



COMMISSION EUROPÉENNE



Document de référence sur les meilleures techniques  
disponibles

# Chimie inorganique de spécialité

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) :

<b>Document de Référence sur les Techniques les Meilleures Disponibles . .</b>	<b>Code</b>
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
<b>Industries de Produits Chimiques Inorganiques en Volume Important – Ammoniaque, Acides et Engrais</b>	<b>LVIC-AAF</b>
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

<b>Document de Référence . .</b>	
Principes Généraux de Contrôle	MON
Données Économiques et Effets Cross-Media	ECM
Techniques d'Efficacité Énergétique	ENE

## RESUME

Le document de référence sur les meilleures techniques disponibles (BREF – Best Available Techniques Reference Document) intitulé «Meilleures techniques disponibles pour la fabrication des spécialités chimiques inorganiques» est le fruit des travaux d'un groupe d'experts européens réunis au sein d'un groupe de travail technique pour déterminer les meilleures techniques disponibles pour la fabrication de ces produits chimiques. Ce document 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**

Ce document et les autres BREF de la série sont destinés à couvrir les activités décrites au point 4 de l'annexe I de la directive IPPC, qui concerne l'industrie chimique. Le présent BREF est centré sur un secteur particulier de l'industrie chimique, celui des spécialités chimiques inorganiques (SCI).

La notion de SCI n'est pas définie dans la directive IPPC, et il n'en existe pas non plus d'interprétation commune au sein du secteur concerné, aussi le présent document propose-t-il des critères pour distinguer les SCI des produits chimiques inorganiques en grands volumes (PCIGV). Par ailleurs, aux fins du présent document, la définition suivante des SCI a été utilisée:

*«On entend par spécialité chimique inorganique (SCI) une substance inorganique fabriquée industriellement par traitement chimique, généralement en quantités relativement faibles, conformément à des spécifications (par ex. de pureté) visant à satisfaire les besoins particuliers d'un utilisateur ou d'un secteur industriel (par ex. le secteur pharmaceutique)».*

Étant donné la très grande variété de SCI, de matières premières et de procédés de fabrication associés, le présent document se concentre sur un nombre limité de familles

(représentatives) de SCI et formule des conclusions relatives aux meilleures techniques disponibles (MTD) pour chacune de ces familles spécifiques. À partir de ces familles représentatives et des conclusions relatives aux MTD spécifiques qui leur sont associées, des conclusions sont tirées concernant des MTD génériques qui sont censées pouvoir s'appliquer à la fabrication d'un éventail plus large de SCI. Les familles représentatives décrites dans le présent document sont les pigments inorganiques de spécialité, les composés phosphorés, les silicones, les explosifs inorganiques et les cyanures. L'échange d'informations sur les sels inorganiques solubles de nickel n'a pu être mené de manière suffisante pour en tirer des conclusions en matière de MTD, et il a donc été décidé de supprimer la partie concernant les sels inorganiques de nickel du BREF.

### **Le secteur des spécialités chimiques inorganiques**

En l'absence d'une définition commune des SCI, il n'est pas possible de fournir des chiffres précis concernant les ventes de ce secteur. On estime cependant qu'en Europe, le secteur des SCI représente entre 10 et 20 % des ventes totales du secteur chimique, et que ces ventes sont en légère augmentation.

Le secteur des SCI se caractérise par sa diversité et sa fragmentation. Des milliers de SCI sont fabriquées un peu partout en Europe à partir d'un très large éventail de matières premières et par de très nombreux procédés. Les installations qui produisent des SCI sont généralement des installations de PME-PMI utilisant des procédés de fabrication en continu ou en discontinu. Certaines installations SCI ne produisent qu'un seul type de SCI tandis que d'autres sont des installations polyvalentes capables de produire de nombreuses SCI différentes. Des entreprises de toute taille (des plus petites aux plus grandes) produisent des SCI dans des installations autonomes ou faisant partie de complexes industriels.

En Europe, la production est en général très largement automatisée et commandée par ordinateur, malgré certaines exceptions notamment pour la fabrication des explosifs et des pigments. Le secteur des SCI est très compétitif et confidentiel par nature car les entreprises ont tendance à développer des marchés de niche et à exploiter à fond leur avantage concurrentiel. La concurrence repose en général sur la qualité et non sur le prix.

### **Principaux problèmes d'environnement**

Étant donné le très grand nombre de produits chimiques fabriqués, n'importe quelle substance est susceptible d'être rejetée dans l'environnement. Néanmoins, les problèmes d'environnement qui sont courants dans le secteur des SCI, considéré dans son ensemble, sont les émissions de particules dans l'air (essentiellement poussières et

métaux lourds), les eaux résiduaires à DCO élevée et fortement chargées en métaux lourds et/ou sels, et la consommation d'énergie et d'eau. Parmi la grande variété des substances susceptibles d'être produites et manipulées (et également émises) dans les installations de production des SCI, figurent des composés extrêmement nocifs, possédant des propriétés toxiques ou cancérigènes (notamment cyanures, cadmium, plomb, chrome (VI), arsenic). En outre, les SCI comprennent des explosifs. Les aspects de santé et de sécurité peuvent donc revêtir une importance cruciale dans le secteur de la fabrication des SCI. Toutefois, comme il ressort de la description des familles représentatives figurant dans le présent document, les différentes installations de SCI ne sont concernées que par certains de ces problèmes. La qualité des produits finaux et la pureté des matières premières sont des facteurs importants qui influent sur les incidences environnementales du secteur des SCI.

