceux mentionnés ici sont uniquement la production du carbonate de sodium par le procédé de Solvay (se référer au chapitre 2) et la production de dioxyde de titane par la voie du sulfate (se référer au chapitre 3). Pour une description plus détaillée et des exemples relatifs à l'industrie des PCIGV-S, se référer également à la section 1.3.6, et à la section 8.4.2.

La plupart des caractéristiques pour l'industrie des PCIGV-S sont les déchets provenant des processus comme :

- les courants de déchets de carbonate de sodium ($CaCl_2$ et autres sels) – se référer au chapitre 2.
- les courants de déchets de TiO_2 provenant de la voie du procédé au sulfate ($CaSO_4$) – se référer au chapitre 3
- les déchets contenant du phosphate – se référer au chapitre 6
- les courants de déchets provenant de différents composés et sels inorganiques – se référer au chapitre 7
- un déchet contenant un halogène (chlorures et fluorures) – se référer au chapitre 7.

Ces déchets contiennent essentiellement un matériel inerte provenant de la matière première (par exemple les ions calcium venant de la pierre à chaud et des ions chlorures provenant des saumures dans la production du carbonate de sodium), les impuretés provenant de la matière première (par exemple le titane ou les minerais de chrome), des sels précipités insolubles, des déchets générés pendant la neutralisation des courants du procédé (par exemple une neutralisation de l'acide sulfurique épuisé dans la production du dioxyde de titane par la voie du procédé au sulfate), des pertes de matières solides durant la manipulation, etc.

Les procédures de contrôle de déchets nécessitent d'être établis et agréés au cas par cas en référence à la meilleure pratique. Le déchet doit être récupéré et recyclé, sauf si cela est techniquement et économiquement irréalisable. A un niveau générique, là où l'on doit se défaire du déchet, l'opérateur doit réaliser une estimation détaillée identifiant les meilleures options environnementales pour la décharge. Dans le cas, où la réutilisation du déchet solide n'est pas faisable, il est soit détruit dans le sol, mis en décharge ou dispersé dans la rivière ou dans l'océan [6, CEFIC, 2002].

8.5 Autres questions environnementales d'intérêt

8.5.1 Vibration

Il convient de considérer les mesures primaire et secondaire suivantes pour réduire les vibrations :

- une prévention par la sélection des constructions à faibles vibrations (par exemple des machines fonctionnant régulièrement au lieu de machines vibrantes ; des compresseurs à vis au lieu de compresseurs à piston)
- un montage anti-vibrations (par exemple des socles de pompe sur une fondation en caoutchouc)
- une déconnexion des sources de vibration du milieu environnant (par exemple les compensateurs et les fondations séparées entre les compresseurs à piston et les tuyaux connectés)
- une distance des zones d'habitation.

8.5.2 Les émissions de bruit

Les techniques suivantes devraient être prises en considération pour réduire les émissions de bruit :

- une prévention du bruit par une construction adéquate (par exemple la prévention contre la vibration résonante)
- des absorbants de bruit (par exemple pour les soupapes de sûreté, les machines à combustion)
- une cabine de contrôle du bruit/d'encapsulation des sources de bruit (par exemple des compacteurs, des compresseurs et autres machines)
- un plan de réduction du bruit des constructions
- lorsque d'autres mesures ne sont pas suffisantes, considérer les installations de protection contre le bruit et/ou la distance (par exemple l'absorption du bruit des installations à l'air libre, etc.).

8.5.3 Les émissions de chaleur

Il convient de considérer les techniques suivantes pour utiliser la plupart de l'énergie de chaleur disponible et pour minimiser la production de chaleur dans l'environnement :

- une minimisation de la perte de chaleur par une isolation
- une intégration de la chaleur dans l'installation et au niveau du site
- une utilisation de l'énergie depuis des réactions exothermiques, ce qui est économique uniquement si le niveau d'énergie est assez élevé et que les consommateurs d'énergie sont disponibles localement.

L'énergie de bas niveau, qui ne peut être utilisée, sera transférée dans l'environnement par application de systèmes de refroidissement d'air ou de refroidissement d'eau. Se référer également à la section 8.8.3.1 sur la technologie Pinch.

8.6 Démarrage, arrêt et conditions d'exploitation anormales

8.6.1 Démarrage et arrêt

Le démarrage et l'arrêt des installations mènent souvent à des taux d'émission élevés et des niveaux de consommation élevés. Ceci doit être pris en considération dans la conception des installations et des systèmes de protection environnementaux. Les démarrages et les arrêts devraient constituer une partie de la formation du personnel et devraient être décrits dans les procédures d'opération. Pour réduire le nombre d'opérations de démarrage et d'arrêt, la planification de la production doit être optimisée et le personnel impliqué dans la planification devrait être conscient de leur impact environnemental.

8.6.2 Les conditions d'exploitation anormales

Les conditions d'exploitation anormales sont des conditions qui ne sont pas prévues pour se produire. Des exemples sont:

- une perte de l'alimentation électrique
- une activation des soupapes de sûreté comme conséquence d'une haute pression
- des perturbations dans les installations de production ou les systèmes de protection environnementaux
- une opération incorrecte.

Pour maintenir la sécurité du procédé sous des conditions d'exploitation anormales, il est utile et nécessaire d'analyser chaque unité de procédé. Ces analyses peuvent être une investigation sur les conditions physico-chimiques qui pourraient se produire dans le procédé sans avoir de contre-mesures installées, par exemple une haute pression causée par le fonctionnement d'une pompe contre une soupape close, une température élevée par une entrée d'énergie dans le milieu par le fonctionnement d'un compresseur contre soupape close pendant un certain temps.

Si le résultat de l'investigation est que des gammes critiques peuvent être atteintes dans certaines unités de l'installation, des procédures de sécurité doivent être fournies dans chaque cas détecté. Ces procédures peuvent – selon les conditions locales – consister en des mesures techniques, par exemple des soupapes de sûreté, ou des procédures de gestion, par exemple des procédures d'arrêt. Ces investigations et procédures constituent une partie du rapport de sécurité (conformément à la directive SEVESO II) qui doit être établi pour les installations dans lesquelles de grandes quantités de substances dangereuses sont manipulées.

Les systèmes disponibles pour réduire l'impact environnemental des conditions d'exploitation anormales comprennent :

- autant que possible, des soupapes de sécurité sur des fluides dangereux devraient être connectées pour des traitements d'effluent adaptés comme des fusées éclairantes, des cuves de système d'éjection, des laveurs
- il convient de connecter les tuyaux d'eaux usées vers les bassins de secours pour protéger l'installation de traitement d'eaux usées de quantités trop importantes de substances toxiques
- les unités de production contenant des substances dangereuses doivent être équipées de systèmes de confinement.

Le personnel devrait être formé pour ces situations et devrait être conscient de leurs implications environnementales. Apprendre par l'expérience est aussi un élément clé pour la sécurité du procédé : tout incident doit être documenté et analysé pour éviter qu'il se reproduise.

Dans le cas de conditions d'exploitation anormales, la sécurité du procédé ne doit pas être compromise pour réduire l'impact environnemental. En cas de doute, la prévention de l'accident devrait avoir une priorité supérieure comparée au contrôle des émissions dans l'environnement.

8.7 Amélioration de la performance environnementale

La performance environnementale globale des procédés devrait être contrôlée et les résultats devraient être pris en considération sur une base régulière. Ceci peut être réalisé comme une partie du système de management, se référer aux sections 8.8 et 8.9 ci-dessous.

La première étape est une compilation des données pertinentes, en prenant en compte, par exemple :

- la consommation de matière première et d'énergie
- la régénération et la dissipation des sous-produits et de l'énergie
- les émissions dans l'air et dans l'eau
- la quantité de déchets.

Pour avoir cette information, les procédés doivent être contrôlés et une quantité suffisante de données doit être rendue disponible. De plus, les taux de production devraient être pris en considération pour trouver une consommation spécifique et des facteurs d'émission. La seconde étape devrait être l'analyse de la donnée pour trouver les effets environnementaux les plus importants, par exemple par l'exécution d'une analyse de PARETO (le principe de Pareto énonce que seuls « quelques facteurs vitaux » sont responsables de la cause de la plupart des problèmes).

Toutefois, la donnée pour tous les procédés sur site devrait être disponible dans une base de données informatique, de préférence couvrant plusieurs années pour montrer les tendances les plus caractéristiques. Mis à part un système de management, un système de contrôle environnemental peut être introduit couvrant les tâches de l'assemblage des données, les analyses et la coordination entre plusieurs unités.

Sur les sites intégrés, l'optimisation se focalisera automatiquement sur le site total et non sur des procédés distincts. Ceci permet la coordination entre plusieurs unités, par exemple en ce qui concerne la réduction des eaux usées dans un complexe industriel de PCIGV-S.

Les systèmes de signalement de l'environnement (par exemple comme défini dans le Responsible Care Initiative) sont également à prendre en considération comme un outil de communication utile du système de management environnemental.

8.8 Les mesures pour réduire l'impact environnemental de l'industrie des PCIGV-S

Mis à part l'information sur les SME contenue dans la section 8.9 et la liste de GEP pour l'industrie des PCIGV-S contenue dans l'annexe 3 (voir section 11.3), cette section donne une information plus spécifique sur les techniques pour réduire l'impact environnemental de l'industrie chimique, qui dans

une large mesure sont applicables aux procédés utilisés dans l'industrie des PCIGV-S à travers l'UE-25 [6, CEFIC, 2002].

Simplifiées avec la définition des MTD, les techniques décrites couvrent la gamme entière de l'élaboration, de la conception, de la construction, de l'exploitation et du déclassement des installations, de même que des techniques pour les procédures de démarrage et d'arrêt et des mesures de prévention des incidents.

Si des procédés alternatifs ou les qualités du produit sont applicables, il convient d'effectuer une investigation pour donner une information sur la différence des effets environnementaux (substitution de produit). Comme principe (se référer aux dispositions de l'annexe IV de la directive IPPC), des procédés avec des risques mineurs dans l'environnement et l'utilisation de substances moins dangereuses sont préférés, à condition que l'analyse coût-bénéfice mène à une conclusion favorable. Un soin doit être porté, cependant, à ce que les bénéfices environnementaux du nouveau procédé ne soient pas uniquement basés sur le changement d'emplacement d'une étape de procédé hautement polluant, tel que les conclusions favorables de l'analyse de coût-bénéfice ne soient pas durables. Les exemples comprennent [6, CFIC, 2002] :

- certains des produits PCIGV-S sont manufacturés en partant de minerais, dont la pureté peut différer grandement en fonction de la nature du minerai, du positionnement de la mine, de la qualité des prétraitements réalisés sur l'emplacement de la mine, etc. Par conséquent, la performance d'une installation donnée en ce qui concerne sa consommation et ses formes de dégagement peut paraître très pauvre comparée à une autre unité, lorsque pour quelque raison ladite installation comprend un prétraitement de matière première, qui fait généralement partie de l'activité minière. La performance des installations examinées doit être ainsi comparée à une base intégrée pour englober les dégagements externes
- certains procédés PCIGV-S engendrent de grandes quantités de matériels résiduels solides. Un cas typique de ceci est le sulfate de calcium résiduel provenant de la production du dioxyde de titane. Bien que, dans plusieurs cas, il puisse être réutilisé (par exemple pour la manufacture des plaques de plâtre), c'est uniquement possible dans quelques emplacements, et dans plusieurs autres la réutilisation totale ou partielle des sous-produits peut être difficile pour plusieurs raisons, telles que : la distance pour la réutilisation, la qualité, la compétition avec des sources existantes, la compatibilité des volumes avec les exigences du marché, les prix, etc. Aussi, il y a souvent une question de sécurité de la poursuite du procédé principal : il peut ne pas sembler raisonnable en terme d'affaires d'être entièrement dépendant d'un marché volatil d'un coproduit à bas coût, à moins qu'une stratégie à long terme à l'égard de la réutilisation du sous-produit ne soit pas d'abord confirmée en pratique. Déverser dans une rivière ou une mer, ou décharger est souvent l'unique voie pratique pour éliminer le matériel résiduel, et doit être pris en considération.
- de manière similaire, des procédés de PCIGV-S libèrent de larges quantités de sels dissous dans l'eau. Un cas typique de cela est les solutions de chlorure de calcium depuis la production du sodium léger. Étant donné le marché limité, seule une part de $CaCl_2$ peut être réutilisée dans des conditions favorables.

8.8.1 Techniques de management pour mettre en œuvre une protection environnementale intégrée

Une gestion efficace est importante pour une performance environnementale et c'est un composant essentiel de la MTD. Elle requiert un engagement réel pour établir des objectifs, fixer des objectifs, une mesure et une révision selon les résultats. Cette approche systématique peut être aidée par la réalisation de normes de gestion certifiées de façon indépendante tels l'ISO 14001 et l'EMAS.

Les sections suivantes fournissent une information sur les principaux types de techniques de gestion, qui peuvent être appliqués à tous les niveaux de gestion. Les bases pour les décisions sont des critères concrets de la performance environnementale et économique.

8.8.1.1 Engagement des cadres supérieurs

L'engagement des compagnies, qui ont signé l'initiative de « Gestion Responsable », fournit un bon cadre pour l'exécution des techniques de gestion. Les aspects clés de cette initiative, auxquels les compagnies devraient s'engager à travers leur haute direction, et dont elles devraient être en mesure de démontrer qu'elles les mettent en application, sont :

- que tous les impacts de santé, de sécurité et environnementaux des activités, produits et procédés ont été identifiés et pris en considération
- qu'il y a un engagement à se conformer au minimum aux réglementations statutaires, et à travailler avec les autorités pour développer et exécuter d'autres mesures lorsque nécessaire
- que les employés et les fournisseurs sont conscients de l'engagement pris par la compagnie et sont impliqués dans sa délivrance
- qu'il existe un dialogue ouvert à l'intérieur comme à l'extérieur de l'organisation.

Une compagnie pourrait ne pas être une signataire formelle de l'initiative, mais on pourrait toujours s'attendre à ce qu'elle aspire à ses principes, en particulier si la compagnie publie ses rapports d'HSE de manière régulière.

8.8.1.2 Organisation et responsabilité

Il convient d'avoir une structure claire pour gérer les questions environnementales en général et assurer une conformité avec l'autorisation IPPC en particulier. Il convient que cela soit entièrement intégré à une société plus grande et à des systèmes de prise de décision adressés aux opérateurs du procédé. De nombreux sites ont un comité de gestion, et on s'attendrait à ce que les questions environnementales soient inscrites à l'ordre du jour et discutées à intervalles réguliers.

Il convient d'avoir un point de contact clair au niveau de la compagnie pour l'autorisation IPPC. Ceci devrait être vu comme clarifiant l'interface entre les autorités et l'opérateur du procédé. Cependant, il ne devrait pas réduire les responsabilités des autres membres du personnel pour assurer la conformité avec l'autorisation IPPC.

La performance environnementale du procédé dépend aussi de l'attention et de la conscience du personnel d'un opérateur de procédé. Le personnel doit être conscient de cela et son rôle dans la conservation de la haute performance environnementale de la compagnie rendu clair. La compagnie devrait renforcer le message que la protection environnementale est une question clé pour la compagnie. Une des façons de réaliser ceci est d'avoir une performance environnementale comme partie des évaluations des performances personnelles annuelles.

La responsabilité pour la planification et l'exécution de la maintenance de l'équipement du procédé devrait être claire. Lorsque cela est applicable, la planification et la programmation des lots devraient être prises en compte afin de minimiser la production de déchets.

L'ensemble de la performance environnementale du procédé devrait être contrôlé et les résultats devraient être pris en considération sur une base régulière et former une partie du procédé d'évaluation de la gestion. Des indicateurs de performance environnementaux (les EPI) pourraient être utilisés dans ce but. Un engagement pour une amélioration environnementale continue telle que requise par les normes de gestion (ISO 14001, EMAS) est d'une pertinence évidente ici.

Un plan d'intervention doit être mis place qui identifie les types potentiels d'incident qui pourraient survenir et fournit des conseils clairs sur la façon dont ils seront gérés et qui est responsable. Dans certaines circonstances, cette information aura besoin d'être notifiée aux autorités comme une condition du procédé d'autorisation et celles-ci doivent être clairement définies. Des procédures devraient être en place pour identifier, répondre et apprendre à partir de toutes les plaintes et les incidents.

8.8.1.3 Maintenance

Lorsque opportun, un programme de maintenance préventive, couplé à un test de diagnostic s'il est utile, devrait être en place et enregistré. Tout le personnel devrait être conscient du rôle qu'il peut jouer en maintenant la vigilance, par exemple, en lien avec les refoulements et les fuites du procédé, et des procédures appropriées devraient être en place pour encourager l'implication du personnel. Une procédure devrait être en place pour autoriser les modifications et entreprendre des vérifications après modifications, avant de démarrer le procédé.

8.8.1.4 Contrôle du procédé

L'opérateur devrait être en mesure de démontrer que le procédé est contrôlé de manière adéquate, et dans plusieurs cas, ceci impliquera l'utilisation d'un système informatisé avec des capacités pour assurer le contrôle dans des situations d'urgence. Comme noté ci-dessus, il devrait y avoir des enregistrements de production et une procédure en place pour assurer qu'ils sont sujets à un passage en revue périodique.

8.8.1.5 La minimisation des déchets

La minimisation des déchets devrait être évaluée périodiquement selon un programme défini. La participation active du personnel devrait être encouragée dans ces initiatives.

8.8.1.6 La conception

Les implications environnementales d'un nouveau procédé ou produit devraient être prises en considération au tout début des étapes du projet et devraient continuer à être révisées par la suite à intervalles réguliers. C'est la façon la plus rentable d'apporter des améliorations dans la performance environnementale dans son ensemble. Lorsque des décisions du procédé significatives affectant les performances environnementales de l'unité sont prises, il devrait être évident que les options de procédé alternatif ont été prises en considération et évaluées et il devrait être possible de maintenir une piste d'audit de la conception et du processus décisionnel.

8.8.1.7 La formation

Tout le personnel devrait être conscient des implications réglementaires et statutaires de l'autorisation pour le procédé et leurs activités de travail. La formation devrait être donnée à tout le personnel impliqué dans l'opération du procédé et celle-ci devrait inclure les implications environnementales de leur travail et les procédures pour prendre des mesures concernant les accidents. Des rapports de formation devraient être délivrés au personnel.

8.8.1.8 Finance et comptabilité

Il devrait y avoir une bonne compréhension dans chaque société de PCIGV-S des coûts associés à la génération de déchets dans le procédé. Ceci peut être réalisé en ayant des méthodes comptables en place qui assurent que l'élimination des déchets et autres coûts environnementaux significatifs sont attribués au procédé en question. L'opérateur du procédé devrait être en mesure de démontrer que des ressources adéquates ont été engagées pour garder l'exploitation du procédé en conformité avec l'autorisation environnementale.

8.8.2 Utilisation prudente des ressources

8.8.2.1 Les matières premières

Les dépenses de matières premières constituent généralement la part la plus coûteuse de la production d'un volume important de produits chimiques inorganiques – solides et autres.

La conséquence de ceci est que la maximisation du rendement par l'application de procédés efficaces et de réacteurs bien conçus sont, dans la plupart des cas, des objectifs stratégiques. Au même moment, les émissions dans l'air et dans l'eau et la génération de déchets évitables sont minimisées, car les pertes de matériel dans des réactions consécutives ou secondaires sont supprimées. D'autre part, une amélioration du rendement vers des limites réalisables techniquement peut, dans certains cas, mener à une consommation d'énergie spécifique plus élevée et à des émissions de génération d'énergie, ceci se traduisant en coûts de production supplémentaires.