### **Techniques couramment appliquées, niveaux de consommation et d'émission**

Bien que les procédés de fabrication des SCI soient extrêmement variés et parfois très complexes (par exemple, pour les silicones), ils consistent généralement en une combinaison d'activités (ou étapes de transformation) et d'équipements plus simples. Ces étapes de transformation comprennent la dissolution des matières premières, le mélange, la synthèse/réaction ou calcination, le lavage, le séchage, le broyage (à sec ou humide), le tamisage, la condensation, la distillation, l'évaporation, la filtration, l'hydrolyse, l'extraction, le compactage, la granulation et le briquetage. Ces étapes de transformation peuvent être regroupées en cinq grands stades qui constituent les activités de base du processus de production des SCI: fourniture, manutention et préparation des matières premières et auxiliaires; synthèses/réactions/calcinations; séparation et purification des produits; manutention et entreposage des produits; et réduction des émissions. Le BREF décrit brièvement ces activités et les grands stades de transformation, et met en lumière les problèmes d'environnement associés. Il fournit également une brève description des équipements et des infrastructures couramment utilisés dans le secteur des SCI, ainsi que des caractéristiques de son système d'approvisionnement en énergie et de gestion de l'énergie.

Il est difficile d'indiquer des niveaux de consommation et d'émission qui soient valables pour l'ensemble du secteur des SCI car ces niveaux sont spécifiques de chaque fabrication de SCI, et seuls quelques procédés de production représentatifs ont été étudiés dans le présent document. Le présent BREF dresse donc plutôt une liste des sources potentielles d'émission et des substances susceptibles d'être rejetées, destinée à servir de référence pour les évaluations des différents procédés de production des SCI.

### **Techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD**

Les techniques génériques qui ont été prises en considération pour la détermination des MTD applicables à l'ensemble du secteur des SCI sont généralement présentées suivant l'approche générique permettant de comprendre le processus de fabrication des SCI. Chaque technique est présentée de manière identique afin d'en faciliter l'évaluation et de permettre, dans la mesure du possible, les comparaisons entre techniques.

La plupart des techniques courantes sont employées dans d'autres secteurs de l'industrie chimique et sont décrites, en général de façon plus détaillée, dans d'autres BREF (en particulier celui sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux résiduaires et des effluents gazeux dans l'industrie chimique).

### **Meilleures techniques disponibles (MTD) génériques**

Le document présente deux niveaux de meilleures techniques disponibles: les MTD génériques, valables pour l'ensemble du secteur des SCI, et les MTD spécifiques, applicables à certaines familles représentatives de SCI. Les MTD pour la fabrication des spécialités chimiques inorganiques appartenant à l'une des familles représentatives de SCI consistent donc en une combinaison d'éléments de MTD génériques et d'éléments de MTD spécifiques figurant dans le présent document. Pour la fabrication d'une SCI n'appartenant pas à l'une des familles représentatives, seuls les éléments génériques sont applicables.

Outre les MTD décrites dans le présent document, les MTD applicables à une installation SCI peuvent également comprendre des éléments provenant d'autres documents IPPC tels que le BREF sur les émissions dues au stockage et le BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux/gaz résiduels dans l'industrie chimique (TGEREG).

En ce qui concerne le BREF sur les TGEREG, il convient de formuler les remarques suivantes:

- Le BREF sur les SCI examine de manière plus approfondie l'application de certaines des techniques qui avaient été mentionnées dans le BREF sur les TGEREG pour la fabrication des SCI.
- Afin d'éviter au lecteur de se reporter au BREF sur les TGEREG, les techniques qui sont utilisées dans le secteur des SCI et dans d'autres secteurs de l'industrie chimique sont brièvement décrites dans le présent BREF. Pour de plus amples détails, il conviendra de consulter le BREF sur les TGEREG.

Les principales conclusions concernant les MTD génériques sont résumées ci-dessous.

Fourniture, entreposage, manutention et préparation des matières premières et auxiliaires

Les MTD consistent à réduire les volumes de matériaux d'emballage mis au rebut, notamment en recyclant les matériaux d'emballage «rigides» et «souples», à moins que des considérations de sécurité ou de prévention des dangers ne s'y opposent.

#### Synthèses/réactions/calcinations

Les MTD consistent à réduire les émissions et la quantité de résidus générée par une ou plusieurs des mesures suivantes: utilisation de matières de départ de haute pureté; amélioration du rendement des réacteurs; amélioration des systèmes de catalyseurs.

Pour les procédés discontinus, les MTD consistent à optimiser les rendements, à réduire les émissions et les déchets en respectant des séquences pour l'ajout des produits et des réactifs. Les MTD consistent également à réduire au minimum les opérations de nettoyage en optimisant les séquences pour l'ajout des matières premières et auxiliaires.

#### Manutention et entreposage des produits

Les MTD consistent à limiter la quantité de résidus générés, par exemple en utilisant des conteneurs/fûts récupérables pour le transport des produits.

#### Réduction des émissions de gaz résiduaire

Le document présente les MTD qui ont été déterminées pour la réduction des émissions de HCN, NH<sub>3</sub>, HCl et particules ainsi que les niveaux d'émission associés. Pour les particules, par exemple, les MTD consistent à recourir aux techniques décrites dans le document pour réduire les émissions totales de poussière contenues dans les effluents gazeux et parvenir à des niveaux d'émission compris entre 1 et 10 mg/Nm<sup>3</sup>. Des filtres à manches associés à d'autres techniques de réduction des émissions permettent d'obtenir les valeurs inférieures de la fourchette. Toutefois, le haut de la fourchette peut être plus élevé, en fonction des caractéristiques du gaz porteur et des particules. L'utilisation de filtres à manches n'est pas toujours possible, notamment lorsqu'il convient de lutter contre les émissions de polluants autres que les poussières, ou en cas d'humidité des effluents gazeux. Les particules récupérées sont réintroduites dans le cycle de production lorsque cela est possible. Le milieu d'épuration est recyclé dans la mesure du possible.

#### Gestion des eaux résiduaires et réduction des rejets

Il existe au moins trois stratégies distinctes de traitement des eaux résiduaires dans le secteur des SCI:

- Prétraitement dans l'installation même de production des SCI et traitement(s) final(s) dans une station d'épuration centrale implantée dans un site plus vaste dont l'installation de production des SCI fait partie.
- Prétraitement et/ou traitement(s) final(s) dans une station d'épuration implantée dans l'installation de production des SCI.
- Prétraitement dans l'installation de production des SCI et traitement(s) final(s) dans une station d'épuration municipale.

Ces trois stratégies, appliquées judicieusement en fonction de la situation réelle en matière d'eaux résiduaires, sont à considérer comme MTD.

Aucune conclusion n'a été formulée concernant les MTD génériques pour la réduction de la teneur en métaux lourds des eaux résiduaires. En revanche, des MTD spécifiques dans ce domaine ont été définies pour trois des cinq familles représentatives de SCI traitées dans le présent document, à savoir les pigments inorganiques de spécialité, les silicones et les explosifs inorganiques. En ce qui concerne la réduction de la teneur en métaux lourds des eaux résiduaires issues de la production de substances n'entrant pas dans les familles représentatives susmentionnées, de plus amples informations figurent dans le BREF sur les TGEREG.

En règle générale, les MTD consistent à répartir les flux d'eaux résiduaires contaminées en fonction de leur charge polluante. Les eaux résiduaires à charge inorganique contenant peu de constituants organiques sont séparées des eaux résiduaires à charge organique et acheminées vers des installations de traitement spéciales.

Le BREF présente également des conclusions concernant les MTD pour la collecte et le traitement des eaux de pluie.

### Infrastructures

Les MTD consistent à réduire au minimum les émissions diffuses de poussière dues en particulier au stockage et à la manipulation des matières/produits, en appliquant une ou plusieurs des techniques suivantes: stockage des matières dans des systèmes clos,

utilisation de zones couvertes abritées de la pluie et du vent, confinement total ou partiel de l'équipement de production, adaptation de capots et de conduites pour canaliser les émissions diffuses et les réduire, nettoyage régulier. Les MTD consistent à réduire les émissions gazeuses et liquides fugitives en appliquant une ou plusieurs des techniques suivantes: programmes périodiques de détection des fuites et de réparation, exploitation de l'équipement légèrement au-dessous de la pression atmosphérique, remplacement des brides par des raccords soudés, utilisation de pompes étanches et de soupapes à soufflets, utilisation de systèmes d'étanchéité performants, entretien régulier.

Pour les nouvelles installations, les MTD consistent à disposer d'un système de commande informatisé de l'installation. Toutefois, cette solution ne s'applique pas lorsque, pour des raisons de sécurité, le fonctionnement automatique de l'installation n'est pas envisageable (pour la fabrication des explosifs, par exemple).

Dans les installations qui présentent un risque d'accumulation de composés solides dangereux à l'intérieur des canalisations, des machines ou des cuves, les MTD consistent à mettre en place un système de nettoyage et de rinçage en circuit fermé.

### Énergie

Les MTD consistent à réduire la consommation d'énergie en optimisant la conception, la construction et le fonctionnement de l'installation, par exemple en recourant à la méthode d'analyse «pinch», sauf lorsque cela est contre-indiqué pour des raisons de sécurité.

### Techniques transversales (applicables à plusieurs stades de production)

Lors de la manipulation de substances qui représentent un risque de contamination du sol et des eaux souterraines, les MTD consistent à éviter les fuites de matières grâce à la conception, à la construction, à l'exploitation et à l'entretien des installations en vue de réduire au minimum la pollution du sol et des eaux. Le BREF énumère la liste des techniques considérées comme MTD.

Les MTD consistent notamment à s'entourer d'un personnel jouissant d'un niveau de qualification élevé et à lui assurer une formation continue. Cela suppose un personnel possédant une solide formation en chimie théorique et pratique, la formation continue du personnel en place, son évaluation et sa notation régulières, ainsi que l'organisation régulière de formations concernant la façon de réagir en cas d'urgence, les questions de santé et sécurité sur le lieu de travail et les règles de sécurité applicables aux produits et à leur transport.

Les MTD consistent à appliquer les codes de bonnes pratiques sectoriels lorsqu'il en existe. Il s'agit notamment d'appliquer des normes très élevées en matière de sécurité, de protection de l'environnement et de qualité lors de la production des SCI, et de réaliser certaines activités, notamment de contrôle, certification, et formation du personnel de l'installation.

Relève également des MTD le fait de réaliser une évaluation structurée de la sécurité en conditions normales de fonctionnement et de prendre en considération les effets dus à des écarts dans le procédé chimique et à des écarts dans le fonctionnement de l'installation.

Pour garantir un contrôle adéquat du processus, les MTD consistent à appliquer une ou plusieurs des techniques suivantes:

mesures ayant trait à l'organisation, techniques d'automatisation, inhibiteurs des réactions, refroidissement d'urgence, constructions résistant à la pression, détendeurs de pression.

Plusieurs techniques de gestion de l'environnement sont considérées comme MTD. La portée et la nature du système de gestion de l'environnement (SGE) dépendent en général de la nature, de l'ampleur et de la complexité de l'installation, ainsi que de l'éventail de ses effets sur l'environnement. Les MTD consistent à mettre en place un SGE qui, suivant les circonstances, englobe la définition d'une politique en matière d'environnement, la planification, la formulation et la mise en œuvre de procédures, la vérification des résultats et la prise de mesures correctives; le SGE et la procédure de vérification doivent être examinés et validés par un organisme de certification agréé ou par un vérificateur externe du SGE.

## **Familles représentatives de spécialités chimiques inorganiques**

### Pigments organiques de spécialité

#### *Généralités, procédés et techniques appliqués*

Les informations contenues dans le BREF sont centrées sur les pigments organiques de spécialité qui sont fabriqués industriellement par des procédés chimiques (pigments d'oxyde de fer, pigments inorganiques complexes colorés, pigments à base de sulfure de zinc, de sulfate de baryum et lithopone). D'autres pigments inorganiques (ne constituant pas des spécialités), en particulier le dioxyde de titane et le noir de carbone sont traités dans le BREF sur les produits chimiques inorganiques en grands volumes – solides et autres (PCISGV). En Europe, les

pigments inorganiques de spécialité sont produits dans des installations de taille variable par des procédés continus ou discontinus. La production est concentrée en Allemagne, en Italie et en Espagne. La fabrication des pigments est considérée comme un secteur industriel parvenu à maturité, dans lequel peu d'orientations nouvelles sont à attendre.