Ainsi, en plus de la vue intégrée sur les effets environnementaux et économiques de l'installation elle-même, d'autres aspects doivent être pris en considération, tels que :

- les paramètres de sécurité peuvent obliger le procédé à être actionné dans des conditions moins efficaces
- les co-produits ou les produits secondaires qui surviennent inévitablement dans certains procédés peuvent être :
    - recyclés dans le procédé
    - utilisés comme matière première dans d'autres unités de production sur le site
    - vendus après ou sans traitement supplémentaire (la variabilité du marché pour les co-produits et l'effet potentiel sur la sécurité des procédés de production principale devraient être pris en compte ici).

Seuls les résidus restants doivent être traités comme effluent ou jetés sous forme de déchet solide.

8.8.2.2 Manipulation des produits de valeur sur des sites intégrés ou sur une simple installation

Particulièrement à des sites plus grands, complexes avec des installations interconnectées et des systèmes de tuyauterie (complexes chimiques intégrés dans l'industrie des PCIGV-S), il peut être raisonnable de permettre la formation de sous-produits, s'ils peuvent être utilisés économiquement dans d'autres installations au niveau du même site. Des sites plus petits avec des installations simples devraient être optimisés en se référant à des circuits de recyclage fermés.

A cause du partage des matières premières et du flux de produit par les systèmes de tuyauterie entre les différentes installations au niveau de sites plus grands de complexes chimiques intégrés, les risques des procédures de transport, de remplissage et de déchargement sont évités, comme le sont les émissions depuis ces procédures.

8.8.2.3 Relation entre les coûts et l'emplacement

Lors de la conception de nouvelles installations, les résultats d'une évaluation d'indicateurs de performance (analyse coût bénéfice) sont décisifs pour trouver les conditions d'exploitation optimales de la nouvelle installation. Pour cette raison, une investigation sur les techniques disponibles et les dépenses requises doit être faite. De plus, les coûts en vigueur des matières premières, de l'énergie, des produits, des résidus, etc. sont estimés de même que le développement du marché futur. La quantité de matières premières et le traitement des résidus ont une influence croissante sur le coût. Comme conséquence de l'optimisation économique, la manipulation et le traitement efficace de la matière première conduisent à une performance environnementale accrue.

Des subventions, des taxes ou d'autres dépenses, par exemple les charges de transport influencent la décision du choix de l'emplacement de l'installation. La limitation des ressources d'investissement résulte des restrictions des ressources financières disponibles et des évaluations des risques (développement estimé du marché, des risques politiques et monétaires, etc.).

8.8.2.4 Les agents du procédé et les produits auxiliaires

Les agents de procédé et les énergies auxiliaires sont nécessaires pour certaines étapes de procédé dans les unités de réaction ou de récupération. Certains d'entre eux sont utilisés dans des circuits de circulation fermés (par exemple transfert de chaleur à circuit moyen). D'autres servent comme : des additifs, des stabilisateurs, des liants pour ramasser des produits liquides après des petites fuites ou des travaux de maintenance, etc.

Préalablement à leur sélection et leur utilisation, il est nécessaire de considérer leurs propriétés chimiques et physiques, spécialement les effets dangereux sur l'homme et l'environnement. Les agents de procédé et les produits auxiliaires approuvés avec un potentiel toxique inférieur ou écotoxique doivent être préférés après les considérations d'analyse de coût bénéfice. Les conditions requises de la récupération de déchets ou de l'élimination des déchets doivent être également considérées.

8.8.3 L'énergie et les utilités

Les installations de PCIGV - S sont souvent localisées dans des sites intégrés. Dans la plupart des cas, sur ces sites industriels, les centrales avec un haut rendement total de 70 à 90 % sont disponibles à cause de l'intégration de puissance et de chaleur dans les systèmes CHP [86, Le Conseil de l'UE, 2004]. Comparé à cela, le rendement total des stations conventionnelles (sans des systèmes CHP), qui fournissent une puissance pour le public, atteint seulement 35 à 40 % [6, CEFIC, 2002].

A côté de la génération de chaleur et de puissance sur les sites de production par une centrale, l'énergie peut être récupérée de certaines installations produisant les PCIGV - S et peut être utilisée dans d'autres installations sur le site. Pour y parvenir, il est nécessaire de fournir un réseau des différents systèmes de tuyauterie pour différents courants d'énergie. Quelques exemples sont :

- la tuyauterie de vapeur pour les différents niveaux de pression/température
- la tuyauterie de condensation pour les différents niveaux de pression/température
- les systèmes de tuyauterie pour l'eau chaude
- les systèmes de tuyauterie pour le gaz brûlé avec une valeur calorifique.

Un enregistrement de données systématique et une interprétation des flux d'énergie – production et consommation – doivent être appliqués pour une orientation décisive quant à l'utilisation de l'énergie et de la production d'énergie dans les centrales. Une méthode pour l'estimation des données est, par exemple, « la méthode de striction » (voir Section 8.8.3.1 ci-dessous et se référer au document CWW BREF).

Si la gestion de l'énergie et la distribution sont réussies, la quantité maximale de l'énergie générée peut être utilisée et le minimum d'énergie doit être produit par la centrale. En conséquence, les émissions de la production d'énergie dans la centrale devront être minimisées. La condition pré-requise initiale pour appliquer le système de sauvegarde d'énergie décrit, est l'installation de la technologie de contrôle automatique coûteuse. Les investigations sur les coûts et les effets environnementaux doivent être faites.

Autant que cela est possible techniquement et raisonnable économiquement, l'énergie produite dans les installations du procédé devrait être utilisée par des méthodes directes ou indirectes, par exemple l'entrée de vapeur directe, le transfert de chaleur ou la turbine d'extension pour la supplémenter un moteur électrique. L'optimisation de la consommation d'énergie dans les unités de procédé doit être supportée par une technologie de contrôle automatique et les procédés informatisés et doit être surveillée par le personnel exploitant.

A côté des réseaux d'énergie, des réseaux de canalisation supplémentaires sont généralement fournis, qui approvisionnent toutes les installations sur le site avec, par exemple l'air comprimé ; l'azote comprimé ; et l'eau de refroidissement (voir le document BREF sur les systèmes de refroidissement industriel). La production et le transport de ces fluides demandent également de l'énergie, et par

conséquent, l'optimisation de leur production / distribution / récupération est raisonnable économiquement et écoénergétique. Des considérations similaires pour l'optimisation d'énergie sont justifiées.

8.8.3.1 La technologie de striction

La technologie de striction est un outil très répandu et bien connu utilisé pour optimiser les procédés de production, économiser l'énergie et la consommation d'eau, et pour diminuer l'impact des évacuations de déchets.

La technologie de striction est une des méthodologies disponibles pour optimiser l'usage des consommables dans les procédés et sur sites en introduisant les techniques d'intégration de procédé. Il est principalement utilisé comme un outil d'économie d'énergie pour améliorer l'efficacité thermique dans les industries chimiques et de traitement.

Récemment, cette méthode a été transférée à l'eau et à la minimisation des eaux usées. Son concept consiste à définir et à trouver les potentiels d'économie d'eau, et à minimiser les évacuations d'eaux usées par des modifications de procédé.

En ce qui concerne l'industrie des PCIGV - S, il y a plusieurs contraintes qui peuvent rendre l'application de la technologie de striction difficile, par exemple

la disponibilité de la chaleur informatique et du bilan massique de l'installation est préalable. De tels modèles de simulation ne sont pas toujours disponibles. L'une des raisons est la difficulté de simuler les procédés incluant des réactions ioniques et les solides
les courants de croisement contenant des solides sont sous plusieurs contraintes.

Une analyse préliminaire de l'utilité et de la praticabilité de la technologie de striction doit être faite.

8.9 Les outils de management environnemental

Description
La meilleure performance environnementale est généralement réalisée par l'installation de la meilleure technologie et son exploitation dans la plus grande efficacité et au meilleur rendement. Ceci est reconnu par la définition de la Directive IPPC des « techniques » comme étant « *à la fois la technologie utilisée et la manière dans laquelle l'installation est conçue, construite, maintenue, exploitée, et déclassée* ».

Pour des installations IPPC, un Système de Management Environnemental est un outil que les opérateurs peuvent utiliser pour répondre à ces questions de conception, construction, maintenance, exploitation et déclassement d'une manière systématique et démontrable. Un SME comprend une structure organisationnelle, des responsabilités, des pratiques, des procédures, des procédés et des ressources pour développer, mettre en œuvre, maintenir, réviser et contrôler la politique environnementale. Des systèmes de management environnemental sont le plus efficaces et ont le meilleur rendement s'ils constituent une partie inhérente de la gestion et de l'opération d'ensemble d'une installation.

Dans l'Union Européenne, plusieurs organisations ont décidé sur une base volontaire de mettre en œuvre des systèmes de management environnemental basés sur EN ISO 14001 : 1996 ou le document Ecogestion de l'UE et un projet de vérification EMAS. EMAS comprend des conditions de système de gestion de EN ISO 14001, mais place un accent supplémentaire sur une conformité légale, une performance environnementale et une participation du personnel ; il est également demandé une vérification extérieure du système de gestion et la validation de la déclaration environnementale publique (dans l'EN ISO 14001, l'auto-déclaration est une alternative pour la vérification externe). Il y a également plusieurs organisations qui ont décidé de mettre en place des SME non standardisés.

Alors que les systèmes standardisés (EN ISO 14001 : 1996 et EMAS) et des systèmes non standardisés (« personnalisés ») prennent tous en principe l'*organisation* pour une entité, le présent document adopte une approche plus étroite, en n'incluant pas toutes les activités de l'organisation, par exemple en ce qui concerne leurs produits et services, dû au fait que l'entité réglementée par la Directive IPPC est l'*installation* (comme défini dans l'article 2).

Un système de management environnemental (SME) pour une installation IPPC peut comporter les composants suivants :

(a) la définition de la politique environnementale
(b) le planning et l'établissement des objectifs et des cibles
(c) la mise en œuvre et l'opération des procédures
(d) l'action de vérification et de correction
(e) la révision des gestions
(f) la préparation de la déclaration environnementale régulière
(g) la validation par un organe de certification ou un vérificateur SME extérieur
(h) les considérations de conception pour les déclassements d'installation de fin de vie
(i) le développement des technologies propres
(j) conduite des tests des performances.

Ces caractéristiques sont expliquées un peu plus en détail ci-dessous. Pour une information détaillée sur les composants (a) à (g), qui sont tous inclus dans MEAS, le lecteur se réfèrera aux références indiquées ci-dessous.

(a) Définition de la politique environnementale

La hiérarchie est responsable de la définition de la politique environnementale pour une installation et doit garantir qu'elle :

- est appropriée pour la nature, l'échelle et les impacts environnementaux des activités
- comprend un engagement pour la prévention et le contrôle de la pollution
- comprend un engagement pour se conformer à toute la législation environnementale applicable significative et aux régulations, et aux autres conditions auxquelles l'organisation souscrit
- fournit l'encadrement pour fixer et réviser les objectifs et les cibles environnementaux
- est documentée et communiquée à tous les employés
- est disponible pour le public et toutes les parties intéressées.

(b) Planning, c'est-à-dire :

- les procédures pour identifier les aspects environnementaux de l'installation, afin de déterminer les activités qui ont ou peuvent avoir des impacts significatifs sur l'environnement, et pour tenir ces informations à jour.
- Les procédures pour identifier et avoir accès à la législation et aux autres conditions auxquelles l'organisation souscrit et qui sont applicables aux aspects environnementaux de ces activités.
- établir et réviser des objectifs et cibles environnementaux documentés, prenant en considération la législation et les autres conditions et les avis des parties intéressées
- établir et mettre à jour régulièrement un programme de management environnemental, incluant la désignation de la responsabilité pour réaliser les objectifs et les cibles à toute fonction et tout niveau significatif aussi bien que les moyens et les délais pour lesquels ils seront réalisés.

(c) Mise en œuvre et opération des procédures

Il est important d'avoir des systèmes en place pour garantir que les procédures sont connues, comprises et respectées, par conséquent la gestion environnementale effective comprend :

(ii) Structure et responsabilité

- définir, documenter et communiquer les rôles, les responsabilités et les autorités, ce qui inclut la nomination d'un représentant de gestion spécifique

- produire des ressources essentielles pour la mise en œuvre et le contrôle du système de management environnemental, incluant des ressources humaines et des compétences spécialisées, des ressources technologiques et financières.

(ii) Formation, prise de conscience et compétence

- identifier les besoins en formation pour garantir que le personnel dont le travail peut avoir un effet significatif sur les impacts environnementaux de l'activité, a reçu une formation appropriée

(iii) Communication
- établir et maintenir les procédures pour une communication interne entre les différents niveaux et fonctions de l'installation, ainsi que les procédures qui favorisent un dialogue avec les parties externes intéressées et les procédures pour recevoir, documenter, et lorsque cela est raisonnable, répondre à une communication significative des parties externes intéressées.

(iv) La participation du personnel
- impliquer les employés dans le procédé vise à réaliser un haut niveau de performance environnementale par l'application de formes appropriées de participation comme les systèmes de livre de suggestions ou des travaux de groupes basés sur les projets ou des comités environnementaux.

(v) Documentation
- établir et maintenir une information mise à jour, sous forme papier ou électronique, pour décrire les éléments centraux du système de gestion et leur interaction et fournir une direction pour une documentation associée.

(vi) Le contrôle de procédé efficace
- un contrôle adéquat des procédés sous tous les modes d'exploitation, c'est-à-dire préparation, démarrage, exploitation de routine, arrêt et conditions d'exploitation anormales
- identifier les indicateurs des performances clés et les méthodes pour mesurer et contrôler ces paramètres (par exemple, flux, pression, température, composition et quantité)
- documenter et analyser les conditions anormales d'exploitation pour identifier la racine des causes puis y répondre pour garantir que les événements ne se reproduisent pas (ceci peut être facilité par une culture de « non blâme » où l'identification des causes est plus importante que le blâme infligé aux individus)

(vii) Programme de maintenance
- établir un programme structuré pour la maintenance à base de descriptions techniques de l'équipement, des normes etc., aussi bien que toutes les pannes de matériel et conséquences.
- supporter le programme de maintenance par des systèmes de tenue d'archives et des tests de diagnostic appropriés
- attribuer clairement la responsabilité pour la planification et l'exécution de la maintenance.

(viii) Plan d'intervention en cas d'urgence et réponse
- établir et maintenir des procédures pour identifier le potentiel d'accidents et de situations d'urgence et pour y répondre, et pour prévenir et atténuer les impacts environnementaux qui peuvent y être associés.

(d) Action de vérification et de correction, c'est-à-dire :

(i) Le contrôle et la mesure
- établir et maintenir les procédures documentées pour contrôler et mesurer, sur une base régulière, les caractéristiques clés des exploitations et des activités qui peuvent avoir un impact significatif sur l'environnement, incluant l'enregistrement d'information pour tracer la performance, les contrôles opérationnels significatifs et la conformité avec les objectifs et les cibles environnementaux des installations *(voir également le document de référence sur le contrôle des émissions)*

- établir et maintenir une procédure documentée pour une évaluation périodique en conformité avec la législation et les réglementations environnementale applicables.

(ii) Action de correction et de prévention

- établir et maintenir des procédures pour définir la responsabilité et l'autorité pour le maniement et l'investigation non conformes avec les conditions permises, les autres conditions légales aussi bien que les objectifs et cibles, engager des actions pour réduire tout impact causé et pour entreprendre et compléter l'action corrective et préventive qui sont appropriées à l'amplitude du problème et commensurables avec l'impact environnemental rencontré.

(iii) Enregistrements

- établir et maintenir des procédures pour l'identification, la maintenance et la disposition des enregistrements environnementaux lisibles, identifiables et vérifiables, incluant les enregistrements de formation et les résultats des audits et des révisions.

(iv) Audit

- établir et maintenir (a) des programmes et des procédures pour des audits périodiques du système de management environnemental qui incluent des discussions avec le personnel, l'inspection des conditions d'exploitation et de l'équipement, et qui réviser les enregistrements et les documentations, et qui résultent en un rapport écrit, pour être exécutés impartialement et objectivement par les employés (audits internes) ou des parties externes (audits externes), couvrant la compétence de l'audit, la fréquence et les méthodologies, tout comme les responsabilités et les conditions pour conduire des audits et rapporter les résultats, afin de déterminer si le système de management environnemental est conforme aux dispositions planifiées et s'il a été convenablement réalisé et maintenu
- compléter l'audit ou le cycle d'audit, selon le cas, à des intervalles non supérieurs à trois ans, selon la nature, l'échelle et la complexité des activités, l'importance des impacts environnementaux associés, l'importance et l'urgence des problèmes détectés par des audits précédents et l'historique des problèmes environnementaux – des activités plus complexes avec un impact environnemental plus signifiant sont auditées plus fréquemment.
- avoir des mécanismes appropriés en place pour garantir que les résultats de l'audit sont suivis.

(v) Evaluation périodique de la conformité légale

- réviser la conformité avec la législation environnementale applicable et les conditions des autorisations environnementales retenues par l'installation
- documentation de l'évaluation.

(e) Révision des gestions, c'est-à-dire :

- faire réviser, par la hiérarchie, à des intervalles qu'elle détermine, le système de management environnemental, pour garantir sa convenance, son adéquation et son efficacité continues.
- veiller à ce que l'information nécessaire soit collectée pour permettre à la gestion de réaliser cette évaluation
- documentation de la révision.

(f) Préparation d'une déclaration environnementale régulière :

- préparer une déclaration environnementale qui prête une attention particulière aux résultats réalisés par l'installation par rapport aux objectifs et cibles environnementaux. Elle est produite régulièrement – d'une fois par an à moins souvent selon l'importance des émissions, de la génération des déchets etc. Elle considère les besoins d'information des parties intéressées pertinentes et elle est à disposition du public (par exemple, en publications électroniques, bibliothèques, etc.)

Lors de l'élaboration d'une déclaration, l'opérateur peut utiliser des indicateurs de performance environnementaux existants significatifs, en veillant à ce que les indicateurs choisis :

I. donnent une estimation précise de la performance de l'installation

II. soient compréhensibles et non ambigus
III. permettent une comparaison année par année pour évaluer le développement de la performance environnementale de l'installation
IV. permettent une comparaison avec les repères du secteur, nationaux ou régionaux, selon le cas
V. permettent une comparaison avec des conditions réglementaires, selon le cas.

(g) Validation par un organe de certification ou un vérificateur SME externe :

- avoir un système de gestion, une procédure d'audit et une déclaration environnementale examinée et validée par un organe de certifications accréditées, ou un vérificateur SME externe peut, s'il est réalisé convenablement, accroître la crédibilité du système.

(h) Considérations de conception pour un déclassement d'installation de fin de vie
- considérer un impact environnemental dû au déclassement final de l'unité au stade de la conception d'une nouvelle installation, car la prévoyance rend le déclassement plus facile, plus propre et moins cher
- le déclassement entraîne des risques environnementaux pour la contamination de la terre (et des eaux souterraines) et produit de grandes quantités de déchets solides. Les techniques préventives sont spécifiques au procédé mais les conditions générales peuvent comprendre les points suivants :
  (i) éviter les structures souterraines
  (ii) incorporer des caractéristiques qui facilitent le démontage
  (iii) choisir des finis de surface qui sont facilement désinfectés
  (iv) utiliser une configuration d'équipement qui réduit au minimum les produits chimiques piégés et facilite la vidange ou le lavage
  (v) concevoir des unités souples et indépendantes qui permettent une fermeture par tranche
  (vi) utiliser des matériaux biodégradables et recyclables lorsque cela est possible.

(i) Développement des technologies propres :
- la protection environnementale doit être une caractéristique inhérente de toutes les activités de conception de procédé réalisées par l'opérateur, puisque ces techniques incorporées le plus tôt possible au stade de la conception sont à la fois plus efficaces et moins chères. Accorder de la considération au développement des technologies plus propres peut par exemple se réaliser à travers les activités ou les études R&D. Comme alternative aux activités internes, des arrangements peuvent être entrepris pour poursuivre – et lorsque cela est approprié – commander une mission effectuée par d'autres opérateurs ou instituts de recherche actifs dans le domaine adéquat.

(j) Conduite des tests des performances, c'est-à-dire :
- réaliser des comparaisons systématiques et régulières avec les repères du secteur, nationaux ou régionaux, incluant l'efficacité énergétique et les activités de conservation d'énergie, le choix des matériels d'entrée, les émissions dans l'air et les évacuations dans l'eau (utiliser par exemple le registre européen des émissions de polluants, EPER), la consommation d'eau et la génération de déchets.

SME standardisés et non standardisés

Un SME peut se présenter dans la forme d'un système standardisé ou non standardisé (« personnalisé »). La mise en œuvre et l'adhésion à un système standardisé accepté au niveau international tel que EN ISO 14001 : 1996, peut donner une plus grande crédibilité au SME, spécialement lorsqu'il est sujet a une vérification externe convenablement réalisée. Un SME assure une crédibilité supplémentaire due à l'interaction avec le public à travers la déclaration environnementale et le mécanisme pour garantir la conformité avec le législation environnementale applicable. Cependant, des systèmes non standardisés peuvent être tout autant efficaces, à condition qu'ils soient convenablement conçus et réalisés.

Avantages pour l'environnement
La mise en œuvre et l'adhésion à un SME fixent l'attention de l'opérateur sur la performance environnementale de l'installation. En particulier, la maintenance et la conformité avec les procédures d'exploitation nettes pour les situations normales et anormales et les voies hiérarchiques de responsabilité associées, doivent garantir que les conditions d'autorisation de l'installation et les autres cibles et objectifs environnementaux sont revus tout le temps.

Le système de management environnemental garantit habituellement l'amélioration continue de la performance environnementale de l'installation. Plus le point de départ est pauvre, plus les améliorations importantes à court terme peuvent être prévues. Si l'installation réalise déjà une bonne performance environnementale générale, le système aide l'opérateur à maintenir le haut niveau de performance.

Effets inter-milieux
Les techniques de management environnemental sont conçues pour répondre à l'impact environnemental global, ce qui est compatible avec l'approche intégrée de la directive IPPC.

Données opérationnelles
Aucune information spécifique n'a été rapportée.

Applicabilité
Les composants décrits ci-dessus peuvent habituellement être appliqués à toutes les installations IPPC. La portée (par exemple niveau de détail) et la nature du SME (par exemple standardisé ou non standardisé) devront être généralement en rapport avec le nature, l'échelle et la complexité de l'installation, ainsi qu'avec la plage des impacts environnementaux qu'elle peut avoir.

Considérations économiques
Il est difficile de déterminer exactement les coûts et les bénéfices économiques de l'introduction et de la maintenance d'un bon SME. Un certain nombre d'études sont présentées ci-dessous.
Cependant, elles ne constituent que des exemples et leurs résultats ne sont pas entièrement cohérents. Il se peut qu'elles ne soient pas représentatives de tous les secteurs à travers l'UE et elles doivent donc être analysées avec précaution.

Une étude suédoise réalisée en 1999 a investigué toutes les 360 sociétés certifiées ISO et enregistrées EMAS en Suède. Avec un taux de réponse de 50 %, il en a été conclu entre autres que :

- les dépenses pour introduire et exploiter un SME sont élevées mais pas déraisonnables, sauf dans le cas des très petites sociétés. Les dépenses sont prévues pour augmenter dans le futur.
- un plus haut degré de coordination et d'intégration de SME avec d'autres systèmes de management est considéré être une voie possible pour baisser les coûts.
- la moitié de tous les objectifs et de toutes les cibles environnementaux entraîne un bénéfice dans un délai d'un an grâce aux économies financières et/ou aux revenus croissants.
- les plus grandes économies financières ont été réalisées grâce aux dépenses réduites pour l'énergie, le traitement des déchets et les matières premières.
- la plupart des sociétés considèrent que leur position sur le marché a été renforcée grâce au SME. Un tiers des sociétés indiquent des revenus croissants grâce au SME.

Dans quelques États membres, les droits réduits de surveillance sont pris en charge si l'installation possède une certification.

Un nombre d'études[3] montrent qu'il y a une relation réciproque entre la taille de la société et le coût de mise en œuvre d'un SME. Une relation réciproque similaire existe pour les périodes de bénéfice des

[3] Par exemple, Dyllick et Hamschmidt (2000, 73) cités dans Klemisch H. et R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in Kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Papers 01/02, janvier 2002, page 15 ; Clausen J., M. Keil et M. Jungwirth, *The State of EMAS in the EU. Eco-Management as a tool for Sustainable Development – Literature Study*, Institute for Ecological Economy

capitaux investis. L'ensemble de ces éléments laisse supposer une relation coût bénéfice moins favorable pour la mise en œuvre d'un EMAS dans les SME comparés aux plus grandes sociétés.

Selon un étude suisse, le coût moyen pour la construction et l'exploitation ISO 14001 peut varier :

- pour une société comptant entre 1 et 49 employés : 44 000 EUR (64 000 CHF) pour la construction du SME et 11 000 EUR (16 000 CHF) par an pour l'exploiter.

- pour un site industriel comptant plus de 250 employés : 252 000 EUR (367 000 CHF) pour la construction du SME et 106 000 EUR (155 000 CHF) par an pour l'exploiter.

Ces chiffres moyens ne représentent pas nécessairement le coût réel pour un site industriel donné, car ce coût dépend également considérablement du nombre de points importants (polluants, consommation d'énergie, …) et de la complexité des problèmes à étudier.

Une étude allemande récente (Schaltegger, Stefan et Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen – der aktuelle Stand der Praxis*, février 2002, page 106) indique les coûts suivants pour un EMAS pour différentes branches. On peut remarquer que ces chiffres sont bien inférieurs à ceux de l'étude suisse citée plus haut. Ceci est une confirmation de la difficulté pour déterminer les coûts d'un SME.

Prix de construction (EUR) :
minimum – 18 750
maximum – 75 000
moyen – 500 000

1.1.1.4.2 Coûts de validation (EUR) :
minimum – 5 000
maximum – 12 500
moyen – 6 000

Une étude réalisée par l'institut allemand des entrepreneurs (Unternehmerinstitut/ Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, *Umweltmanagementbefrangung – Öko-Audit in der Mittelständischen Praxis – Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigering von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn.) fournit des informations sur les économies moyennes réalisées pour EMAS par an et le délai de bénéfice moyen. Par exemple, pour les coûts de mise en œuvre de 80 000 EUR, ils trouvent des économies moyennes de 50 000 EUR par an, correspondant à un délai de bénéfice d'environ 1 an et demie.

Les coûts externes en rapport avec la vérification du système peuvent être estimés à partir des conseils émis par le Forum d'Accréditation Internationale (http://www.iaf.nu).

Motivation de la mise en œuvre
Les systèmes de management environnemental peuvent induire un certain nombre de bénéfices, par exemple :

- compréhension améliorée des aspects environnementaux de la société
- des bases améliorées pour la prise de décision
- motivation améliorée du personnel
- opportunités supplémentaires pour la réduction des coûts opérationnels et l'amélioration de la qualité du produit
- performance environnementale améliorée
- image de la société améliorée
- coûts de responsabilité, d'assurance et de non-conformité réduits

---

Research (Berlin) et Ecologic – Institute for International and European Environmental Policy (Berlin), 2002, page 15.

● attractivité accrue pour les employés, les clients et les investisseurs
● confiance accrue des régulateurs, ce qui pourrait entraîner une réduction de la surveillance de la réglementation
● relation améliorée avec les groupes concernés par l'environnement.

Exemples d'installation

Les caractéristiques décrites sous les points (a) à (e) ci-dessus sont des éléments de EN ISO 14001 : 1996, et des projets d'audit et d'éco-management de la Communauté Européenne (EMAS), alors que les caractéristiques (f) à (g) sont spécifiques à EMAS. Ces deux systèmes standardisés sont appliqués dans plusieurs installations IPPC. Comme exemple, 357 organisations dans l'industrie chimique et des produits chimiques de l'UE (NACE code 24) ont été enregistrées EMAS en juillet 2002, dont la plupart exploitent une installation IPPC.

Au Royaume Uni, l'agence environnementale d'Angleterre et du Pays de Galles a réalisé une étude sur les installations IPC (précurseur de IPPC) régulées en 2001. Elle montrait que 32 % des interrogées étaient certifiées ISO 14001 (correspondant à 21 % de toutes les installations IPC) et 7 % étaient enregistrées EMAS. Toutes les cimenteries au RU (environ 20) sont certifiées ISO 14001 et la majorité sont enregistrées EMAS. En Irlande, où l'établissement d'un SME (pas nécessairement de nature standardisé) est requis dans les licences IPC, environ 100 sur approximativement 500 installations autorisées ont établi un SME selon ISO 14001, les 400 autres installations ayant opté pour un SME non standardisé.

Références

(Régulation (CE) N° 761/2001 du Parlement Européen et du conseil permettant la participation volontaire par les organisations dans les projets d'audit et d'éco- management de la Communauté (EMAS), OJL 114, 24/4/2001, http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm) (EN ISO 14001 : 1996, http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html; http://www.tc207.org)

8.10 Meilleures techniques disponibles pour un management environnemental

Un certain nombre de techniques de management environnemental sont déterminées comme étant des MTD. La portée (par exemple, niveau de détail) et la nature du SME (par exemple,, standardisé ou non standardisé) devront être généralement en rapport avec le nature, l'échelle et la complexité de l'installation, ainsi qu'avec la plage des impacts environnementaux qu'elle peut avoir.

Une MTD consiste à mettre en œuvre et à adhérer à un système de management environnemental (SME) qui incorpore, selon les circonstances individuelles, les caractéristiques suivantes :
● définir une politique environnementale pour l'installation par la hiérarchie (l'engagement de la hiérarchie est considéré être une condition préalable pour une application fructueuse des autres caractéristiques du SME)
● planifier et établir les procédures nécessaires
● mettre en œuvre les procédures, en prêtant une attention particulière à :
  - la structure et la responsabilité
  - la formation, la prise de conscience et la compétence
  - la communication
  - l'implication du personnel
  - la documentation
  - le contrôle de procédé efficace
  - le programme de maintenance
  - le plan d'intervention en cas d'urgence et réponse
  - la garantie de la conformité avec la législation environnementale.
● vérifier la performance et entreprendre une action corrective, en prêtant une attention particulière :
  - au contrôle et à la mesure (voir également le document de référence sur le contrôle des émissions)

- à l'action corrective et préventive
- à la maintenance des enregistrements
- à une vérification comptable interne indépendante (lorsque cela est possible) afin de déterminer si le système de management environnemental est conforme aux dispositions planifiées et s'il a été mis en œuvre et maintenu convenablement.

● révision par la hiérarchie

Trois caractéristiques supplémentaires, qui peuvent compléter le processus à étapes ci-dessus, sont considérées supporter les mesures. Cependant, leur absence n'est généralement pas incompatible avec une MTD. Ces trois étapes supplémentaires sont :

● avoir un système de management et une procédure de vérification examinée et validée par un organe de certification accrédité ou un vérificateur SME externe ;
● la préparation et la publication (avec éventuellement une validation externe) d'une déclaration environnementale régulière décrivant tous les aspects environnementaux importants de l'installation, permettant une comparaison année par année par rapport aux objectifs et cibles environnementaux ainsi qu'aux repères du secteur selon le cas.
● mise en œuvre et adhésion à un système volontaire accepté au niveau international tels que EMAS et EN ISO 14001 : 1996. Cette étape volontaire peut donner une plus grande crédibilité au SME. EMAS en particulier, qui incorpore toutes les caractéristiques mentionnées ci-dessus, assure une plus grande crédibilité. Cependant, des systèmes non standardisés peuvent en principe être tout autant efficaces, à condition qu'ils soient conçus et mis en œuvre convenablement.

Spécifiquement pour le secteur de l'industrie des PCIGV - S, il est également important de considérer les caractéristiques potentielles suivantes du SME :

● l'impact environnemental du déclassement final de l'unité au stade de la conception d'une nouvelle installation
● le développement des technologies propres
● lorsque cela est possible, l'application d'une conduite de tests de performance sectorielle sur une base régulière, incluant l'efficacité énergétique et les activités de conservation d'énergie, le choix des matières premières, les émissions dans l'air, les évacuations dans l'eau, la consommation d'eau et la génération de déchets.

Pour obtenir d'autres informations sur les bonnes pratiques environnementales (BPE) dans l'industrie des PCIGV - S, dans une certaine mesure en rapport avec cette MTD, voir l'Annexe 3 (section 11.3).

9 Techniques émergentes dans l'industrie LVIC-S

9.1 Introduction

Dans la majorité des cas, l'industrie LVIC-S est caractérisée par des procédés relativement matures et des installations anciennes avec des possibilités limitées d'évolution vers de nouvelles technologies, mais cependant tout de même avec un certain degré de liberté autorisant des changements dans les unités d'opération utiles en terme de protection de l'environnement.
Ceci est en quelques sortes prouvé par le fait que le matériel relatif aux procédés soumis pour l'écriture de ce document par le TGW contient typiquement peu d'informations sur les Techniques Emergentes dans l'industrie LVIC-S.

Des informations supplémentaires sur les différentes activités de recherche européennes, qui peuvent être en rapport avec ce document à des divers degrés, peuvent être trouvées en particulier au travers du site internet concernant la base de données de projet CORDIS http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm, qui illustre le niveau des activités de recherche européennes et peuvent être consultées par programme (ex. programme 'Croissance', 'Energie et Environnement', etc.)

Bien qu'il soit impossible de citer dans ce document tous les programmes de recherche européens et tous les liens vers les sites internet concernant de potentiels développements en rapport à l'indsutrie LVIC-S, le lien mentionné ci-dessus est considéré comme très utile pour l'utilisateur BREF, dans la mesure où il fournit un accès supplémentaire aux activités de recherche réalisées dans le cadre du cinquième programme de recherche européen, les progrès techniques atteints et les potentielles nouvelles techniques émergentes dans le secteur d'industrie LVIC-S de l'EU-25.

9.2 Carbonate de sodiun

Aucune technique émergente dans la production de carbonate de sodium basée sur le Procédé Solvay n'a été reportée, cependant, compte tenu des améliorations introduites dans la production de carbonate de sodium à l'échelle mondiale [76, Union of Inorganic Industry, 1997], [91, Takuji Miyata, 1983], deux techniques potentiellement émergentes pour l'EU-25 sont décrites ici.

En dehors du calcaire, le chlorure de sodium est le principal matériel brut pour la production de carbonate de sodium. Cependant, l'utilisation de sel brut, en raison de l'équilibre chimique des réactions, est relativement basse (taux d'utilisation de Na ~ 70%), et le contenu en eau de la saumure est principalement traité tel une eau résiduelle de l'unité de distillation.
Approximativement 10m3 d'eau usée par tonne de carbonate de sodium, contenant plusieurs sels et solides en suspension, sont relâchés de l'unité de distillation dans l'environnement [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Plusieurs améliorations dans le procédé Solvay, focalisées sur une efficacité accrue du procédé et du fonctionnement de l'usine, ont déjà été testées et appliquées avec succès à l'échelle industrielle dans l'industrie européenne de la carbonate de sodium [53, EIPPCB, 2004].

Les deux améliorations potentielles dans le procédé Solvay de production de la carbonate de sodium sont discutées ci-dessous, à savoir:

- l'utilisation du CO_2 excédentaire provenant du procédé ammoniaque pour la production de carbonate de sodium
- innovations dans le secteur de la carbonatation dans l'usine de production de carbonate de sodium

9.2.1 Intégration de l'usine de carbonate de sodium avec une usine d'ammoniaque

Approximativement 1.25 tonnes de CO_2 pur à 99% par tonne d'ammoniaque produit est relâché dans l'atmosphère dans ces complexes fertilisants à l'azote, où l'usine d'ammoniaque n'est pas intégrée à l'usine d'urée en aval (cette dernière consommant le CO_2 relâché dans l'atmosphère).
L'utilisation du CO_2 excédentaire provenant du procédé ammoniaque pour la production de carbonate de sodium serait, par conséquent, une option potentiellement disponible, mais uniquement dans le cadre ces installations européennes où à la fois l'ammoniaque (sans l'urée en aval) et la carbonate de sodium sont produites à proximité l'une de l'autre, et ou une source supplémentaire bon marché de chaux serait disponible, afin de contrebalancer la quantité de chaux nécessaire à la distillation dans une usine de carbonate de sodium.
Cette innovation pourrait n'avoir qu'un impact très limité sur la production de carbonate de sodium dans le domaine EU-25, si tant est qu'elle ait un impact, par le biais d'une amélioration du matériel et du rendement énergétique dans l'industrie européenne de production de carbonate de sodium et, en même temps, une baisse des émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

Exemple d'usines: l'usine de production de carbonate de sodium de Haldia, Inde [76, Union of Inorganic Industry, 1977]. Voir également section 9.2.2 ci-dessous.

9.2.2 Innovations dans le secteur de la carbonatation de l'usine de production de carbonate de sodium

Le secteur de carbonatation, où le CO_2 gazeux est absorbé dans l'eau ammoniaquée, produisant du bicarbonate de carbonate de sodium est l'un des secteurs fondamental, influençant directement l'ensemble du rendement du procédé de production de carbonate de sodium. Cette opération est réalisée dans les colonnes (tours) de carbonatation. La précipitation du bicarbonate de carbonate de sodium génère également des dépôts calcaires sur les surfaces de refroidissement à l'intérieur de la colonne du côté liquide, réduisant de manière substantielle le transfert de chaleur.
Par conséquent, un groupe de plusieurs colonnes de carbonatation est nécessaire pour effectuer une rotation afin de permettre le détartrage - voir également Section 2.4.1.

Il est important de noter que le détartrage des surfaces de refroidissement par la saumure ammoniaquée est une part intégrale du procédé, jouant le rôle d'une étape de pré-carbonatation, avant que la liqueur du procédé n'entre dans les colonnes de précipitation.

Asahi Glass a rapporté en 1983 qu'un nouveau genre de saturateur, avec une capacité de production de 250 tonnes de carbonate de sodium par jour et par colonne de carbonatation, était opérationnel dans leurs usines de production de carbonate de sodium à Kitakyushu et Chiba, au Japon [91, Takuji Miyata, 1983].