En dépit des nombreux procédés de fabrication mis au point pour produire la très vaste gamme de pigments inorganiques, la production peut se décomposer en deux grands procédés: la synthèse des pigments et leur transformation. La synthèse des pigments est réalisée par voie humide, par un procédé de précipitation, ou par voie sèche, par un procédé de calcination, chacun de ces procédés ayant des incidences distinctes sur l'environnement. Le procédé chimique par voie humide nécessite une grande quantité d'eau et génère d'importants volumes d'eaux résiduares, tandis que le procédé de calcination, par voie sèche, nécessite moins d'eau mais consomme davantage d'énergie et produit plus d'effluents gazeux. La transformation des pigments comprend les opérations de lavage, de séchage, de calcination, de mélange/broyage et de filtration/le tamisage. La transformation des pigments entraîne des émissions dans l'air et des rejets dans l'eau. Les émissions de particules contenant des métaux lourds dans l'air sont particulièrement problématiques.

#### *Niveaux de consommation et d'émission, et techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD*

Le document fournit des données correspondant aux niveaux de consommation et d'émission d'un échantillon d'installations qui produisent des pigments en Europe. Parmi les techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD figurent l'utilisation de matières premières non cancérogènes, la réduction des émissions de fluorures par lavage à la chaux, l'utilisation de l'eau distillée provenant du système d'évaporation/concentration pour le lavage des pigments, l'élimination du chrome des eaux résiduares, le recyclage des boues de précipitation dans le processus de production, le traitement biologique des eaux résiduares chargées de nitrates, le prétraitement et le traitement final des eaux résiduares chargées de métaux lourds.

#### *Meilleures techniques disponibles*

Dans certains cas, la diversité des procédés de production et des matières premières utilisées a conduit à formuler des conclusions en matière de MTD qui ne sont valables que pour certains pigments et/ou lorsque certains procédés sont mis en œuvre. Des exemples de MTD d'application plus générale sont présentés ci-après (pour les particules, les gaz acides et les eaux résiduares).

Les MTD consistent à collecter la poussière régnant dans les zones de travail et à la canaliser en vue de l'éliminer. La poussière collectée est ensuite réintroduite dans le cycle de production. Le nettoyage régulier des zones de travail fait également partie des MTD.

Les MTD consistent à réduire au minimum les émissions de gaz acides et de fluorures en recourant par exemple à des techniques d'injection de sorbants.

Les MTD consistent à réduire au minimum les émissions totales de poussière dues aux activités réalisées dans l'installation, par l'utilisation de dispositifs tels que cyclones, filtres à manches, dépoussiéreurs hydrauliques, séparateurs électrostatiques, afin de parvenir à des niveaux d'émission compris entre 1 et 10 mg/Nm<sup>3</sup>. Des filtres à manches associés à d'autres techniques de réduction des émissions permettent d'obtenir les valeurs inférieures de la fourchette. Cependant, l'utilisation de filtres à manches n'est pas toujours possible, notamment lorsqu'il convient de lutter contre les émissions de polluants autres que les poussières, ou en cas d'humidité des effluents gazeux.

En ce qui concerne les eaux résiduaires, les MTD consistent à (pré)traiter les eaux contenant du Cr(VI) par tamponnage de manière à ramener la concentration de Cr(VI) à moins de 0,1 mg/l, et à réduire le Cr(VI) en Cr(III), par exemple à l'aide de sulfite ou de sulfate de fer (II). Les MTD consistent également à traiter les eaux résiduaires contenant des métaux lourds préalablement à leur rejet dans les eaux réceptrices, par une combinaison des techniques décrites dans le présent BREF. Les résidus de filtration récupérés après traitement des eaux résiduaires peuvent être réintroduits dans le processus de production.

## Composés phosphorés

### *Généralités, procédés et techniques appliqués*

Les composés phosphorés dont il est question dans le présent BREF sont le trichlorure de phosphore (PCl<sub>3</sub>), l'oxychlorure de phosphore (POCl<sub>3</sub>) et le pentachlorure de phosphore (PCl<sub>5</sub>). Ces trois substances sont hautement toxiques. En Europe, elles sont fabriquées par six entreprises sur sept sites différents. L'agriculture et la fabrication des ignifugeants sont les principaux débouchés pour la production des composés phosphorés. Les composés phosphorés sont fabriqués dans des installations polyvalentes par des procédés de production continus.

La production de  $\text{PCl}_3$ , de  $\text{POCl}_3$  et de  $\text{PCl}_5$  est très semblable puisque  $\text{PCl}_3$  est le composé de départ utilisé pour la production des deux autres. En Europe, le trichlorure de phosphore est fabriqué par un procédé de réaction à deux phases fluides (gaz-liquide) ou par une réaction en phase gazeuse. Les matières premières utilisées pour la production de  $\text{PCl}_3$  sont le phosphore et le chlore élémentaires.

#### *Niveaux de consommation et d'émission, et techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD*

Les principaux problèmes d'environnement qui se posent dans la production des composés phosphorés sont les émissions de HCl et d'oxyde de phosphore dans l'air, et les rejets de chlorures et de phosphore dans l'eau. Parmi les techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD figurent l'utilisation d'eau de condensat chaude pour faire fondre le phosphore élémentaire et le maintenir sous forme liquide, l'utilisation de différents systèmes pour isoler le phosphore élémentaire, l'utilisation de phosphore à faible teneur en impuretés organiques ou inorganiques, l'utilisation de systèmes d'épuration pour déphosphorer les effluents gazeux, et l'application de mesures concernant le stockage.

#### *Meilleures techniques disponibles*

Les MTD pour les composés phosphorés consistent principalement à réduire au minimum les déchets, à économiser l'énergie, prévenir les accidents, optimiser le rendement et réduire au minimum les rejets de chlorures et de phosphore dans l'environnement. Des exemples figurent ci-après.