Comparé à la conventionnelle tour de carbonatation Solvay, les améliorations ci-dessous sont dites avoir été réalisées dans les usines de production de carbonate de sodium japonaises sous le terme de 'New Asahi mono-production process route', procédé dans lequel la carbonate de sodium est le seul produit:

- il est possible de faire fonctionner la tour de façon continue pendant plus de 8 mois
- le rendement des refroidisseurs a été stabilisé et le fonctionnement de la tour est contrôlé par un système automatique
- la valeur U des refroidisseurs (coefficient de transfert de chaleur de l'ensemble) est dite être équivalente à 5 fois celle de la tour Solvay. Il est revendiqué qu'avec d'autres améliorations, la zone de transfert de chaleur des refroidisseurs a été diminuée jusqu'a un dixième. (??)
- la structure de la tour a été simplifiée et de l'acier avec un revêtement en résine est utilisé - voir également les améliorations introduites dans l'usine de production de carbonate de sodium de Torrelavega [53, EIPPCB, 2004]
- de remarquables agrandissements de la tour ont été réalisés et le coût de l'équipement est considérablement réduit. La possibilité d'accroître la capacité à 500 tonnes de carbonate de sodium par jour par tour de carbonatation a également été revendiquée.

L'accomplissement de cette technique peut avoir les implications suivantes:

- grâce à l'augmentation de la productivité de la section de carbonatation (meilleur transfert de chaleur et de masse en terme d'absorption de CO_2 et de précipitation de $NaHCO_3$ brut, taux d'absorption de CO_2 plus élevé, et un profil de température optimum dans la colonne de carbonatation) la performance de l'intégralité de l'usine de production de carbonate de sodium aurait également augmenté, réduisant ainsi l'impact de la production de carbonate de sodium sur l'environnement.
- Les caractéristiques des cristaux de bicarbonate de carbonate de sodium brut précipités seraient plus prévisibles, avec une taille et une forme de cristaux plus uniformes, ceci permettant une possible application de la technique d'économie d'énergie, à savoir celle de centrifugation du bicarbonate de carbonate de sodium brut - voir section 2.4.5
- la conception de l'équipement dans une usine de production de carbonate de sodium serait simplifiée et, en même temps, l'usine de production de carbonate de sodium serait caractérisée par une flexibilité opérationnelle accrue, ceci contribuant également à diminuer l'impact de la production de carbonate de sodium sur l'environnement.
- coût de fabrication du carbonate de sodium diminué

En contraste avec les colonnes de carbonatation actuellement utilisées, requérant une rotation et un nettoyage fréquents, aucun effet secondaire, désavantage ou problèmes environementaux ne sont prévus dans cette technique émergente. Ce serait applicable pour tous les producteurs Européens, à condition d'avoir suffisamment d'espace disponible pour intégrer les nouvelles tours de carbonatation dans la conception des usines de production de carbonate de sodium déjà existantes.
L'équilibre global de CO_2 aurait besoin d'être ré-ajusté, en prenant également en compte les besoins pour le calcaire.

Exemple d'usines
Les usines de production de carbonate de sodium de Chiba et Kitakyushu au Japon [91, Takuji Miyata, 1983], mais les deux usines ont par la suite été fermées [85, EIPPCB, 2004-2005].

Littérature de référence
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al., 1978], [53, EIPPCB, 2004, [91, Takuji Miyata, 1983].

9.3 Dioxyde de titane

Bien que l'étude LCA ait indiqué que la rentabilité environnementale future optimale soit susceptible d'être achevée dans les domaines de : consommation d'eau et d'énergie, fonctionnement stable de l'usine et développement de co-produit, la vision actuelle qu'a l'industrie européenne du dioxyde de titane est que de façon générale il n'y a aucune nouvelle technique essentielle en terme de prévention et de contrôle de la pollution en cours de développement ni pour le chlorure ni pour le sulfate industriels [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Mis à part les procédés chlorure et sulphate décrits dans le chapitre 3, il n'y a aucun autre procédé utilisé dans le monde pour la fabrication de dioxyde de titane à une grande échelle industrielle [20, CEFIC-TDMA, 2004].
Il y a un brevet américain, décrivant un procédé alternatif utilisé à une échelle pilote, qui sera examiné ci-dessous.

Le développement principal, qui a été utilisé pendant les 40 dernières années de l'industrie mûre du TiO_2, était basé sur l'équipement de procédé spécifique avec le but d'améliorer le temps en service, l'utilisation d'énergie, l'efficacité du matériel et de réduire le fardeau environnemental. A cause de la nature très compétitive de l'industrie du TiO_2, très peu de savoir-faire a été partagé entre les différents producteurs/fabricants. Egalement, du aux coûts importants ainsi qu' au risque d'affecter la qualité du produit, le délai de mise en oeuvre entre le pilote et la réalisation de l'usine peut être relativement long.

9.3.1 Procédé chlorure

La base du procédé n'a pas changé de façon significative au cours des 20 dernières années; le développement a été focalisé sur l'optimisation de chaque étape du procédé afin d'améliorer la fiabilité de l'équipement, et d'optimiser l'utilisation de l'énergie et le débit d'une usine donnée. L'oxydation sous pression a éliminé l'étape d'absorption-désorption du chlore sur le tétrachlorure avant le recyclage, ceci ayant un impact positif sur la réduction de l'état du tétrachlorure et résultant en une diminution drastique de l'utilisation d'énergie (20%).

9.3.2 Procédé sulfate

Le procédé sulfate est principalement une opération différée et des techniques et équipements alternatifs ont été testés au cours des années afin de simplifier le procédé et d'éliminer les tâches

manuelles, d'augmenter le débit de l'usine, et de réduire à la fois les besoins en énergie et l'impact environnemental.

9.3.2.1 Digestion continue

Le procédé de digestion continue fonctionne avec l'ilmenite mais il y a une pénalisation de 3 a 4% en terme d'efficacité dû à un temps de séjour et une température de réaction beaucoup plus bas.
Ce n'est pas applicable aux minerais à forte teneur en TiO_2 (scorie), qui nécessitent des températures plus élevées et des temps de séjour plus longs afin de réagir.

9.3.2.2 Traitement par la chaleur sur lit liquide

Cette technique, développée pour l'alumine, rend le procédé plus rentable en termes d'énergie et peut également améliorer le débit de façon significative. Des essais avaient été réalisés à une échelle pilote (5 kg/h) par Huntsman Tioxide avec des producteurs vers la fin des années 1980. Pendant les essais, il n'a jamais été possible d'obtenir la bonne distribution en termes de taille des cristaux, ce qui est une qualité fondamentalement nécessaire.

9.3.2.3 Osmose de filtrats d'acides forts et faibles avant et après lessivage

Parmi les difficultés du procédé de reconcentration de l'acide sulfurique, on note la séparation des sulfates métalliques des 70% d'acide et la solubilité partielle de certains métaux, comme le magnésium et le chromium, qui peuvent s'accumuler dans la boucle de recyclage.
Dans les années 1980, la technique d'osmose a été testée (Millenium Rhône Poulenc), dans le but d'enlever les sels métalliques avant la reconcentration de l'acide. Des problèmes ont été rencontrés au niveau de l'encrassement des membranes avec de fines particules de TiO_2 présentes dans l'acide. Les sels métalliques étaient toujours dans une solution liquide qui nécessitait une neutralisation supplémentaire.
La force de l'acide purifié était encore trop faible pour recyclage direct dans le procédé TiO_2. Ce procédé n'offrait aucun avantage par rapport aux procédés utilisés à l'heure actuelle par l'industrie européenne du TiO_2 et n'a pas été développé à une échelle industrielle.

9.3.2.4 Extraction par solvant de sulfates métalliques à partir de filtrats d'acides forts et faibles

Des brevets et développements sont mis en oeuvre afin d'extraire les sels métalliques avec des solvants organiques et de régénérer à la fois des solutions de sulfates ferreux ou ferriques purs ainsi que de l'acide sulfurique pur.
Ceci mène généralement à de grands inventaires de solvants, étant donné que l'acide est trop faible pour être recyclé dans le procédé TiO_2 et une étape de reconcentration de l'acide est nécessaire. Aucune de ces techniques n'a été développée à l'échelle industrielle.

9.3.2.5 Extraction par solvant de $TiOSO_4$ et $TiCl_4$ de la solution aqueuse

De nombreux brevets ont été élaborés à ce sujet. Le principe est d'éliminer les impuretés métalliques avant l'hydrolyse; le minerai réagit avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. La première partie du procédé, de la digestion à la cristallisation, est similaire au procédé sulfate, puis il y a deux ou trois étapes d'extraction organique afin d'éliminer Fe2/3+ et les autres ions métalliques.
L'extractant peut être un composé organique phosphoré dissout dans des hydrocarbures aromatiques. L'extraction des autres métaux peut être réalisée avec des amines. De l'hydrolyse à la calcination, la technologie du procédé sulfate peut être utilisée. Les taux d'extractions sont meilleurs en utilisant des ions chlorures.
La concentration des liqueurs utilisées dans le procédé est similaire à celle utilisée dans le procédé sulfate, cependant, les acides régénérés nécessitent une reconcentration ultérieure.

Les taux organiques/aqueux étant de l'ordre de 4, il y a toujours peu d'espoir de diminuer la taille de l'équipement et par conséquent les coûts d'investissement d'une nouvelle usine. Les co-produits: coppère et sels métalliques sont identiques en quantité à ceux obtenus dans le procédé sulfate.
Le développement complet de ce procédé à la taille d'une usine de TiO_2 (50 kt par an) nécessitera plusieurs années de travail et représente un risque financier majeur.

9.3.2.6 Procédé hydrométallurgique - hydrolyse de solutions de $TiOSO_4$ et $TiCl_4$

Ce procédé, qui est repris dans la littérature par un brevet, est accompagné par une évaporation totale de la solution, et le produit sec est alors envoyé à l'étape de calcination. La principale revendication est de fournir un produit avec une meilleure distribution dans la taille des cristaux. Dans la mesure où les impuretés métalliques (Fe, Cr, V) doivent être éliminées de la liqueur avant l'hydrolyse, cette technologie ne peut vraisemblablement pas être appliquée en utilisant les liqueurs du procédé sulfate existant.
La solution alternative pourrait être de la combiner avec le procédé d'extraction du solvant décrit dans la section 9.3.2.5 ci-dessus. Il est également possible d'utiliser le tétrachlorure pur du procédé chlorure, mais ceci impliquerait la nécessite de diluer le tétrachlorure dans l'eau et ensuite de substituer l'unité d'oxydation avec l'unité d'évaporation et un saturateur.
Il n'y a aucun avantage économique ou environnemental évident pour justifier l'inclusion de cette technologie dans le groupe des Techniques Emergentes applicable aux procédés chlorure et sulfate pour la production du produit TiO_2.Cependant, cette technologie pourrait être utilisée pour produire des classes de TiO_2 pour des applications spécifiques.

9.3.3 Usine de finition pour les procédés chlorure et sulfate

La technologie de finition TiO_2 est commune aux deux procédés. Le principal impact environnemental est la poussière provenant du fraisage à sec ainsi que les solides dans les filtrats résultants de l'enduit. En fonction de la classe fabriquée, l'utilisation d'énergie pour le fraisage peut être relativement élevée.

Une grande partie de cette énergie est utilisée dans la dernière étape du procédé, dans le fraisage à énergie fluide actionné avec un jet moyen de pression.
La chaleur latente n'est pas utilisée, ce qui résulte en une faible efficacité de l'opération, bien qu'une amélioration ait été réalisée afin de récupérer une partie de la chaleur pour préchauffer les liqueurs dans le procédé [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Un équipement utilisant de l'air plutôt que de la vapeur d'eau est disponible sur le marché pour moudre les pigments de dioxyde de titane.

Micronisation à l'air : des essais ont été réalisés avec différents fournisseurs utilisant de l'air froid et chaud. Dû principalement aux plus faibles vitesses des gaz, aucun fraiseur n'est parvenu à atteindre le niveau de qualité de pigment de TiO_2 requis, même lorsqu'un taux élevé air/pigment est utilisé.

9.3.4 Nouveaux produits et co-produits

Le développement de produits et co-produits est un domaine qui est très important afin de maintenir les améliorations environnementales dans les procédés de production du TiO_2, particulièrement lorsque de nouveaux produits et co-produits sont conçus pour apporter des bénéfices environnementaux.

9.3.4.1 L'oxyhydrate de titane intermédiaire

L'oxyhydrate de titane intermédiaire peut être utilisé dans des applications environnementales, en tant que catalyseur pour l'élimination du NO_x des gaz de sortie des usines et comme photocatalyseur pour séparer hydrocarbones polychlorés organiques persistants en composés moins toxiques.

9.3.4.2 Sulfate ferreux

Le sulfate ferreux est utilisé de plus en plus souvent pour l'élimination du phosphore dans les usines de traitement des eaux usées municipales. De nouveaux produits à base de fer ont été lancés sur le marché afin d'élargir l'utilisation de produits à base de sulfate ferreux dans le procédé de purification de l'eau potable. Il existe un nouveau domaine d'utilisation des sulfates ferreux se développant très rapidement dans l'industrie du ciment, basé sur le 26eme amendement de la Directive du Conseil 76/769/EEC récemment adopté, et concernant des restrictions sur la commercialisation et l'utilisation de certaines préparations et substances dangereuses.

9.4 Noir de carbone

9.4.1 Concept général – techniques émergentes/développements futurs

L'industrie actuelle du noir de carbone dépend fortement de la disponibilité en matières premières pétrochimiques et carbochimiques ayant un rapport élevé carbone/hydrogène ainsi qu'un fort contenu aromatique.
Ces matières premières donnent lieu aux rendements les plus élevés et ont une influence positive sur les caractéristiques du produit. Les types habituels de matières utilisées sont des résidus de craquage catalytique (FCC Fluid Catalytic Cracker) provenant des raffineries, huile naphta des vapocraqueurs et des distillats de goudron de houille provenant d'usines de traitement de goudron de houille. Ces produits sont les produits lourds des procédés mentionnés ci-dessus et sont associés à des niveaux accumulés de soufre et/ou azote, lorsqu'on les compare à des matières premières carbo- ou pétrochimiques pures. En traitant ces matières, l'industrie du noir de carbone émet inévitablement des quantités significatives de SO_x et NOx [47, InfoMil, 2002].

D'un point de vue macro-économique, il pourrait être intéressant d'enlever les impuretés en amont de l'industrie du noir de carbone. L'option la plus intéressante est l'hydrotraitement des fractions de combustible lourd dans la raffinerie. La tendance actuelle pour les combustibles automobiles à faible teneur en soufre (auto oil programme) conduit dores et déjà à un accroissement de l'hydrotraitement dans les raffineries européennes, incluant l'hydrotraitement de la charge du FCC. Eventuellement, cette tendance résultera en une diminution du contenu en soufre et azote des matières premières pétrochimiques couramment utilisées dans l'industrie du noir de carbone [47, InfoMil, 2002].

Un inconvénient des combustibles hydrotraités, du point de vue des producteurs du noir de carbone, est la baisse du contenu aromatique associée à l'augmentation de l'intensité de l'hydrotraitement. De plus, l'hydrotraitement est un procédé coûteux et hautement énergétique dû à la consommation d'azote pur. Ceci se répercutera probablement sur les prix des matières premières. Néanmoins, compte tenu de la grande échelle des opérations de raffinerie et du développement autonome des combustibles à faible teneur en soufre, il se peut que dans le futur il soit économiquement justifié d'acquérir des matières premières hydrotraitées, comparé au traitement des gaz de queue sur site.

L'industrie du noir de carbone opère sur le marché mondial pour la plupart des types de noir de carbone. Les producteurs européens font face à la compétition en dehors de l'Europe non seulement pour les types standards, mais également de plus en plus pour les types de haute qualité. Les compagnies traitent cette compétition grandissante avec des programmes de réduction des coûts, en relocalisant les entreprises dans des pays ou les coûts sont moins élevés, en réduisant les capacités en noir de carbone en Europe ainsi qu'en se concentrant sur le secteur de 'haute qualité' (ex pigments et autres 'spécialités').

L'industrie du noir de carbone est également sensible aux fluctuations du prix du pétrole. Bien que l'industrie du carbone ait souvent des contrats à long terme avec les producteurs de matières premières, ceci cependant ne protège pas l'industrie du noir de carbone des fluctuations des prix sur le marché car, dans la plupart des cas, les prix des matières premières sont basés sur les cotes 'platt', liées aux prix bruts du pétrole. L'industrie du noir de carbone prétend que les prix élevés du pétrole

ont un impact négatif sur leur économie, et que l'aptitude à répercuter l'augmentation des coûts du pétrole sur le prix du produit est limitée.

Une spéculation intéressante pour le futur serait que l'industrie du noir de carbone adopte le procédé plasma comme principale technologie de production [47, InfoMil, 2002]. Cependant, le noir de carbone produit par cette technique a jusqu'à présent une qualité qui est loin des spécifications requises dans l'industrie du noir de carbone. Selon l'industrie du noir de carbone, les perspectives de cette technologie pour l'industrie du noir de carbone sont très faibles [47, InfoMil, 2002]. Des informations supplémentaires fournies par l'industrie du noir de carbone indiquent que ce procédé n'est pas une option viable pour la production du noir de carbone [85, EIPPCB, 2004-2005].

Une partie du marché du noir de carbone pur va probablement être 'consommée' par deux développements. Le premier et le plus probable est le développement du 'pneu vert', où une portion significative du noir de carbone dans les pneus des voitures est remplacée par de la silice précipitée.
Le second pourrait être la substitution du noir de carbone pur par du noir de carbone 'recyclé' provenant du procédé de récupération des pneus inutilisés. L'industrie du noir de carbone a de forts doutes quant au second développement. A nouveau, la qualité du produit est le principal goulot d'étranglement. La récupération des pneus inutilisés génère une qualité qui est loin des spécifications requises par l'industrie du noir de carbone [47, InfoMil, 2002].

9.4.2 Faible NOx dans les séchoirs

Une usine de noir de carbone aux Pays Bas a récemment installé des brûleurs à faible NO_x sur deux fourneaux de gaz de queue sur la section de séchage des pellets. Ceci est une première dans la mesure où jusqu'à présent la seule expérience avec de faibles teneurs en NO_x dans l'industrie du noir de carbone était en relation avec la chaudière. Tel que déjà mentionné dans la section 4.4.1, la technologie à faible NO_x dans l'industrie du noir de carbone a besoin de s'adapter à la composition typique ainsi qu'a la valeur calorifique du gaz de queue. La compagnie a seulement commencé cette expérience avec la technologie à faible NO_x sur la section de séchage. Par conséquent, aucun résultat n'est disponible pour le moment. Les domaines particuliers d'attention sont la présence de précurseurs de NOx dans le gaz de queue et la variation du flux de gaz de queue et de la valeur calorifique.

9.5 Silice synthétique amorphe

Aucune technique émergente n'est reportée.

9.6 Phosphates inorganiques

Aucune technique émergente n'est reportée.

9.7 Sélection de produits illustrant l'industrie LVIC-S

Aucune technique émergente reportée, mis à part le carbure de silicium (Section 7.9).

9.7.1 Carbure de silicium

9.7.1.1 Techniques émergentes

Un réacteur plasma utilisé pour la production du carbure de silicium a été breveté par Saint-Gobain. Cependant, le procédé n'a pas été développé à un point où il peut être considéré comme une alternative techniquement et économiquement viable pour la production de carbure de silicium [67, InfoMil – Dutch Authorities, 2004].

9.7.1.2 Nouveaux développements potentiels en opération

9.7.1.2.1 Four traditionnel

Par rapport à l'organisation du four traditionnel, les possibilités d'application du procédé/traitement de l'effluent gazeux devraient être examinées [67, InfoMil – Dutch Authorities, 2004].