Les MTD consistent à réduire la consommation d'énergie requise pour faire fondre le phosphore élémentaire solide blanc/jaune qui sert de matière première, en utilisant l'eau de condensat chaude provenant d'autres phases du processus.

Les MTD consistent à réduire le risque d'incendie en isolant le phosphore élémentaire servant de matière première à l'aide d'un milieu inerte jusqu'à la phase de réaction.

Les MTD consistent également en un lavage en milieu alcalin du HCl dégagé par la production des composés phosphorés afin de ramener les émissions de HCl à des niveaux compris entre 3 et 15 mg/Nm<sup>3</sup>. Afin de réduire les émissions au minimum quelles que soient les conditions de production, il convient que le débit du gaz dans le dispositif d'épuration et la concentration d'alcali soient suffisamment élevés.

Les MTD consistent à réduire au minimum les rejets de phosphore et de chlore dans les eaux réceptrices par un traitement des eaux résiduaires dans une station

d'épuration équipée d'un dispositif de traitement biologique, afin d'amener les rejets de phosphore à des valeurs comprises entre 0,5 et 2 kg/tonne de phosphore élémentaire utilisé comme matière première, et les rejets de chlore à des valeurs comprises entre 5 et 10 kg/tonne de phosphore élémentaire utilisé comme matière première.

En ce qui concerne les déchets, les MTD consistent à incinérer les résidus de distillation issus de la production de  $\text{PCl}_3$  de manière à limiter la quantité générée à des valeurs comprises entre 4 et 8 kg/tonne de phosphore élémentaire utilisé comme matière première.

## Silicones

### *Généralités, procédés et techniques appliqués*

Les silicones sont une variété particulière de polymères. Elles diffèrent des polymères en ce sens que leur squelette n'est pas constitué d'une chaîne carbonée, mais d'une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène. Plusieurs milliers de silicones sont commercialisées et un site de production fabrique généralement plus de mille silicones différentes. Le présent document ne porte que sur les plus importantes, du type polydiméthylsiloxane (PDMS). Les applications des silicones comprennent les isolants électriques, les lubrifiants, les élastomères, les revêtements, les additifs pour laques, les peintures et les produits cosmétiques. Quatre entreprises fabriquent des silicones en Europe, toutes selon un mode de production continu.

Les différentes étapes de la fabrication du PDMS sont les suivantes: synthèse du chlorure de méthyle, broyage du silicium élémentaire, synthèse directe (synthèse Müller-Rochow), distillation et hydrolyse/condensation. Les principales matières premières sont le silicium élémentaire, l'acide chlorhydrique et le méthanol.

### *Niveaux de consommation et d'émission, et techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD*

Les principaux problèmes d'environnement sont les émissions de poussières, de chlorures et de  $\text{NO}_x$  dans l'air, et les rejets de cuivre et de zinc dans les eaux réceptrices. Les techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD comprennent des mesures concernant le stockage du silicium élémentaire, la méthode «pinch» pour optimiser la consommation d'énergie, un système de dépoussiérage à sec pour le stockage, la manipulation et le broyage du silicium élémentaire, diverses techniques de récupération du chlorure de méthyle, le

traitement thermique des effluents gazeux contenant des hydrocarbures légers et des composés chlorés, le traitement des eaux résiduaires, la réutilisation ou récupération de l'eau et de l'acide chlorhydrique et la prévention des accidents.

### *Meilleures techniques disponibles*

Les meilleures techniques disponibles pour la fabrication des silicones consistent principalement à optimiser le rendement de la réaction chimique, à réduire au minimum la consommation des matières premières, à prévenir les accidents, à réduire au minimum la production de déchets, à utiliser rationnellement l'énergie et à réduire les émissions dans l'air et dans l'eau. Des exemples figurent ci-après.

Les MTD consistent à réduire au minimum les émissions de poussière diffuses dues au stockage et à la manipulation du silicium élémentaire en appliquant les mesures décrites dans le BREF. Les MTD consistent à réduire les émissions de poussières captées à la source, qui sont dues au broyage, au stockage et à la manipulation du silicium élémentaire au moyen, par exemple, de filtres à manches afin d'obtenir des niveaux d'émission compris entre 5 et 20 mg/Nm<sup>3</sup> (moyenne annuelle), et à recycler la poussière récupérée dans le processus de production.

Pour optimiser le rendement de la réaction chimique lors de la synthèse directe, les MTD consistent à utiliser comme matière première un silicium de granulométrie < 1 mm.

En ce qui concerne la prévention des accidents, les MTD consistent à réduire au minimum les risques d'inflammation lors du broyage du silicium élémentaire ainsi que les risques d'explosion lors de son broyage et de son transport, en maintenant par sécurité la concentration d'oxygène et/ou de poussière de silicium élémentaire dans l'atmosphère des appareils au-dessous de la limite inférieure d'explosivité.

Les MTD consistent à réduire la consommation d'énergie en recyclant l'énergie générée par la synthèse directe.

Pour le traitement des eaux résiduaires, les MTD consistent à réduire au minimum les rejets de cuivre et de zinc dans l'eau en prétraitant les effluents résultant de la fabrication du PDMS par précipitation/floculation en milieu alcalin, suivies d'une sédimentation et d'une filtration. Les MTD consistent également à réduire la DBO/DCO des effluents du prétraitement en appliquant une étape de traitement biologique.

### Spécialités inorganiques explosives

#### *Généralités, procédés et techniques appliqués*

Les explosifs inorganiques dont il est question dans le présent BREF sont l'azoture de plomb, le trinitrorésorcinate de plomb et le picrate de plomb qui sont importants sur les plans industriel et économique en Europe. Ces substances sont classées dans la catégorie des «explosifs primaires» dont la fonction principale est d'amorcer un «explosif secondaire» (comme dans la dynamite). Elles sont aussi employées dans les cousins gonflables de sécurité et les prétendeurs des ceintures de sécurité. Les explosifs inorganiques font l'objet d'une fabrication discontinue.