9.7.1.2.2 Four Freiland

Afin d'augmenter l'efficacité de la désulphurisation, la possibilité d'inclure une seconde étape d'élimination de SO2 pourrait être considérée au sujet du four Freiland. Une recherche supplémentaire devrait être réalisée afin de trouver de potentielles techniques de-NO_x à appliquer en connexion avec l'opération de l'usine de récupération d'énergie [67, InfoMil – Dutch Authorities, 2004].

10 CONCLUSIONS

10.1 Informations préliminaires

L'élaboration du présent document a démarré en 2000 par des travaux préparatoires auxquels ont pris part l'industrie et les États membres et a été lancée officiellement en mai 2003. Le document préliminaire (10 juin 2003) de la réunion de démarrage se basait sur la section 4.2 de l'annexe I de la directive IPPC « Installations chimiques destinées à la fabrication de produits chimiques inorganiques de base » et sur les décisions de l'atelier du CITEPA qui s'est tenu à Paris en 1997. Il traitait des éléments suivants :

- critères à prendre en compte lors de la sélection des produits chimiques inorganiques à inclure dans le présent document ;
- frontières entre les différents BREF sur l'industrie des produits chimiques inorganiques (PCIGV-S, industrie du chlore-alcali, PCIGV-AAE et SCI) ;
- longue liste indicative des produits chimiques inorganiques pouvant rentrer dans le champ d'application du présent document ou d'autres BREF.

Les décisions initiales du groupe de travail (TWG) relatives à la portée du présent document sont les suivantes :

- inclure dans le présent document, au niveau dit « majeur », les cinq produits suivants : le carbonate de sodium, le dioxyde de titane, le noir de carbone, la silice synthétique amorphe et les phosphates inorganiques ;
- inclure dans le présent document les produits ou groupe de produits (au nombre de 33 à l'origine) au niveau dit « représentatif », principalement en fonction des données que le TWG devait compiler en 2003 sous la forme de mini-BREF pour chaque produit ou groupe de produits concernés faisant partie de la chimie inorganique en grands volumes, solides et autres ;
- développer le présent document en fonction des problèmes d'ordre général caractéristiques de l'industrie des PCIGV-S (par exemple, l'efficacité énergétique d'une usine, la production de déchets et leur niveau d'utilisation, le déclassement des installations et la décontamination du terrain).

Le rapport sur la réunion de démarrage (MR), disponible sur l'espace de travail des membres du TWG depuis juillet 2003, reflète les décisions initiales du TWG sur l'organisation du travail, et la portée et la structure du présent document (voir également la section Portée, qui contient la description de la structure finale du présent document sur l'industrie des PCIGV-S).

10.2 Principales étapes

Il a fallu au total près de trois ans au TWG pour échanger les informations nécessaires au développement et à la préparation de la version finale du présent document. Le calendrier des travaux est le suivant :

- Réunion de démarrage — Juillet 2003
- Première version (V1) — Août 2004
- Commentaires sur la V1 — Nov. 2004
- Réunion par binômes d'experts — Fév. 2005
- Deuxième version (V2) — Juin 2005
- Commentaires sur la V2 — Sept. 2005
- Mise à jour de la deuxième version (V2*) — Déc. 2005
- Réunion finale — Fév. 2006
- Version finale — Juin 2006

Première version du présent document
La structure de la première version a été dictée par le TWG. Certains PCIGV-S « représentatifs » étaient abordés en dehors des chapitres majeurs, bien qu'il existait un rapport pertinent entre ces groupes de produits.

Deuxième version du présent document
La deuxième version contenait des sections sur les MTD et, hormis quelques modifications sur le champ d'application du chapitre 8 et des annexes, son contenu était, pour l'essentiel, le même que celui de la version finale du présent document (voir la section Portée). Elle traitait également de 17 PCIGV-S « représentatifs » dont la liste est donnée dans la section Portée.

Visites de sites et réunions d'experts
Les visites de sites dans les industries du dioxyde de titane, du noir de carbone et du carbonate de sodium, ainsi que les réunions d'experts sur le carbonate de sodium et le dioxyde de titane et le groupe de travail sur le carbure de silicium, ont revêtu une importance particulière pour le développement du présent document. Plus précisément, plusieurs « Techniques à prendre en compte pour la détermination des MTD » et les propositions conformes aux MTD font référence aux usines visitées et sont basées sur les notes élaborées pour les réunions d'experts.

Échange d'informations durant l'élaboration de la première et de la deuxième version du présent document
De nombreux rapports fournis par les États membres et l'industrie ont servi de sources d'informations pour rédiger le présent document. Des informations ont été également récoltées au cours des visites de sites qui ont eu lieu avant que la deuxième version soit finalisée. La plupart des membres du TWG issus de l'industrie font partie de la délégation du CEFIC.

Comme il est très difficile de répertorier ici toutes les sources d'informations précieuses sur lesquelles le présent document repose (voir la section Références du présent document), seul le nombre de rapports et de fichiers utilisés à chaque étape ainsi que les sources d'informations clés qui ont servi à l'élaboration des MTD sur les produits « majeurs » sont donnés ci-dessous.

Synthèse des rapports et fichiers utilisés :

Réunion de démarrage du TWG	33 rapports et fichiers
Déficit d'informations et structure du BREF	2 rapports
Rapports de mission	3 rapports
Informations soumises par l'industrie des PCIGV-S	43 rapports et fichiers
Première version pour consultation	50 rapports et fichiers
Deuxième version pour consultation	34 rapports et fichiers
Au total, pour la deuxième version du BREF sur les PCIGV-S	165 rapports et fichiers

Sources d'informations clés ayant servi à l'élaboration des MTD :

- chapitre 2 sur le carbonate de sodium : rapports du groupe CEFIC-ESAPA et informations collectées lors de la visite du site de Torrelavega (Espagne).
- chapitre 3 sur le dioxyde de titane : rapports du groupe CEFIC-TDMA et du ministère fédéral allemand de l'environnement (UBA-Allemagne). Les rapports de mission consécutifs à la visite des deux sites britanniques de production de TiO_2 selon le procédé au chlore et le procédé au sulfate ont été particulièrement utiles pour l'élaboration de ce chapitre.
- chapitre 4 sur le noir de carbone : rapports d'InfoMil et informations collectées lors de la visite des deux sites hollandais de Botlek et de Rozenburg.
- chapitre 5 sur la silice synthétique amorphe : rapports du groupe CEFIC-ASASP.
- chapitre 6 sur les phosphates inorganiques : rapports des groupes CEFIC-CEEP et CEFIC-IFP.

Il convient également de mentionner que la faible représentation des 10 nouveaux États membres dans le TWG a conduit à un déséquilibre des données et des informations contenues dans le présent document en faveur de l'UE-15 et s'est traduit par un déficit d'informations de la part des 10 nouveaux États membres de l'UE-25.

Mise à jour de la deuxième version du présent document
À la suite de la deuxième version du présent document, une mise à jour de celle-ci, basée sur les commentaires du TWG et l'évaluation de tous ces commentaires par le BEPRIP, a vu le jour.

La mise à jour de la deuxième version a été rédigée avec pour objectif d'améliorer ce document et de faciliter les décisions du TWG sur les MTD lors sa réunion finale. Une telle approche dans l'échange d'informations s'est avérée très utile pour obtenir un consensus sur plusieurs MTD proposées dans un délai très court lors de la réunion finale.

10.3 Réunion finale sur l'industrie des PCIGV-S

L'ordre du jour de la réunion finale était conforme à la structure du BREF et reflétait tous les problèmes clés à traiter pendant la réunion. Les points les plus importants nécessitant le jugement expert du TWG, ainsi que son avis et une prise de décision de sa part étaient les suivants :

- la structure du présent document (7 points de discussion, notamment la vérification de la pureté des matières premières, l'emplacement des sections sur les MTD au chapitre 7 et les techniques de réduction des émissions atmosphériques) ;
- le chapitre 2 sur le carbonate de sodium (16 points de discussion, notamment l'efficacité des matières premières dans le procédé Solvay, la consommation des matières premières, les émissions de dioxyde de carbone, la quantité de solides en suspension et de métaux lourds dans les eaux usées, le déversement des eaux usées et les émissions de poussières) ;
- le chapitre 3 sur le dioxyde de titane (15 points de discussion pour le procédé au chlore et le procédé au sulfate, notamment la sélection des matières premières, la teneur en soufre du coke, la neutralisation et la reconcentration de l'acide, la consommation d'énergie et les émissions atmosphériques et aqueuses) ;
- le chapitre 4 sur le noir de carbone (6 points de discussion, notamment la teneur en soufre des matières premières, la teneur en noir de carbone des gaz résiduaires filtrés et les émissions de poussières) ;
- le chapitre 5 sur la silice synthétique amorphe (4 points de discussion pour la silice pyrogénée, notamment l'élimination du chlore et du chlorure d'hydrogène, et 3 points de discussion pour la silice précipitée et le gel de silice, notamment la déshydratation de la silice et les émissions de poussières) ;
- le chapitre 6 sur les phosphates inorganiques (7 points de discussion pour les phosphates utilisés en détergence et dans l'alimentation humaine et animale selon différents procédés, notamment la réduction des émissions de fluor et de poussières, et la consommation de matières premières et d'énergie) ;
- le chapitre 7 sur les 17 PCIGV-S « représentatifs » (19 points de discussion pour chacun des produits suivants : le sulfate ferreux et produits connexes, l'oxyde de plomb, les composés du magnésium, le silicate de sodium, le carbure de silicium, le chlorure de calcium, le carbonate de calcium précipité, le perborate de sodium, le percarbonate de sodium, le sulfite de sodium et produits connexes, et l'oxyde de zinc) ;
- le chapitre 8 sur les problèmes généraux liés aux émissions de poussières (traitement employé en fonction du type de flux à traiter, valeurs de références des émissions de poussières et niveaux d'émission de poussières atteints à définir pour un produit, et procédés et installations en fonction des contraintes et des effets inter-milieux identifiés) ;
- le chapitre 8 sur les MTD générales proposées pour l'industrie des PCIGV-S (une MTD pour le management environnemental et six groupes de MTD pour l'utilisation de la technologie, la conception d'installation, la maintenance, l'exploitation, la protection de l'environnement et le déclassement d'installation dans l'industrie des PCIGV-S).

10.4 Niveau de consensus atteint à l'issue de la réunion finale

À l'issue de la réunion finale, sur un total de 212 MTD proposées liées aux procédés, 209 ont été retenues et trois, relatives au carbonate de sodium, ont été rejetées. Aucun désaccord n'a été enregistré. C'est pourquoi il est possible de conclure qu'un très haut niveau de consensus a été atteint à l'issue de cette réunion à l'égard des MTD proposées.

En ce qui concerne les trois MTD proposées relatives au carbonate de sodium qui ont été rejetées, les informations suivantes expliquent les raisons qui sous-tendent la décision du TWG :

- teneur en métaux lourds du coke : du fait de la quantité importante de métaux lourds qui entrent avec les matières premières et partent avec les eaux usées de la production de carbonate de sodium et des contraintes liées à la disponibilité du coke sur les marchés internationaux (déclin de la production de coke en Europe et importations de coke d'autres régions du monde), la MTD proposée portant l'utilisation de coke à faible teneur en métaux lourds aurait eu une incidence insoutenable à terme sur les coûts de fabrication du carbonate de sodium. Il a été décidé que ce point devait être examiné plus en détail, tant au niveau sectoriel que local ;
- production élevée de chaux réactive : en raison du manque de données sur ce paramètre, le TWG a conclu que ce point devait être analysé plus en détail dans l'industrie du carbonate de sodium ;
- niveaux d'émission de NO_X et de SO_2 : bien que le TWG avait connaissance de l'existence de telles émissions, il a signalé que ces émissions n'étaient volontairement pas mesurées car elles dépendent des matières premières utilisées et des paramètres des fours, qu'aucune donnée n'est disponible pour établir le bien-fondé de niveaux d'émission, et qu'il n'existe aucun moyen de contrôler ces émissions (c'est-à-dire aucune technique disponible éprouvée dans le secteur). De plus, en raison des réactions d'autopurification qui se produisent dans les fours à chaux, il est très difficile de quantifier les émissions de SO_2.

Propositions d'ordre général pour l'industrie des PCIGV-S
Lors de la réunion de démarrage, le TWG a décidé que le présent document devait suivre la structure de répartition entre les PCIGV-S « majeurs » et les PCIGV-S « représentatifs » tout en tenant compte des problèmes environnementaux les plus importants au niveau global dans l'industrie des PCIGV-S. Les MTD générales proposées pour l'industrie des PCIGV-S ont ainsi été élaborées en fonction des commentaires du TWG lors de la phase de post-consultation des travaux sur le présent document (mise à jour de la deuxième version).

La proposition générale comportait une section sur les « Meilleures techniques disponibles pour le management environnemental » (une MTD proposée) et une section sur les « Meilleures techniques disponibles pour l'utilisation de la technologie, la conception d'installation, la maintenance, l'exploitation, la protection de l'environnement et le déclassement d'installation dans l'industrie des PCIGV-S » (23 MTD proposées, réparties en six groupes).

Le TWG a décidé que seule la section sur les « Meilleures techniques disponibles pour le management environnemental » devait être conservée, tandis que l'autre devait être reportée en annexe et devenir la section sur les « Bonnes pratiques environnementales (BPE) pour l'utilisation des technologies, la conception d'installation, la maintenance, l'exploitation, la protection de l'environnement et le déclassement des installations dans l'industrie des PCIGV-S » (voir l'annexe 3).

L'absence d'une section sur les MTD générales pour l'industrie des PCIGV-S fait cruellement défaut et doit être comblée à l'avenir.

10.5 Recommandations pour les travaux à venir

En raison de la structure globale, de l'intégrité, du croisement de références et de la taille du présent document, qui traite de nombreux procédés, il est à craindre que tout ajout important au présent

document ne pourrait que nuire à sa facilité de consultation. C'est pourquoi il est recommandé de déterminer si les neuf produits chimiques inorganiques inclus dans le document d'informations complémentaire (répertoriés dans le chapitre Portée) doivent être traitées dans une nouveau BREF sur « l'industrie des produits chimiques inorganiques » ou dans le BREF sur les spécialités chimiques inorganiques (SIC).

Il est recommandé de mettre à jour le présent document conformément à la révision prévue de tous les BREF sur l'industrie chimique et, en particulier, à la révision des autres BREF sur l'industrie chimique inorganique : chlore-alcali, PCIGV-AAE et SIC.

Recommandations pour les futures recherches et collectes d'informations sur les PCIGV-S

Chapitre 1 – Informations générales sur l'industrie des PCIGV-S

- évaluer, aux niveaux majeur et représentatif du secteur des PCIGV-S, le degré d'application des « bonnes pratiques environnementales » (BPE) citées en annexe 3 du présent document, en particulier le déclassement dans l'industrie des PCIGV-S, notamment la décontamination des nappes phréatiques et du sol.

Chapitre 2 – Carbonate de sodium

- réduire l'incidence des eaux usées (rejetées par la production de carbonate de sodium) sur l'environnement en identifiant une combinaison optimale de mesures en amont (calcaire, coke, saumure) et de techniques en aval (dépôt, rejet en sous sol) permettant de réduire les émissions de solides en suspension et de métaux lourds dans l'environnement aquatique ;
- examiner, rechercher et appliquer des techniques d'extraction des métaux lourds des eaux usées ;
- optimiser les processus et l'exploitation des installations afin de réduire la consommation de calcaire et de coke dans le but de minimiser l'entrée de métaux lourds dans l'usine et l'excès de CO_2 rejeté dans l'air par la production de carbonate de sodium, pour atteindre la fourchette de 200 à 400 kg CO_2/t de carbonate de sodium, conformément aux MTD et aux programmes de l'UE visant à ralentir le changement climatique.

Chapitre 3 – Dioxyde de titane

- identifier, pour le procédé au chlore et le procédé au sulfate, un mélange optimal de matières premières afin de minimiser l'incidence de l'industrie du dioxyde de titane sur l'environnement dans son ensemble ;
- identifier avec précision les mesures principales et les techniques disponibles de réduction des émissions de métaux lourds dans l'eau, tant pour le procédé au chlore que pour le procédé au sulfate, et diffuser ces informations dans tout le secteur ;
- évaluer le passage du procédé au sulfate vers le procédé au chlore en tenant compte de la faisabilité technique, de la viabilité économique, de la disponibilité des matières premières, de l'incidence sur l'environnement et des économies d'énergie.

Chapitre 4 – Noir de carbone

- poursuivre l'étude des mesures les plus prometteuses de réduction des émissions de NO_X et de SO_X dans l'industrie du noir de carbone, en tenant compte des techniques et mesures primaires et en fin de chaîne disponibles.

Chapitre 5 – Silice synthétique amorphe

- évaluer les avantages et les inconvénients de l'application de l'une des techniques primaires de réduction du chlore liées au procédé suivie du lavage final du chlore avec une solution de soude caustique pour minimiser les émissions atmosphérique de Cl_2 des effluents gazeux du

procédé. À la suite de cela, diffuser les résultats de cette analyse dans le secteur, avec des recommandations sur les procédés les plus efficaces, et des informations sur les coûts et les contraintes de leur mise en œuvre au niveau des installations ;

- analyser les facteurs de procédé clés permettant d'optimiser la conception et le fonctionnement des techniques de séparation liquide/solide suivies des systèmes de séchage et de collecte des poussières, dans le but d'obtenir les propriétés requises pour le produit, de réaliser des économies d'énergie et de réduire les émissions de poussières.

Chapitre 6 – Phosphates inorganiques

- analyser les résultats sur les principaux procédés, techniques et systèmes disponibles permettant la collecte la plus efficace des poussières contenues dans les flux d'air sec et humide de l'industrie des phosphates inorganiques, dans le but de minimiser les émissions atmosphériques de particules de poussières fines (ainsi que de fluor et de brumes acides), et diffuser ces résultats à l'ensemble du secteur.

La Commission européenne mène et subventionne, à travers ses programmes de RTD, une série de projets concernant les technologies propres et les stratégies de gestion. Ces projets sont susceptibles d'apporter une précieuse contribution lors des révisions futures du BREF. Les lecteurs sont donc invités à informer le BEPRIP de tout résultat de recherche présentant un intérêt pour le présent document (voir également la préface du présent document).

REFERENCES

6 CEFIC (2002). "IPPC BAT Reference Document, Best Available Techniques for Producing Large Volume Solid Inorganic Chemicals - Generic Part".

8 CEFIC (2004). "CEFIC Chemistry Sectors".

9 CEFIC (2004). "The European chemical industry in a worldwide perspective - Facts and Figures 2004".

11 The Council of the EU (1996). "Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control".

12 European Environment Agency (2004). "The European Pollutant Emission Register EPER".

13 EIPPCB (2000). "Inorganic Chemical Sector", Version 1.

14 EIPPCB, S., Spain (2003). "Meeting Report of 23 September 2003 - Record of the Kick-off Meeting held in Sevilla on 7-8 July 2003, TWG on BAT for the manufature of LVIC-S".

20 CEFIC-TDMA (2004). "Process BREF Titanium Dioxide Background Document".

21 The Council of the EU (1992). "Council Directive 92/112/EEC on procedures for harmonising the programmes for the reduction and eventual elimination of pollution caused by waste from the titanium dioxide industry".