Les matières premières utilisées sont le nitrate de plomb et l'azoture de sodium pour la production d'azoture de plomb, le nitrate de plomb et la trinitrorésorcine pour l'obtention de trinitrorésorcinate, et enfin le nitrate de plomb et le picrate de sodium pour la production de picrate de plomb. Les explosifs inorganiques sont produits par une réaction de précipitation. Le produit obtenu est ensuite purifié et déshydraté.

#### *Niveaux de consommation et d'émission, et techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD*

Les principaux problèmes d'environnement associés à la fabrication des explosifs inorganiques sont les rejets de plomb, de nitrates et de sulfates dans l'eau, la DCO et les solides en suspension. Les techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD consistent à séparer le plomb des eaux résiduelles par précipitation à l'acide sulfurique ou au carbonate de sodium, à éliminer également des eaux résiduelles les traces de matières explosives contenant du plomb à l'aide d'une unité de neutralisation et à prendre des mesures de protection du sol.

#### *Meilleures techniques disponibles*

Le document présente les MTD qui ont été définies en matière de prévention des accidents, de réduction des déchets et de réduction des rejets de plomb dans l'eau. Des exemples figurent ci-après.

Afin d'éviter «l'effet domino» en cas d'explosion, les MTD consiste à séparer, sur le site de production, les locaux de stockage de ceux dans lesquels s'effectue la fabrication. Les MTD consistent aussi à réduire le risque d'explosions d'origine électrique en entreposant les explosifs inorganiques dans des locaux équipés d'une protection électrique et de systèmes de sécurité.

En ce qui concerne les eaux résiduelles, les MTD consistent à collecter et à traiter les eaux usées, à éliminer les traces d'impuretés explosives des eaux résiduelles et à réduire la teneur en impuretés organiques des eaux résiduelles à l'aide de charbon actif. Les MTD consistent également à recycler les eaux résiduelles par réinjection dans le processus de production, lorsque l'échelle de la production et

le ratio coûts de la consommation d'énergie/coûts de la consommation d'eau le justifient. Enfin, les MTD consistent à acheminer les eaux résiduaires vers une station d'épuration en vue de leur traitement; si la station d'épuration centrale n'est pas équipée d'une unité de dénitrification (et de nitrification si nécessaire) les MTD consistent à traiter ensuite les eaux résiduaires dans une station d'épuration biologique (sur place ou en dehors du site, par exemple une station d'épuration municipale) possédant une unité de dénitrification (et de nitrification si nécessaire).

## Cyanures

### *Généralités, procédés et techniques appliqués*

Le présent document concerne le cyanure de sodium (NaCN) et le cyanure de potassium (KCN) qui sont solubles dans l'eau. Les autres cyanures ne sont pas traités dans le présent document en raison de leur faible volume de production. En Europe, les cyanures sont principalement utilisés dans le secteur de la synthèse chimique ainsi qu'en galvanoplastie et pour le durcissement des métaux. Il existe moins d'une douzaine de sites de production de NaCN et de KCN en Europe, composés d'installations de taille moyenne fonctionnant en mode continu.

Le présent document traite de la production de NaCN et KCN par le procédé en solution aqueuse qui comprend deux grandes étapes (neutralisation puis filtration) pour obtenir une solution de cyanures, auxquelles viennent s'ajouter d'autres étapes pour obtenir des cyanures sous forme solide (déshydratation, compactage, granulation, séparation, tamisage ou briquetage). Les matières premières sont HCN et NaOH ou KOH.

### *Niveaux de consommation et d'émission, et techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD*

La production de cyanures est surtout à l'origine d'émissions de HCN et de NH<sub>3</sub> dans l'air, ainsi que de rejets de cyanures dans les eaux réceptrices. Les techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD comprennent la destruction des cyanures contenus dans les effluents gazeux et les eaux résiduaires par le peroxyde d'hydrogène, le traitement thermique des effluents gazeux contenant des COV, le système de nettoyage en place pour l'équipement contaminé par des cyanures, l'utilisation d'emballages réutilisables pour le transport des cyanures sous forme solide, l'utilisation d'un système de commande informatisé de l'installation, l'application du code international de gestion des cyanures, des mesures concernant l'entreposage des cyanures, l'utilisation de

matières premières à faible teneur en métaux lourds, l'emploi d'un personnel hautement qualifié et la formation continue du personnel.

### *Meilleures techniques disponibles*

Le présent document présente les MTD qui ont été définies en ce qui concerne la limitation des déchets, les économies de matières premières et la réduction des émissions de NO<sub>x</sub>, de HCN, de NH<sub>3</sub> et de COV. Le présent document présente également les niveaux d'émission associés aux MTD pour ces polluants.

En ce qui concerne les rejets de cyanures dans l'eau, les MTD définies consistent à réduire le plus possible ces rejets en recourant à des techniques d'oxydation des cyanures. L'utilisation d'hypochlorite fait également partie des MTD lors que les effluents contenant des cyanures sont exempts de matières organiques et lorsqu'il ne reste plus d'hypochlorite libre dans les effluents après la réaction d'oxydation. Les niveaux d'émission associés aux MTD sont également indiqués dans le BREF.

Plusieurs MTD sont également présentées concernant la prévention de la pollution du sol. Les autres conclusions en matière de MTD concernent la consommation d'eau et d'énergie, le stockage et le conditionnement des produits, l'exploitation de l'installation et la formation du personnel.

### **Techniques nouvelles**

Certaines techniques nouvelles ont été mises en évidence au cours des travaux. Il s'agit de la décontamination des effluents gazeux et des eaux résiduaires à l'aide d'échangeurs d'ions inorganiques chimiquement modifiés et de charbon actif, de l'utilisation des déchets industriels comme combustible, de la filtration de l'air pour réduire les émissions de composés chromés volatils, de la mise au point et de l'utilisation d'électrodes en céramique perfectionnées afin d'éliminer par voie électrochimique les cyanures présents dans les eaux résiduaires.