22 Euratom (1996). "European Directive 96/29/EEC".

23 The Council of the EU (1996). "Council Directive 96/82/EC of 9 December 1996 on the control of major accident hazards involving dangerous substances".

24 Tioxide Group Ltd (1995). "Synopsis "Making Better Choices - How Tioxide uses Life Cycle Assessment"".

25 D.G. Heath (1996). ""A Life Cycle inventory comparison of process and feed stock options for the production of TiO2" by D.G Heath and M.J. Richards".

26 EIPPCB (2003). "Mission Report - Visits of two sites in the UK for the production of TiO2 according to chloride route - Greatham and sulphate route - Grimsby".

27 N.L. Glinka (1981). "Problems and Exercises in General Chemistry".

28 UNIDO (1982). "A Programme for the Industrial Development Decade for Africa".

31 R. N. Shreve (1945). "The Chemical Process Industries", Chemical Engineering Series.

33 CEFIC-ESAPA (2004). "IPPCB BAT Reference Document Large Volume Solid Inorganic Chemicals Family, Process BREF for Soda Ash", Issue No: 3.

39 S. Leszczynski et al (1978). "Soda i produkty towarzyszace".

40 CEFIC-ESAPA (2003). "IPPCB BAT Reference Document Large Volume Solid Inorganic Chemicals Family, Process BREF for Soda Ash", Issue No. 2.

41 Solvay S.A. (2003). "Process BREF for Soda Ash - Presentation".

42 UBA-Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Titanium Dioxide".

43 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Sodium Silicate".

44 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Sodium Perborate".

45 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Soda".

46 CEFIC-TDMA (2001). "Process BREF Titanium Dioxide Background Document".

47 InfoMil (2002). "Dutch Notes on BAT for the Carbon Black industry", ISBN 90-76323-07-0.

48 W. Buchner et al (1989). "Industrial Inorganic Chemistry", 3-527-26629-1.

49 CEFIC-ASASP (2002). "BREF Working Group - Synthetic Amorphous Silica".

53 EIPPCB (2004). "Mission Report - Visit of Soda Ash production plant site in Torrelavega, Santander, Cantabria, Spain".

54 EIPPCB (2004). "Mission Report - Carbon Black - Visits of two sites in Botlek and Rozenburg, Rotterdam area, the Netherlands".

56 InfoMil (2004). "Dutch Fact sheet on Magnesium compounds".

57 CEFIC-PEROXYGENES (2004). "Process BREF - Sodium Percarbonate".

58 CEFIC ZEAD-ZEODET (2004). "Mini-BREF Synthetic Zeolites for LVIC-S".

59 CEFIC-TDMA (2004). "Mini-Process BREF for Copperas and Related Products".

60 UBA-Austria (2004). "Mini BREF Calcium Carbide".

61 Entec UK Limited (2004). "Mini-BREF for Sodium Sulphite and related products".

62 CEFIC-ZOPA (2004). "Mini-BREF Zinc Oxide Production".

63 CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group (2004). "Process BREF Sodium Perborate".

65 CEFIC-IFP (2004). "BRF LVIC-S Inorganic Feed Phosphates".

66 CEFIC-Sodium Chlorate (2004). "Mini-process BREF for Sodium Chlorate".

67 InfoMil - Dutch Authorities (2004). "Factsheet on Production of Silicon Carbide".

68 Norwegian Pollution Control Authority (2003). "BAT for Al fluoride production".

69 Environment Agency (1999). "Processes Subject to Integrated Pollution Control - Inorganic Chemicals", S2 4.04.

70 Environment Agency (1999). "Processes Subject to Integrated Pollution Control - Inorganic Acids and Halogens", S2 4.03.

71 CITEPA (1997). "Best Available Techniques for the Chemical industry in Europe - Workshop on 14-16 May 1997 in Paris".

73 G.V. Ellis (1979). "Energy Conservation in a Large Chemical Company", Proceedings No. 183.

75 J. A. Lee (1985). "The Environment, Public Health and Human Ecology - a World Bank Publication", 0-8018-2911-9.

76 Union of Inorganic Industry (1977). "Soda Industry in Poland - Guidebook".

78 World Bank (1991). "Environmental Assessment Sourcebook - Volume III", World Bank Technical Paper Number 154.

79 BIPROKWAS (1985-1995). "Bid Letters for Inorganic Chemicals", 511.171-TR-XYZ.

82 UNIDO (1988). "Study on the Manufacture of Industrial Chemicals in the Member States of SADCC - Part II Inorganic Industry", DP/RAF/86/013.

84 A. Davister, G. M. (1981). "From Wet Crude Phosphoric Acid to High Purity Products", Proceedings No. 201.

85 EIPPCB, C., MS, (2004-2005). "Process BREFs, Mini-BREFs, Presentations, Papers, Notes and Documents, as well as Comments concerning the BREF on LVIC-S".

86 The Council of the EU (2004). "Council Directive 2004/8/EC of 11 February 2004 on the promotion of cogeneration based on a useful heat demand in the internal energy market".

87 Ullmann's (2001). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry".

88 UBA - Germany (2004). "Mini-BREF on the Production of Carbon Disulphide".

90 CEFIC-INCOPA (2004). "Mini-Process BREF Ferrous Chloride".

91 Takuji Miyata (1983). "Soda ash production in Japan and the new Asahi process", Chemistry and Industry, pp. 4.

92 EU DG Environment (2002). "Phosphates and Alternative Detergent Builders", WRc Ref: UC 4011.

93 CEFIC-CEEP (2004). "CEEP STPP BREF (BAT)".

94 CEFIC-SOLVAY S.A. (2004). "Process BREF for Precipitated Calcium Carbonate".

95 CEFIC-Brunner Mond (2004). "Process BREF for Calcium Chloride".

96 CEFIC-ELOA (2004). "BAT Notes for the Production of Lead Oxide".

97 The Council of the EU (2004). "Regulation (EC) No 648/2004 of the European Parliament and the Council of 31 March 2004 on detergents".

98 CEFIC (2003). "CEFIC Note No. 295 - Criteria for the selection between LVIC and SIC industries".

100 Environment Agency (2004). "Guidance for the Inorganic Chemicals sector IPPC S4.03", Draft 1.1.

101 RIZA (2000). "Dutch notes on BAT for the phosphoric acid industry".

102 UNIDO (1980). "Fertilizer Manual", Development and Transfer of Technology Series No. 13.

103 CEFIC (2004). "Horizon 2015 - Is the European chemical industry losing its global leadership?".

104 CEFIC (2004). "Horizon 2015: Perspectives for the European Chemical Industry".

105 Mineral Information Institute (2004). "Soda Ash or Trona".

106 Sodawerk Stassfurt GmbH &Co. KG (2002). "Environmental Report (Umwelterklarung) 2002".

107 CEFIC-ESAPA (2005). "Heavy Metals in Raw Materials for Soda Ash Production, Report I".

108 CEFIC-ESAPA (2005). "BREF LVIC-S Soda Ash Heavy Metals Meeting, Report II".

109 SRI International (2002). "Chemical Economic Handbook".

110 Harriman Chemsult Limited (2004). "Bleaching Chemicals".

111 B.V. Tilak and C-P Chen (1999). "Electrolytic Sodium Chlorate Technology: Current Status", .

113 G. Buxbaum (1993). "Industrial Inorganic pigments".

114 CEFIC (2005). "CEFIC BREF Calcium Chloride".

115 CAA-Europe (2004). "Revised Section 7.19 on PCC".

116 M. Fawer (1996). "Life Cycle Inventories for the Production of Sodium Silicates".

GLOSSAIRE DES TERMES ET ABRÉVIATIONS

Abréviations utilisées dans le présent document

AF	Acide fluosilicique
AQC	Acide de qualité commerciale
BP	Basse pression
BPE	Bonnes pratiques environnementales
BREF	Document de référence sur les meilleures techniques disponibles
CAS	Service des résumés analytiques de chimie
CC	Courant continu
CED	Catalogue européen des déchets
CFC	Chlorofluorocarbone
CHP	Coproduction de chaleur et d'électricité
COT	Carbone organique total
COV	Composés organiques volatiles
DBO	Demande biochimique en oxygène : quantité d'oxygène dissous nécessaire pour que des micro-organismes puissent décomposer de la matière organique. L'unité de mesure est le mg d'O_2/l. En Europe, la DBO est généralement mesurée au bout de 3 (BOD_3), 5 (BOD_5) ou 7 (BOD_7) jours.
DCO	Demande chimique en oxygène : quantité de dichromate de potassium, exprimée sous forme d'oxygène, requise pour oxyder chimiquement, à 150 °C, les substances contenues dans les eaux usées.
ECV	Évaluation du cycle de vie
EIE	Étude d'impact sur l'environnement
EPER	European Pollutant Emission Register (Registre européen des émissions de polluants)
ESRL	Élimination de soufre redox liquide
EURO	Unité monétaire européenne
FC	Fin de canalisation
FRCC	Fluide résiduel du craqueur catalytique
FRCC	Fluides résiduels du craqueur catalytique
GAS	Gaz à effet de serre
GCC	Carbonate de calcium naturel
GPL	Gaz de pétrole liquéfié
GRP	Composite verre-résine
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HEPA	Filtre absolu
HLGH	Huile légère de goudron de houille
HP	Haute pression
IC	Indice de corrélation
IP	Intégré aux procédés
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control (Prévention et réduction intégrées de la pollution)
LCE	Libre de chlore élémentaire (blanchiment)
ML	Métaux lourds
MS	Magnésie surcuite
MTD	Meilleures techniques disponibles
NA	Nouveau procédé Asahi de production de carbonate de sodium
NC	Noir de carbone
NEA	Niveau d'émission atteint
NeR	Réglementation néerlandaise sur les émissions
NPK	Engrais contenant de l'azote, du phosphate et du potassium
P	Pression
PBS1	Perborate de sodium monohydraté
PBS4	Perborate de sodium tétrahydraté
PCC	Carbonate de calcium précipité

PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PCIGV-S	Produits chimiques inorganiques en grands volumes, solides et autres
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
PDC	Phosphate dicalcique
PDS	Phosphate disodique
PE	Polyéthylène
PES	Précipitateur électrostatique
PI	Périmètre des installations
PIB	Produit intérieur brut
PMA	Phosphate monoammonique
PMBC	Phosphate monobicalcique
PMC	Phosphate monocalcique
PMS	Phosphate monosodique
R&D	Recherche et développement
RCS	Réduction catalytique sélective
RDT	Recherche et développement technologique
RM	Rapport massique
RNCS	Réduction non catalytique sélective
RSI	Retour sur investissement
SEEU	Station d'épuration des eaux usées
SHG	Qualité SHG (Special High Grade)
SME	Système de management environnemental
SS	Solides en suspension (teneur) (dans les eaux usées)
STPP	Tripolyphosphate de sodium
T	Température
TEP	Tonne équivalent pétrole
VLE	Valeurs limites d'émission : masse, exprimée pour un paramètre donné, concentration et/ou niveau d'émission qui ne doit pas être dépassée pendant une ou plusieurs périodes.

Abréviations des organisations et pays utilisées dans le présent document

AE	Agence pour l'environnement
ASASP	Association of Synthetic Amorphous Silica Producers (Association des fabricants de silice synthétique amorphe)
BEPRIP	Bureau européen de prévention et de réduction intégrées de la pollution
BSI	British Standard Institute (Institut britannique de normalisation)
CCA-Europe	Association européenne des fabricants de carbonate de calcium
CE	Commission européenne
CEEP	Centre européen d'études des polyphosphates
CEES	Centre européen d'études des silicates
CEFIC	Conseil européen des fédérations des industries chimiques
CITEPA	Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique
EFMA	European Fertilisers Manufacturers Association (Association européenne des fabricants d'engrais)
EFPA	European Food Phosphate Producers Association (Association européenne des fabricants de phosphates pour l'alimentation)
ELOA	European Lead Oxide Association (Association européenne de l'industrie des oxydes de plomb)
ENTEC	Entec UK Limited
EPPAA	European Pure Phosphoric Acid Producers Association (Association européenne des fabricants d'acide phosphorique pur)
ESAPA	European Soda Ash Producers Association (Association européenne des fabricants de carbonate de sodium)
HT	Huntsman Tioxide

ICBA	International Carbon Black Association (Association internationale de l'industrie du noir de carbone)
IEF	Forum d'échange d'informations (comité consultatif informel dans le cadre de la directive IPPC)
IFP	Phosphates inorganiques pour l'alimentation animale
INCOPA	Inorganic Coagulants Producers Association (Association des fabricants de coagulants inorganiques)
InfoMil	Centre d'informations néerlandais pour l'environnement
IPTS	Institute for Prospective Technological Studies (Institut de prospective technologique)
ISO	International Standards Organisation (Organisation internationale de normalisation)
ONG	Organisations non gouvernementales
ONUDI	Organisation des Nations unies pour le développement industriel
SFT	Autorité norvégienne de contrôle de la pollution
SSPA	Sodium Sulphate Producers Association (Association de fabricants de sulfate de sodium)
TDMA	Titanium Dioxide Manufacturers Association (Association des fabricants de dioxyde de titane)
TWG	Groupe de travail technique
UBA	Umweltbundesamt (Ministère fédéral allemand de l'environnement)
UBA-Austria	Umweltbundesamt (Ministère fédéral autrichien de l'environnement)
UE	Union européenne
UE-15	Union européenne (15 États membres)
UE-25	Union européenne (25 États membres, dont les 10 nouveaux États membres)
USA	États-Unis d'Amérique
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agence américaine de protection de l'environnement)
VDI	Dispositions techniques définies par l'Association des ingénieurs allemands
VROM	Ministère néerlandais du logement, de l'aménagement du territoire et de l'environnement
ZEAD	Adsorbants de zéolites
ZEODET	Association of Detergent Zeolite Producers (Association des fabricants de zéolites pour détergents)
ZOPA	Zinc Oxide Producers Association (Association des fabricants d'oxyde de zinc)

Abréviations des unités de mesure

bar	bar (1 bar = 100 kPa, 1,013 bar = 1 atm)
bar abs	bars absolus : mesure de la pression totale, pression atmosphérique comprise
baril	baril de pétrole
°C	degré Celsius
g	gramme
GJ	giga Joule
h	heure
J	Joule
K	Kelvin (0 °C = 273,15 K)
kA	kiloampère
kg	kilogramme (1 kg = 1 000 g)
kPa	kilopascal
kt	mille tonnes
kWh	kilowattheure (1 kWh = 3 600 kJ = 3,6 MJ)
l	litre
m	mètre
m^2	mètre carré
m^3	mètre cube
mg	milligramme (1 mg = 10^{-3} gramme)
Nm^3	m^3 normal (gaz, 273 K, 101,3 kPa)

pH	échelle de mesure de l'acidité ou de l'alcalinité
ppb	parties par milliard
ppm	parties par million
ppmv	parties par million (en poids)
tr/min	tours par minute
s	seconde
t	tonne métrique (1 000 kg ou 10^6grammes)
% w/w	pourcentage par masse (aussi wt-%)
vol-%	pourcentage par volume (aussi %v/v)
W	Watt (1 W = 1 J/s)

Préfixes

n	nano 10^{-9}
µ	micro 10^{-6}
m	milli 10^{-3}
c	centi 10^{-2}
k	kilo 10^3
M	méga 10^6
G	giga 10^9

Formules chimiques utilisées dans le présent document
(voir aussi l'annexe 1 - Classes de base des composés inorganiques)

Al	Aluminium
$AlCl_3$	Chlorure d'aluminium
AlF_3	Fluorure d'aluminium
$AlNaO_2$	Aluminate de sodium
Al_2O_3	Oxyde d'aluminium
$Al(OH)_3$	Hydroxyde d'aluminium
$Al_2(SO_4)_3$	Sulfate d'aluminium
$Al_x(OH)_yCl_z$	Hydroxychlorure d'aluminium
$Al_x(OH)_yCl_z(SO_4)_q$	Sulfate d'hydroxychlorure d'aluminium
As	Arsenic
Ba	Barium
$BaCl_2$	Chlorure de barium
B	Bore
C	Carbone
Ca	Calcium
Ca^{2+}	Ion calcium
CaC_2	Carbure de calcium
$CaCl_2$	Chlorure de calcium
CaF_2	Fluorure de calcium (spath fluor)
$CaCO_3$	Carbonate de calcium (calcaire)
$CaCO_3.MgCO_3$	Dolomie
CaO	Oxyde de calcium
$Ca(OH)_2$	Hydroxyde de calcium
$CaHPO_4$	Phosphate dicalcique
$Ca_3(PO_4)_2$	Phosphate de calcium
$CaSO_3$	Sulfite de calcium
$CaSO_4$	Sulfate de calcium
Cd	Cadmium
CH_4	Méthane
C_xH_y	Hydrocarbures
C_2H_6	Éthane
C_2H_4	Éthène

C_2H_2	Acétylène
Cl^-	Chlorure
Cl_2	Chlore
ClO^-	Hypochlorite
ClO_3-	Chlorate
CN^-	Cyanure
Co	Cobalt
CO	Monoxyde de carbone
CO_2	Dioxyde de carbone
$CO3^{2-}$-	Carbonate
COS	Sulfure de carbonyle
Cr	Chrome
Cr^{3+}/Cr^{6+}	Ions chromiques
CrO	Oxyde de chrome
CS_2	Sulfure de carbone
Cu	Cuivre
CuO	Oxyde de cuivre
$CuSO_4$	Sulfate de cuivre
F	Fluor
F^-	Fluorure
Fe	Fer
Fe^{2+}	Ion ferreux
Fe^{3+}	Ion ferrique
$FeCl_2$	Chlorure ferreux
$FeCl_3$	Chlorure ferrique
$FeClSO_4$	Chlorosulfate de fer
FeO	Oxyde de fer (II)
Fe_2O_3	Oxyde de fer (III)
$FeO.TiO_2$	Ilménite
$FeSO_4$	Sulfate ferreux
$FeSO_4.H_2O$	Sulfate ferreux monohydraté
$FeSO_4.7H_2O$	Sulfate ferreux heptahydraté (sulfate ferreux)
$Fe_2(SO_4)_3$	Sulfate ferrique
H_2	Hydrogène
HCl	Chlorure d'hydrogène
HClO	Acide hypochloreux
HCN	Cyanure d'hydrogène
HCOOH	Acide formique
HCO_3^-	Bicarbonate
Hg	Mercure
HF	Fluorure d'hydrogène
H_2O	Eau
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène
HNO_2	Acide nitreux
HNO_3	Acide nitrique
H_3PO_4	Acide phosphorique
H_2S	Sulfure d'hydrogène
H_2SO_4	Acide sulfurique
H_2SiF_6	Acide fluosilicique
K	Potassium
KCl	Chlorure de potassium
$KClO_3$	Chlorate de potassium
K_2CO_3	Carbonate de potassium
KOH	Hydroxyde de potassium
Mg	Magnésium
Mg^{2+}	Ion magnésium
$MgCl_2$	Chlorure de magnésium