### **Remarques finales**

L'échange d'informations sur les MTD pour la fabrication des SCI a été mené pendant environ deux ans, d'octobre 2003 à novembre 2005. L'exercice n'a pas été aisé car la collecte des données réelles de consommation et d'émission des différentes installations de production s'est heurtée à des problèmes de confidentialité. Cela n'a toutefois pas empêché la formulation de conclusions relatives aux MTD génériques, valables pour l'ensemble du secteur des SCI, ainsi que de conclusions relatives aux MTD spécifiques qui sont applicables aux familles représentatives décrites dans le présent document. Les MTD ont été déterminées par consensus et aucun avis divergent n'a été enregistré.

Dans le cadre de ses programmes de RDT, la Communauté européenne mène et subventionne une série de projets concernant les technologies propres, les nouvelles techniques de recyclage et de traitement des effluents 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 stipulation contraire, les références à « la Directive » dans le présent document concernent la Directive du Conseil 96/61/EC relative à la prévention et la réduction intégrées de la pollution (*IPPC*). De même que la Directive s'applique sans préjudice des dispositions communautaires sur la santé et la sécurité sur les lieux de travail, il en va de même pour le présent document.

Le présent document fait partie d'une série présentant les résultats d'un échange d'informations entre les Etats membres de l'UE et les industries concernées par les Meilleures Techniques Disponibles (MTD), associé à leur suivi et à leur développement. \*[Ceci est publié par la Commission européenne conformément à l'Article 16 paragraphe 2 de la Directive, et doit donc être pris en considération conformément à l'Annexe IV de la Directive au moment de la détermination des « Meilleures Techniques Disponibles »].

\* Remarque : les parenthèses seront supprimées une fois que la procédure de publication par la Commission sera achevée.

## **2. Obligations légales pertinentes de la Directive IPPC et de la définition des MTD**

Afin d'aider le lecteur à mieux comprendre le contexte légal dans lequel le présent document a été établi, certaines des dispositions les plus pertinentes de la Directive IPPC, y compris la définition du terme « Meilleures Techniques Disponibles », sont décrites dans la préface. Cette description est forcément incomplète et n'est communiquée qu'à titre d'information. Elle n'a pas de valeur juridique et n'altère ni ne porte préjudice en aucune manière aux dispositions réelles de la Directive.

L'objet de la Directive est d'obtenir une prévention et une réduction de la pollution ayant pour origine les activités énumérées à l'Annexe I, conduisant à un niveau important de protection de l'environnement dans son ensemble. La base juridique de la Directive a trait à la protection de l'environnement. Sa mise en application doit également tenir compte d'autres objectifs communautaires tels que la concurrence des industries communautaires contribuant ainsi au développement durable.

Plus particulièrement, elle fournit un système d'attribution d'autorisations à certaines catégories d'installations industrielles nécessitant qu'à la fois des opérateurs et des régulateurs aient un regard intégré et d'ensemble sur les risques de pollution et de consommation de l'installation. L'objectif total d'une telle approche intégrée doit être d'améliorer la gestion et le contrôle des procédures industrielles afin d'assurer un niveau élevé de protection à l'environnement dans son ensemble. Au cœur de cette approche se trouve le principe général de l'Article 3 selon lequel les opérateurs doivent prendre toutes les mesures préventives adéquates contre la pollution, en particulier à travers l'application des Meilleures Techniques Disponibles leur permettant d'améliorer leurs performances environnementales.

Le terme « Meilleures Techniques Disponibles » est défini à l'Article 2 paragraphe 11 de la Directive comme étant « 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 leur impact sur l'environnement dans son ensemble. » L'Article 2 paragraphe 11 poursuit de la manière suivante pour clarifier davantage cette définition :

Les « techniques » comprennent à la fois les techniques employées et la manière dont l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et mise à l'arrêt ;

Les techniques « disponibles » sont celles 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 ;

Le terme « meilleures » signifie les techniques les plus efficaces pour atteindre un niveau général élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

En outre, l'Annexe IV de la Directive contient 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 conformément à l'Article 16 paragraphe 2.

Il est demandé aux autorités compétentes responsables de l'attribution des autorisations de tenir compte des principes généraux stipulés à l'Article 3 pour la détermination des conditions de l'attribution de l'autorisation. Ces conditions doivent comprendre les valeurs limites d'émissions, mises en application ou remplacées le cas échéant par des paramètres équivalents ou des mesures techniques. Conformément à l'Article 9 paragraphe 4 de la Directive, ces valeurs limites d'émission, les paramètres équivalents et les mesures techniques doivent, sans préjudice de la conformité aux standards de la qualité environnementale, se baser sur les Meilleures Techniques Disponibles, sans prescrire l'utilisation de quelque technique ou technologie spécifique que ce soit, mais en tenant compte des caractéristiques techniques des installations concernées, leur situation géographique et les conditions environnementales locales. En toutes circonstances, les conditions d'autorisation doivent comprendre des dispositions sur la minimisation de la pollution à longue distance ou transfrontalière et doivent assurer un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

Conformément à l'Article 11 de la Directive, les Etats membres se trouvent dans l'obligation de s'assurer que les autorités compétentes suivent ou sont informées des développements des Meilleures Techniques Disponibles.

### **3. Objectif du présent document**

L'Article 16 paragraphe 2 de la Directive requiert que la Commission organise « un 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 de publier les résultats des échanges.

L'objet de l'échange d'informations est donné dans l'annexe 25 de la Directive, qui stipule 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 l'application efficace de la présente directive. »

La Commission (DG de l'environnement) a établi un forum d'échanges d'informations (IEF) pour aider au travail dans le cadre de l'Article 16 paragraphe 2 et un certain nombre de groupes de travail techniques ont été constitués sous la tutelle de l'IEF. Tant l'IEF que les groupes de travail techniques comprennent la représentation d'États membres et de l'industrie conformément à l'Article 16 paragraphe 2.