$MgCO_3$	Carbonate de magnésium
MgO	Oxyde de magnésium
$Mg(OH)_2$	Hydroxyde de magnésium
$MgSO_4$	Sulfate de magnésium
Mn	Manganèse
Na	Sodium
Na^+	Ion sodium
$NaBO_3.H_2O$	Perborate de sodium monohydraté
$Na_2B_4O_7.5H_2O$	Borax
NaCl	Chlorure de sodium
NaOCl	Hypochlorite de sodium
$NaClO_3$	Chlorate de sodium
Na_2CO_3	Carbonate de sodium
$Na_2CO_3.1,5H_2O_2$	Percarbonate de sodium
$Na_2Cr_2O_7$	Dichromate de sodium
$NaHCO_3$	Bicarbonate de sodium
NaH_2PO_4	Phosphate monosodique
Na_2HPO_4	Phosphate disodique
$NaNO_2$	Nitrite de sodium
$NaNO_3$	Nitrate de sodium
Na_2O	Oxyde de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
$NaHSO_3$	Hydrogénosulfite de sodium (bisulfite de sodium)
Na_2SO_3	Sulfite de sodium
$NaHSO_4$	Hydrogénosulfate de sodium (bisulfate de sodium)
Na_2SO_4	Sulfate de sodium
$Na_2SO_4.10H_2O$	Sulfate de sodium décahydraté (sel de Glauber)
$Na_2S_2O_3$	Thiosulfate de sodium
$Na_2S_2O_5$	Métabisulfite de sodium
$Na_5P_3O_{10}$	Tripolyphosphate de sodium
Na_2S	Sulfure de sodium
$Na_x(AlO_2)_y(SiO_2)_z$	Zéolite
N_2	Azote
NH_3	Ammoniac
NH^{4+}	Ion ammonium
NH_4OH	Hydroxyde d'ammonium
NH_4Cl	Chlorure d'ammonium
NH_4HCO_3	Bicarbonate d'ammonium
$(NH_4)_2CO_3$	Carbonate d'ammonium
NH_4HSO_4	Bisulfate d'ammonium
$(NH_4)_2SO_4$	Sulfate d'ammonium
Ni	Nickel
NO	Monoxyde d'azote
NO_2	Dioxyde d'azote
NO_3^-	Nitrate
NO_x	Oxydes d'azote
O_2	Oxygène
OCl^-	Hypochlorite
OH^-	Hydroxyde
P	Phosphore
P_2O_5	Pentoxyde de phosphore
Pb	Plomb
PbO	Oxyde de plomb (litharge)
Pb_3O_4	Oxyde de plomb (minium)
$R\text{-}NH_2$	Amine
S	Soufre
S^{2-}	Sulfure

SO_2	Dioxyde de soufre
SO_3	Trioxyde de soufre
$S_2O_3^{2-}$	Thiosulfate
SO_3^{2-}	Sulfite
SO_4^{2-}	Sulfate
SO_X	Oxydes de soufre
Si	Silicium
SiC	Carbure de silicium
SiO_2	Silice
$n(SiO_2).Na_2O$	Silicate de sodium
Ti	Titane
TiO_2	Dioxyde de titane
$TiO(OH)_2$	Hydroxyde de titanyle
$TiOSO_4$	Sulfate de titanyle
$TiCl_4$	Tétrachlorure de titane
V	Vanadium
VOCl	Oxychlorure de vanadium
W	Tungsten
Zn	Zinc
$ZnCl_2$	Chlorure de zinc
$ZnCO_3$	Carbonate de zinc
ZnO	Oxyde de zinc
ZnS	Sulfure de zinc
$ZnSO_4$	Sulfate de zinc

11 ANNEXES

11.1 Annexe 1 – Principales classes de composés inorganiques

Les composés inorganiques peuvent être classés en fonction de leur composition ou de leurs propriétés (caractéristiques fonctionnelles) [27, N. L. Glinka, 1981]. Eu égard à leur composition, ils sont subdivisés en composés binaires et en composés contenant trois et plus de trois éléments. Les composés binaires comprennent des composés combinés avec de l'oxygène (oxydes), des halogènes (par exemple, des chlorures), du soufre (sulfures) et du carbone (carbures). Les composés inorganiques sont subdivisés en classes selon les fonctions caractéristiques qu'ils effectuent dans les réactions chimiques. Par exemple, les oxydes sont regroupés en oxydes ne formant pas de sel et en oxydes formant un sel. Ces derniers, à leur tour, sont divisés en oxydes basiques, acides et amphotères. Le qualificatif « basique » s'applique aux oxydes qui forment des sels lorsqu'ils réagissent avec des acides ou un oxyde acide. Les bases correspondent à un oxyde basique : par exemple $Ca(OH)_2$ correspond à l'oxyde de calcium CaO. Le qualificatif « acide » s'applique aux oxydes qui forment des sels lorsqu'ils réagissent avec des bases ou des oxydes basiques. En attachant de l'eau directement ou indirectement, les oxydes acides forment des acides. Par exemple, le dioxyde de silicium SiO_2 forme l'acide silicique H_2SiO_3. Les acides comprennent des substances capables de se dissocier dans une solution avec la formation d'ions d'hydrogène. Les acides peuvent être des donneurs de protons : en d'autres termes, ils peuvent céder un ion d'hydrogène. Les sels peuvent être considérés comme les produits du remplacement complet ou partiel des atomes d'hydrogène dans une molécule d'acide par des atomes de métaux ou comme les produits du remplacement complet ou partiel des groupes hydroxyles dans une molécule d'hydroxyde basique par des résidus acides. Lors du remplacement complet des atomes d'hydrogène dans une molécule d'acide, on obtient des sels neutres (normaux), et lors de leur remplacement incomplet, on obtient des sels d'acides. Le nom des principaux acides et de leurs sels applicables à ce document sont présentés ci-dessous [27, N. L. Glinka, 1981] :

Acide	**Nom de l'acide**	**Nom du sel**
$HAlQ_2$	Méta-aluminique	Méta-aluminate
HBO_2	Métaborique	Métaborate
H_3BO_3	Orthoborique	Orthoborate
$H_2B_4O_7$	Tétraborique	Tétraborate
H_2CO_3	Carbonique	Carbonate
HCl	Chlorure d'hydrogène (chlorhydrique)	Chlorure
HClO	Hypochloreux	Hypochlorite
$HClO_2$	Chloreux	Chlorite
$HClO_3$	Chlorique	Chlorate
$HClO_4$	Perchlorique	Perchlorate
HCN	Cyanure d'hydrogène (cyanhydrique)	Cyanure
$HCrO_2$	Métachromeux	Métachromite
H_2CrO_4	Chromique	Chromate
$H_2Cr_2O_7$	Dichromique	Dichromate
HF	Fluorure d'hydrogène (fluorhydrique)	Fluorure
HNO_2	Nitreux	Nitrite
HNO_3	Nitrique	Nitrate
HPO_3	Métaphosphorique	Métaphosphate
H_3PO_4	Orthophosphorique	Orthophosphate
$H_4P_2O_7$	Diphosphorique (pyrophosphorique)	Diphosphate (pyrophosphate)
H_3PO_3	Phosphoreux	Phosphite
H_3PO_2	Hypophosphoreux	Hypophosphite
H_2S	Sulfure d'hydrogène	Sulfure
H_2SO_3	Sulfureux	Sulfite
H_2SO_4	Sulfurique	Sulfate

$H_2S_2O_3$	Thiosulfurique	Thiosulfate
$H_2S_2O_7$	Disulfurique (pyrosulfurique)	Bisulfate (pyrosulfate)
$H_2S_2O_8$	Persulfurique	Persulfate
H_2SiO_3	Silicique	Silicate

11.2 Annexe 2 – Opérations unitaires choisies dans l'industrie des PCISGV

La production des PCISGV fait appel à un certain nombre d'opérations unitaires qui se caractérisent par des techniques communes et reposent sur les mêmes principes scientifiques. Elles sont décrites dans la section 1.4.1 de ce document. Afin de les illustrer davantage, on a choisi de présenter de manière plus détaillée les quatre opérations unitaires suivantes, à savoir réduction de taille, sédimentation, filtration et séchage, qui sont couramment appliquées dans l'industrie des PCISGV et caractéristiques de cette dernière. [13, EIPPCB, 2000].

11.2.1 Réduction de taille

La majorité des réactions, qu'elles soient chimiques ou physiques, se produisent sur des surfaces et leurs vitesses sont presque toujours exprimées par rapport aux surfaces. Ainsi, lorsqu'on traite des solides, la première étape consiste habituellement à les désintégrer, à les concasser ou à les broyer en poudre de telle sorte que la surface par unité de volume soit considérablement accrue. Il s'ensuit par conséquent une accélération de la vitesse à laquelle la réaction souhaitée va se dérouler, qu'il s'agisse d'une réaction chimique telle qu'une oxydation ou d'une opération physique telle qu'une dissolution. La transformation d'un solide en poudre par des moyens mécaniques implique de mettre en œuvre des quantités d'énergie plutôt importantes et cette énergie est proportionnelle à la quantité de nouvelle surface produite.

Le terme « concassage » s'emploie généralement pour désigner la réduction de la dimension d'une matière qui se présente sous forme de gros éléments, tels que ceux provenant des opérations minières ou d'extraction à grande échelle, en fragments relativement grossiers dont la taille peut être de l'ordre de 5 à 10 cm (par exemple, gros morceaux de calcaire utilisés dans le procédé de fabrication du carbonate de sodium). Le broyage implique, en règle générale, la production, à partir d'une charge de matière déjà concassée, d'une poudre dont les particules sont de dimension variable allant de quelques microns à 50 mm. Les machines de concassage tendent à être de très gros engins de la catégorie du matériel lourd, tandis que les machines de broyage fin sont souvent des équipements de précision. Les poudres sèches se caractérisent par la taille de leurs particules ou plus exactement par leur distribution granulométrique, étant donné qu'aucune poudre n'est constituée de particules de taille uniforme. La réduction de taille est appliquée, par exemple, dans l'industrie du carbonate de sodium (concassage du calcaire), l'industrie du dioxyde de titane (broyage de l'ilménite, micronisation du pigment dioxyde de titane), ainsi que dans le broyage des produits tripolyphosphate de sodium et silicate de sodium.

11.2.2 Sédimentation

De nombreux produits chimiques inorganiques sont obtenus sous forme de précipités, et ces derniers doivent se déposer avant tout autre traitement. Il serait peu économique d'essayer de filtrer la totalité de la masse de réaction en raison du très gros volume de liquide qu'il faudrait faire passer à travers le filtre, et de ce fait, le mélange est concentré par rapport à sa teneur en solides. A cette fin, on laisse les particules solides se déposer dans le fond d'un réservoir de stockage sous l'effet de la gravité. Cette opération est connue sous la dénomination de sédimentation. La taille du réservoir est déterminée en fonction de la taille et de la concentration des particules solides en suspension, qui, à son tour, fixe la durée requise pour permettre leur sédimentation à une profondeur donnée. Les particules, qui se déposent dans le fond, forment une boue ou une bouillie pouvant contenir de 20 à 50 % de solides. Il est facile d'extraire cette dernière du fond du réservoir par pompage puis on l'envoie dans un système de filtration sous forme de bouillie concentrée. La sédimentation est appliquée, par exemple, dans la fabrication du chlorure de calcium, du carbonate de calcium précipité, du bicarbonate de sodium et du perborate de sodium.

11.2.3 Filtration

Lors de la filtration, la matière humide, ayant habituellement une teneur en eau supérieure à 50 %, est dirigée sur une membrane dont les trous ou les pores sont suffisamment petits pour permettre le passage de l'eau mais suffisamment gros pour retenir les particules solides.

Il existe une très grande diversité de types de filtres qui vont des simples bandes de filtration avec déplacement en continu de la toile sur des rouleaux sur lesquelles on introduit la boue à une extrémité tandis qu'à l'autre extrémité la matière égouttée est éliminée de la surface de la bande par raclage, aux machines automatisées, extrêmement perfectionnées, fonctionnant à des pressions relativement élevées et mettant en œuvre une suite d'opérations complexes afin de simuler une production continue (filtres de haute technicité pour la production de TiO_2).

Tout liquide en cours d'élimination doit traverser la couche de matière, une fois qu'elle a commencé à s'amalgamer dans la partie centrale. A cette fin, il est nécessaire d'appliquer une force motrice. La force motrice peut être tout simplement la force de gravité, mais en règle générale, il est nécessaire d'appliquer une pression au moyen d'une pompe. Habituellement, cette pression est appliquée à travers la boue, mais une catégorie importante de filtres applique un vide du côté liqueur claire (par exemple, filtres à bicarbonate de sodium dans le procédé de fabrication du carbonate de sodium).

Les principaux facteurs sont la viscosité du fluide, la profondeur du gâteau de filtration et la porosité de ce dernier. Il est idéal de conserver une faible profondeur ou épaisseur, une porosité élevée et une faible viscosité. Dans la pratique, il est nécessaire de trouver un compromis entre une petite profondeur, qui implique des arrêts fréquents en cours d'opération pour éliminer le gâteau et une profondeur plus grande avec une plus grande résistance et par conséquent un temps de filtration plus long. La porosité dépend en grande partie de la taille des particules du solide. Un solide avec de nombreuses petites particules va avoir une porosité beaucoup plus médiocre qu'une matière granulaire grossière. Les conditions de précipitation doivent être soigneusement contrôlées pour tenter d'obtenir la meilleure taille de particule pour la filtration. Enfin, la viscosité est un facteur qui peut être réduit en tirant partie du fait que la viscosité des liquides est fortement réduite dès lors qu'on augmente la température.

La filtration est appliquée dans toute l'industrie des PCISGV, par exemple dans la fabrication du sulfate d'aluminium, du carbonate de sodium, du sulfate de zinc, du chlorure de zinc et du gel de silice.

11.2.4 Séchage

Il s'agit d'une opération importante, en particulier dans l'industrie chimique inorganique où bon nombre des produits sont des solides, qui doivent être séchés avant d'être stockés, conditionnés ou distribués.

Le séchage doit être compris, en règle générale, comme désignant l'élimination de l'eau indésirable contenue dans un solide. Bon nombre des procédés de fabrication des PCISGV impliquent une précipitation et une filtration consécutive du produit solide. Ce dernier va donc conserver une teneur en eau qui peut être de l'ordre de 10 à 30 %, dont il va falloir éliminer la majeure partie. A cette fin, on chauffe la matière humide dans un flux de gaz relativement sec (habituellement de l'air).

Le séchage est habituellement un procédé en deux étapes. Dans la première étape, le solide est réputé être complètement humide à sa surface, et le séchage consiste en une simple évaporation de l'eau dans un flux de gaz. Au fur et à mesure que le séchage se poursuit, la surface du solide présente des zones sèches étant donné que l'eau contenue dans les interstices du solide ne peut pas se diffuser à sa surface aussi vite qu'elle est éliminée par le flux de gaz sec chaud. Au cours de la première étape, le séchage se déroule à une vitesse constante, qui dépend de la température et de la vélocité du gaz. Lorsque la seconde étape est atteinte, la vitesse de séchage diminue constamment au fil du temps. Enfin, on atteint un stade où aucun séchage ne se produit plus (on atteint une « teneur en humidité d'équilibre »). De nombreux types de sécheurs industriels différents sont appliqués à l'industrie des PCISGV, tels que des sécheurs par atomisation, ou des sécheurs à tambour rotatif horizontaux. Les sécheurs continus sont habituellement de gros tambours rotatifs tubulaires installés en oblique par rapport à l'horizontale. La matière humide entre par le haut et les gaz chauds par le fond, ce qui permet d'avoir un flux à

contre-courant. La lente rotation du tambour fait passer la matière dans le fond de ce dernier à travers les gaz chauds, ce qui permet d'avoir une zone surfacique importante exposée à l'action de séchage.

Le séchage est appliqué, par exemple, dans la fabrication du fluorure d'aluminium, du bicarbonate de sodium, du tripolyphosphate de sodium, du perborate de sodium et de plusieurs autres produits de l'industrie des PCISGV.

11.3 Annexe 3 – Bonnes pratiques environnementales (BPE) en matière de technologie, de conception, d'entretien, d'exploitation, de performance environnementale et de déclassement des installations dans l'industrie des PCISGV

Afin d'assurer transparence et clarté au regard des fondements sur lesquels reposent les conclusions relatives aux bonnes pratiques environnementales (BPE) en matière de technologie, de conception, d'entretien, d'exploitation et de déclassement des installations dans l'industrie des PCISGV, il est suggéré qu'en dehors des chapitres 2 à 7 relatifs au procédé, l'utilisateur de ce document se réfère en particulier au chapitre 1 et au chapitre 8.

Des informations supplémentaires se trouvent également dans les BREF sur :

- les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux usées et des effluents gazeux dans le secteur chimique (CWW)
- les émissions dues au stockage (ESB)
- les grandes installations de combustion (LCP)
- les systèmes de refroidissement industriel (CV)
- les principes généraux de surveillance (MON)
- l'efficacité énergétique (ENE) – en cours de préparation.

Enfin, l'utilisateur de ce document pourra également se reporter au registre européen des émissions de polluants (EPER), ce qui lui donnera accès aux informations sur les émissions annuelles des principales installations industrielles des Etats membres de l'UE [12, Agence européenne de l'environnement, 2004]. Il est à noter, toutefois, que l'actuel EPER sera remplacé par le PRTR européen et que les rapports effectués dans le cadre de ce nouveau système seront accessibles au public à partir de 2009. Les rapports de l'EPER et E-PRTR ne sont nécessaires que si les niveaux d'émission sont supérieurs à un seuil spécifié.

Le lecteur doit noter que certaines des conclusions relatives aux BPE sont suivies d'une explication plus détaillée, qui peut être considérée comme une note justifiant la conclusion BPE en question.

11.3.1 Bonnes pratiques environnementales en matière de technologie dans l'industrie des PCISGV

Etant donné les caractéristiques très diversifiées de l'industrie des PCISGV, et le grand nombre de procédés et de filières impliqués, il est impossible de ne définir qu'une seule BPE générique universelle en matière de technologie dans le secteur de l'industrie des PCISGV.

Dans le même ordre d'idée, il ne serait pas raisonnable de tirer des conclusions détaillées relatives aux BPE en matière de technologie au niveau du secteur et, c'est pourquoi, trois conclusions relatives aux BPE en matière de technologie dans l'industrie des PCISGV sont présentées ci-dessous.

En matière de technologie dans l'industrie des PCISGV, dans des conditions de faisabilité technique et de viabilité économique, si l'on prend en considération les coûts et des avantages, une bonne pratique environnementale consiste à :

1. Adopter le procédé ou la filière qui offre la meilleure efficacité en termes de matières premières et d'énergie. Voir Sections 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 et 8.9.

   Lorsque l'utilisation de procédés alternatifs (ou de filières alternatives) pour la production du même produit PCISGV est techniquement réalisable et viable au plan économique, et lorsque d'autres critères fondamentaux de choix sont comparables, les exploitants des installations nouvelles ou profondément modifiées adopteront plus vraisemblablement le procédé (ou la filière) qui offre le meilleur rendement global au plan des matières premières et de l'énergie car, en règle générale, cela se traduit aussi par une réduction de l'impact sur l'environnement dans son ensemble.

2. Recenser et étudier les possibilités de développement de technologies plus propres en vue de leur utilisation dans l'industrie des PCISGV : voir Sections 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 et 8.9.

   Lors du choix des critères en vue de l'utilisation d'une technologie dans l'industrie des PCISGV, les exploitants des installations nouvelles, profondément modifiées et existantes doivent prendre en considération et rechercher les possibilités de développement de technologies plus propres, ne portant pas atteinte à l'environnement et viables au plan économique, en accord avec les considérations incluses dans l'annexe IV de la directive IPPC.

   Lorsqu'il existe une possibilité d'utilisation de matières premières alternatives pour la fabrication du même produit PCISGV, lorsque les changements induits dans le procédé sont possibles, techniquement réalisables et viables au plan économique, et lorsque d'autres critères de choix fondamentaux ayant trait à l'ensemble des étapes impliquées en amont du site de l'installation de fabrication des PCISGV, et incluant l'impact sur l'environnement dans son ensemble, sont pris en considération (par exemple, évaluation du cycle de vie), les exploitants des installations de fabrication des PCISGV devraient choisir des matières premières dont les propriétés sont de nature à apporter une amélioration du rendement des matières dans le procédé, permettent d'atteindre la qualité finale du produit et de réduire les émissions.

3. Comparer les performances environnementales des procédés utilisés (ou dont on envisage l'utilisation) dans les installations de fabrication des PCISGV, avec des références sectorielles, régionales ou nationales : voir Sections 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 et 8.9.

   Lors du choix des critères en vue de l'utilisation d'une technologie dans l'industrie des PCISGV, les exploitants des installations nouvelles, profondément modifiées et existantes doivent prendre les mesures nécessaires pour effectuer des comparaisons des performances environnementales des procédés couramment utilisés ou que l'on envisage d'utiliser dans les nouvelles installations de fabrication des PCISGV, avec des références sectorielles, régionales ou nationales, incluant la viabilité économique, le rendement des matières et énergétique dans le procédé, le choix des matières en entrée, les émissions atmosphériques, les rejets dans l'eau et la génération de déchets solides.

11.3.2 Bonnes pratiques environnementales en matière de conception d'installation dans l'industrie des PCISGV

Les deux conclusions relatives aux BPE en matière de conception d'installation dans l'industrie des PCISGV mentionnées ci-dessous, s'appliquent principalement aux installations nouvelles ou profondément modifiées mettant en œuvre un procédé continu. Toutefois, à des degrés divers, elles s'appliquent aussi aux installations fonctionnant avec un procédé discontinu (par lots) à condition de porter sur un cycle complet comportant plusieurs opérations par lots, le nettoyage de l'installation et l'entretien.

Pour la conception des installations dans l'industrie des PCISGV, la bonne pratique environnementale consiste à :

1. Requérir auprès du maître d'œuvre de l'installation et obtenir de celui-ci des informations complètes sur le procédé et l'installation, afin de permettre l'évaluation et la réduction de l'impact de l'installation sur l'environnement dans son ensemble : voir Sections 1.1.3, 1.3,

1.4.2, 1.4.3, 1.3.1, 1.4.3.2, 2.4.1, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5.3, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.2.3, 8.8.3 et 8.8.3.1.

L'exploitant d'une installation de fabrication des PCISGV nouvelle ou profondément modifiée doit requérir et obtenir du concédant de licence du procédé, de la société de conception technique ou du maître d'œuvre de l'installation, selon le cas, les informations relatives au procédé et à l'installation, les données et les chiffres permettant d'évaluer ou de réduire l'impact que peut avoir l'installation nouvelle ou profondément modifiée sur l'environnement dans son ensemble :

1.1 bilan matières du procédé indiquant les rendements des réactions, les valeurs stœchiométriques ainsi que les valeurs de consommation garanties, les pertes estimées et les données quantitatives et qualitatives concernant les effluents rejetés par l'installation dans l'air, dans l'eau et dans le sol, afin de permettre une exploitation de l'installation à un niveau élevé de rendement des matières et de réduire l'impact de l'installation sur l'environnement.

1.2 bilans énergétiques du procédé (à la fois théorique et réel) incluant les différentes formes et quantités d'énergie en entrée et en sortie, la chaleur de la réaction, l'efficacité de la transformation énergétique et les pertes énergétiques afin de permettre à l'exploitant de faire fonctionner l'installation à un niveau élevé de rendement énergétique, en fonction des valeurs de consommation énergétique garanties, de réaliser des économies d'énergie dans le procédé mais aussi de réduire l'impact sur l'environnement des installations de production d'énergie associées à l'installation de fabrication des PCISGV.

1.3 chiffres concernant la capacité nominale quotidienne de l'installation, incluant son taux de souplesse opérationnelle ainsi que le facteur « en service » estimé d'une installation et sa capacité nominale annuelle, afin de permettre un fonctionnement de l'installation dans une plage de capacité optimale, de maintenir un niveau élevé de rendement des matières et énergétique dans le procédé, de réaliser des économies de ressources et de réduire l'impact de l'installation sur l'environnement.

1.4 manuels d'exploitation, incluant des procédures de contrôle du procédé, pour le démarrage de l'installation, sa fermeture, et dans le cas de conditions de fonctionnement anormales, afin de permettre à l'exploitant de minimiser les pics de consommation et de taux d'émission pendant les périodes en question, de maintenir la sécurité du procédé et de réduire l'impact de l'installation sur l'environnement.

La documentation mentionnée dans les points 1.1 à 1.4 ci-dessus, doit normalement exister, mais peut, dans certains cas, ne pas être divulguée pour des raisons de confidentialité.

2. Garantir que les installations sont conçues et construites conformément à la conception intégrée de l'installation pour permettre un rendement élevé au plan des matières et de l'énergie dans les procédés, réduire les émissions fugitives et minimiser l'impact des installations de fabrication des PCISGV sur l'environnement : voir Sections 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.2.3, 8.8.3, 8.8.3.1 et 8.9.

Les exploitants des installations de fabrication des PCISGV nouvelles ou profondément modifiées doivent prendre les mesures nécessaires pour garantir que les installations sont conçues et construites conformément à la conception intégrée de l'installation, correspondent de manière optimale à l'agencement d'un complexe industriel de chimie inorganique et sont interconnectées avec les installations des procédés aval et amont et l'infrastructure du site de l'industrie des PCISGV, pour permettre des flux efficaces de matières et d'énergie entre les

installations, réduire les émissions fugitives et minimiser l'impact des installations de fabrication des PCISGV sur l'environnement.

11.3.3 BPE en matière d'entretien d'installation dans l'industrie des PCISGV

Trois conclusions relatives aux BPE en matière d'entretien d'installation dans l'industrie des PCISGV sont mentionnées ci-dessous et s'appliquent, à des degrés divers, aux installations nouvelles ou profondément modifiées ainsi qu'aux installations existantes :

Pour l'entretien d'une installation dans l'industrie des PCISGV, la BPE consiste à :

1. Requérir auprès du maître d'œuvre et obtenir de celui-ci l'ensemble des informations ayant trait à l'installation et à son entretien afin de permettre l'évaluation et la réduction de l'impact de l'installation nouvelle ou profondément modifiée sur l'environnement : voir Sections 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 2.4.1, 8.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.2.3 et 8.9.

   L'exploitant d'une installation de fabrication des PCISGV nouvelle ou profondément modifiée doit requérir du concédant de licence, de la société de conception technique ou du maître d'œuvre de l'installation, selon le cas, les informations relatives au procédé et à l'installation énumérées ci-après afin de permettre l'évaluation et la réduction de l'impact que peut avoir l'installation nouvelle ou profondément modifiée sur l'environnement dans son ensemble :

   1.1 des informations sur les arrêts prévus estimés dans le cadre du cycle d'entretien global de l'installation (il s'écoule généralement plusieurs années entre les principaux arrêts de maintenance planifiée), incluant le nombre et la fréquence des arrêts de production nécessaires pour le nettoyage des équipements, leur remplacement et l'entretien de l'installation, afin de permettre l'évaluation et le contrôle de l'impact que peut avoir l'installation sur l'environnement dans son ensemble dans le cadre de la planification de son cycle de fonctionnement;

   1.2 un programme d'entretien préventif, incluant les tests de diagnostic et la vérification des équipements avant le démarrage de l'installation, à titre d'aide nécessaire pour faire diminuer le nombre de démarrages et de fermetures d'une installation et pour éviter un nombre excessif de conditions de fonctionnement anormales, qui sont les préconditions clés à toute réduction de l'impact de l'installation sur l'environnement.

2. S'assurer qu'une installation est conçue et construite en ayant pour objectif une facilité d'accès pour les opérations de nettoyage et d'entretien, de minimiser les temps d'arrêt non planifiés et d'éviter les émissions incontrôlées : voir Sections 1.13, 1.4.2, 1.4.3, 2.4.1, 3.2.4.2, 8.1, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.3.1 et 8.9.

   Les exploitants des installations PCISGV doivent prendre les mesures nécessaires pour s'assurer que les installations sont conçues et construites dans l'optique d'une facilité d'accès pour les opérations de nettoyage et d'entretien, d'une interchangeabilité des éléments critiques des équipements du procédé avec des équipements de secours et d'un contrôle des fuites des milieux du procédé dans un complexe industriel, des installations, des parties d'une installation de fabrication des PCISGV ou dans la tuyauterie et l'instrumentation, afin de minimiser les temps d'arrêt non planifiés et d'éviter des émissions incontrôlées.

3. Elaborer, pour les installations de fabrication des PCISGV existantes, un programme de maintenance préventive et s'y conformer afin de réduire l'impact de l'installation sur l'environnement : voir Sections 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 2.4.1, 8.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.2.1, 8.8.3.1 et 8.9.

   Les exploitants des installations de fabrication des PCISGV existantes (généralement les installations les plus anciennes exploitées dans un complexe industriel de chimie inorganique) doivent élaborer un programme de maintenance préventive et s'y conformer. Ce programme comprend des tests des équipements de diagnostic et une vérification avant le démarrage de l'installation, aux fins de réduire le nombre de démarrages et de fermetures de l'installation,

d'éviter un certain nombre de conditions de fonctionnement anormales au niveau de l'installation et de réduire l'impact de l'installation sur l'environnement.

11.3.4 BPE en matière d'exploitation de l'installation dans l'industrie des PCISGV

Etant donné la complexité de l'industrie des PCISGV, le nombre de procédés mis en œuvre, les gros volumes de milieux de procédés et d'effluents concernés, et l'impact de cette industrie sur l'environnement, nécessitant l'incorporation à la fois de mesure primaires de traitement des effluents et de mesures en fin de chaîne (se reporter aux Sections 1.1.3 et 1.3, et aux Chapitres 2 à 7 relatifs au procédé), on a considéré légitime de n'inclure ici que les BPE les plus caractéristiques pour l'exploitation d'une installation dans l'industrie des PCISGV.

Les quatre conclusions ci-après, relatives aux BPE en matière d'exploitation d'une installation dans l'industrie des PCISGV, s'appliquent, à des degrés divers, aux installations de fabrication des PCISGV existantes ainsi qu'aux installations nouvelles ou profondément modifiées :

Pour l'exploitation d'une installation dans l'industrie des PCISGV, la BPE consiste à :

1. Vérifier la qualité des matières premières utilisées dans la fabrication des produits PCISGV afin de réduire l'impact sur l'environnement : voir Sections 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 et 8.9.

   La qualité (à la fois en termes de paramètres physiques et de composition chimique) des matières premières utilisées dans la fabrication des produits PCISGV a un impact direct et/ou indirect sur l'environnement. La qualité des matières premières a généralement une influence sur les émissions émanant des procédés de fabrication des PCISGV au niveau du site. Il est nécessaire de vérifier la qualité des matières premières conformément aux procédures opérationnelles utilisées dans un procédé et une installation de fabrication des PCISGV donnés. Dans ce contexte, la génération de sous-produits et de déchets engendrés dans le procédé, notamment des déchets qui ne peuvent être traités (directement liés au type et à la qualité du stock d'alimentation utilisé) et des déchets qui peuvent être traités (déchets qui peuvent être valorisés, retraités et utilisés) revêt une importance particulière. Se reporter également à la Section 1 (2) ci-dessus relative aux technologies plus propres.

2. Contrôler la consommation des matières premières et d'énergie utilisées dans le procédé de fabrication des PCISGV exploité, par comparaison aux chiffres de consommation estimée dans la documentation de conception technique du procédé : voir Sections 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 et 8.9.

   Les chiffres réels pour la consommation opérationnelle des matières premières et de l'énergie utilisées dans le procédé de fabrication des PCISGV, par comparaison aux chiffres de consommation estimées figurant dans la documentation de conception technique, sont des indicateurs très importants du rendement des matières et énergétique dans le procédé. Ils peuvent servir de ligne directrice afin d'améliorer le fonctionnement d'un procédé et constituer une aide précieuse pour optimiser le procédé, réduire l'impact de l'installation sur l'environnement. En dehors des comparaisons de performances des procédés avec des installations similaires exploitées dans le secteur de l'industrie des PCISGV, les tests et essais de procédés effectués dans une installation de fabrication des PCISGV (par exemple dans le cadre des programmes et des procédures Responsible Care et EMAS) constituent aussi également une possibilité d'amélioration.

3. Lorsque cela est techniquement réalisable et viable au plan économique, intégrer une installation de fabrication des PCISGV à un système de production combinée de chaleur et d'électricité (CHP) afin de permettre un fonctionnement de l'installation à un niveau élevé de rendement énergétique et de réduire son impact sur l'environnement : voir Sections 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 1.4.3.2, 2.3.7, 2.4.2, 8.1, 8.5.3, 8.8.1, 8.8.1.6, 8.8.3 et 8.8.3.1.

   Lorsque cela est techniquement réalisable (par exemple, lorsqu'on dispose d'un espace suffisant sur le site) et viable au plan économique, les exploitants des installations nouvelles

ou profondément modifiées et des installations de fabrication des PCISGV existantes doivent prendre les mesures nécessaires pour s'assurer que les installations sont intégrées aux systèmes de production combinée de chaleur et d'électricité (CHP) sur le site, afin de permettre un fonctionnement de l'installation à un niveau élevé de rendement énergétique, de réaliser des économies d'énergie dans le procédé et de réduire l'impact sur l'environnement des installations de production d'énergie associées à l'installation de fabrication des PCISGV.

4. Lorsque cela est techniquement réalisable et viable au plan économique, appliquer tout d'abord des mesures primaires liées aux procédés afin de réduire l'impact de l'installation de fabrication des PCISGV sur l'environnement : voir Sections 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1, 8.5.3, 8.8.3 et 8.8.3.1.

   Uniquement lorsque cela est possible, techniquement réalisable et viable au plan économique, les exploitants des installations de fabrication des PCISGV doivent tout d'abord appliquer des mesures primaires liées au procédé afin de réduire l'impact de l'installation de fabrication des PCISGV sur l'environnement, avant d'appliquer des mesures secondaires en fin de chaîne. Les mesures primaires liées au procédé traitent les motifs et non pas les causes des dysfonctionnements du procédé ou de son efficacité réduite et, c'est pourquoi, elles s'avèrent généralement plus efficaces que les mesures secondaires de fin de chaîne, notamment dans le cas où des mesures primaires sont prévues à un stade précoce de la conception du procédé pour une installation donnée.

11.3.5 BPE en matière de réduction de l'impact sur l'environnement de l'industrie des PCISGV

Comme mentionné dans la section 8.10 pour les installations de fabrication des PCISGV, la MTD consiste à mettre en œuvre et à adhérer à un système de gestion de l'environnement. En dehors de cette MTD et des meilleures techniques disponibles incluses dans les Chapitres 2 à 7 relatifs au procédé, il faut citer les huit BPE permettant de réduire l'impact sur l'environnement de l'industrie des PCISGV, et applicables à l'ensemble des installations de fabrication des PCISGV, énumérés ci-dessous :

Afin de réduire l'impact sur l'environnement de l'industrie des PCISGV, la BPE consiste à :

1. Réduire les émissions de poussière, en utilisant des systèmes de dépoussiérage ayant fait leur preuve et une combinaison des techniques de dépoussiérage disponibles : voir Sections 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.2.3.7, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.7, 8.8 et 8.9.

2. Réduire les émissions gazeuses dans l'air, en utilisant une combinaison appropriée de techniques primaires de prévention liées au procédé et de techniques secondaires de réduction de la pollution en fin de chaîne : voir Sections 1.3, 1.4, 8.1,8.2, 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8 et 8.9.

3. Réduire les émissions diffuses dans l'air en utilisant des mesures de traitement, de prévention et de minimisation (fonctionnement de l'installation sous pression atmosphérique, surveillance et entretien de l'installation, mise en enceinte des équipements, etc.) : voir Sections 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8 et 8.9.

4. Récupérer de l'énergie à partir des flux du procédé libérés dans l'air, en utilisant des techniques de récupération et d'utilisation de l'énergie disponible (échangeur de chaleur dans le procédé, chaudière de récupération d'énergie, génération de vapeur basse pression, etc.), pour réaliser des économies d'énergie et réduire les émissions associées à la génération d'énergie : voir Sections 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.5.3, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3, 8.8.3.1 et 8.9.

5. Réduire les émissions de composés inorganiques dans l'eau, en utilisant des mesures permettant d'éviter les rejets dans l'eau, de minimiser les rejets d'eau usée et en utilisant des systèmes de collecte et de traitement des eaux usées, incluant un traitement à l'intérieur de l'installation, des systèmes de traitement primaire et secondaire/tertiaire : voir Sections 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.3, 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3, 8.3.4.1, 8.3.4.2, 8.3.4.3, 8.3.4.4, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3.1 et 8.9.

6. Réduire les rejets dans l'eau douce ou dans l'eau de mer de solides en suspension et de métaux lourds évacués avec les eaux usées, par une sélection judicieuse des matières premières, par la

mise en œuvre de mesures visant à réduire les rejets dans l'eau (par exemple, dépôt des solides), et par une dispersion totale des solides en suspension et des métaux lourds dans les eaux réceptrices, afin de minimiser l'impact des rejets d'eaux usées sur l'environnement aquatique : voir Sections 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3, 8.3.4.1, 8.3.4.2, 8.3.4.4, 8.4.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3.1 et 8.9, ainsi que les chapitres 2 à 7 relatifs au procédé.

7. Réduire les émissions de déchets solides dans le sol en utilisant une combinaison appropriée de mesures de prévention et de valorisation des déchets fondées sur une gestion des déchets, incluant le choix des matières premières, l'utilisation des déchets solides pouvant être traités en sous-produits commercialisables et la conversion des déchets solides sous des formes moins nocives pour l'environnement : voir Sections 1.1.3, 1.3, 8.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.9, et les chapitres 2 à 7 relatifs au procédé.

8. Recycler les écoulements accidentels, déchets produits ou matières contenues dans le procédé : voir Sections 1.1.3, 1.3, 8.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.9, et les chapitres 2 à 7 relatifs au procédé.

11.3.6 BPE en matière de déclassement d'installation dans l'industrie des PCISGV

Les deux conclusions relatives aux BPE en matière de déclassement d'installation dans l'industrie des PCISGV, mentionnées ci-dessous, s'appliquent à des degrés divers aux installations nouvelles ou profondément modifiées et aux installations PCISGV existantes :

1. S'assurer qu'au stade de la conception d'une nouvelle installation, des considérations en bonne et due forme soient accordées à l'impact sur l'environnement d'un éventuel déclassement de l'installation, et que l'installation est conçue et construite dans l'optique de faciliter son déclassement en fin de vie, son nettoyage, et de réduire les coûts de ce déclassement : voir Sections 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1 et 8.9.

2. S'assurer qu'après une cessation définitive de la production, les installations de fabrication des PCISGV sont déclassées en ayant pour objectif de minimiser les risques environnementaux de contamination des sols et des eaux souterraines et de remettre le site de production dans un état satisfaisant. Toute décision concernant la mise en œuvre d'une action de remédiation doit être précédée d'une étude d'évaluation des risques qui tienne compte de tous les aspects de la situation locale (par exemple type de polluant, filière et récepteurs) : voir Sections 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 3.3.3.6, 8.1 et 8.9.