L'objet de cette série de documents est de refléter avec précision les échanges d'informations qui ont eu lieu conformément à l'Article 16 paragraphe 2 et de fournir des informations de référence pour que l'autorité délivrant les autorisations les prenne en considération au moment de la détermination des conditions des autorisations. En fournissant des informations pertinentes concernant les Meilleures Techniques Disponibles, ces documents doivent agir en tant qu'outils de grande valeur pour atteindre des performances environnementales.

### **4. Sources d'information**

Le présent document représente un résumé des informations recueillies à partir d'un certain nombre de sources, y compris en particulier le savoir-faire des groupes constitués pour aider la Commission dans son travail, et vérifiées par les services de la Commission. Nous remercions d'avance pour toute contribution.

### **5. Comment comprendre et utiliser le présent document**

Les informations fournies dans le présent document sont destinées à être utilisées comme des données pour la détermination des MTD dans des cas spécifiques. Lors de la détermination des MTD et des conditions des autorisations sur la base des MTD, il est nécessaire de tenir toujours compte de l'objectif d'ensemble pour atteindre un niveau de protection élevé de l'environnement dans son ensemble.

Le reste de la présente section décrit le type d'informations fournies dans chacune des sections du présent document.

Le Chapitre 1 fournit des informations générales sur le secteur industriel des Spécialités Chimiques Inorganiques (SCI).

Le Chapitre 2 décrit les procédés et les techniques habituellement employés dans le secteur.

Le Chapitre 3 fournit des informations concernant la consommation de courant et les niveaux d'émission courants reflétant la situation dans les installations de SCI existantes à la date à laquelle le présent document est établi.

Le Chapitre 4 décrit, de manière générique, la réduction d'émission courante et d'autres techniques courantes qui sont considérées les plus pertinentes pour déterminer les MTD et les conditions d'attribution d'autorisations sur la base des MTD. Pour chaque technique, ces informations comprennent les niveaux de consommation et d'émission que l'on considère pouvoir atteindre en utilisant la technique, une certaine idée des coûts et des questions d'effets inter-milieux associées à la technique, et la mesure dans laquelle la technique est applicable à la gamme d'installations nécessitant des autorisations IPPC, par exemple les installations nouvelles, existantes, petites ou grandes. Les techniques qui sont généralement considérées comme obsolètes ne sont pas comprises.

Le Chapitre 5 présente les techniques et, dans la mesure du possible, la consommation y associée et les niveaux d'émission qui sont considérés des MTD génériques pour le secteur des SCI dans leur ensemble.

Le Chapitre 6 considère, en détail, des familles de SCI illustratives qui ont été choisies pour éclaircir l'application des MTD dans le secteur des SCI.

Le Chapitre 5 et les sections des MTD du Chapitre 6 présentent les techniques et les niveaux de consommation et d'émissions qui sont considérés compatibles avec les MTD dans un sens général. L'objet est donc de fournir des indications générales concernant les niveaux de consommation et d'émission pouvant être considérés comme un point de référence adéquat pour aider à la détermination des conditions d'attribution d'autorisations sur la base des MTD ou à l'établissement de règles générales obligatoires dans le cadre de l'Article 9 paragraphe 8. Il faut cependant souligner que le présent document ne propose pas de valeurs limites d'émissions. La détermination des conditions d'autorisations adéquates impliquera le fait de tenir compte de facteurs locaux, spécifiques aux sites, tels que les caractéristiques techniques de l'installation en question, sa situation géographique et les conditions environnementales locales. Dans le cas d'installations existantes, les possibilités économiques et techniques de les améliorer doivent être également prises en considération. Même le seul objectif d'assurer un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble impliquera souvent le fait de devoir faire des compromis entre les différents types d'impacts environnementaux, et ces compromis seront souvent influencés par des considérations locales.

Bien qu'une tentative ait été faite d'aborder certaines de ces questions, il n'est pas possible de les considérer toutes dans le présent document. Les techniques et les niveaux présentés dans le Chapitre 5 et dans les sections des MTD du Chapitre 6 ne seront donc pas nécessairement adéquats pour ces

installations. Par ailleurs, l'obligation d'assurer un niveau élevé de protection environnementale y compris la minimisation de la pollution à longue distance ou transfrontalière implique que les conditions d'autorisations ne peuvent pas reposer sur la base de considérations purement locales. Il est donc de la plus haute importance que les informations contenues dans le présent document soient totalement prises en considération par les autorités délivrant les autorisations.

Comme les Meilleures Techniques Disponibles changent à mesure que le temps passe, le présent document sera revu et mis à jour quand cela s'avérera nécessaire. Nous vous remercions de bien vouloir adresser vos commentaires et vos suggestions au European IPPC Bureau (*Bureau PRIP européen*) Institute for Prospective Technological Studies (*Institut d'études prospectives technologiques*) à l'adresse suivante :

Edificio Expo, c/Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla, Espagne

Téléphone : +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 spécialités  
chimiques inorganiques**

**RESUME**.....

**PREFACE**.....

**CHAMP D'APPLICATION**.....

**1 GENERALITES** .....

1.1 L'industrie chimique en Europe .....

1.2 Le secteur des spécialités chimiques inorganiques en Europe.....

1.2.1 Caractéristiques de la production et du marché.....

1.2.2 Profils des entreprises.....

1.2.3 Perspectives sectorielles .....

1.2.4 Concurrence .....

1.3 Principaux problèmes d'environnement dans le secteur des SCI.....

**2 PROCÉDES ET TECHNIQUES COURAMMENT APPLIQUES** .....

2.1 Caractéristiques générales d'un procédé de fabrication de SCI .....

2.2 Etapes de transformation courantes .....

2.2.1 Dissolution des matières premières.....

2.2.2 Mélange.....

2.2.3 Synthèse/réaction .....

2.2.4 Calcination .....

2.2.5 Lavage .....

2.2.6 Séchage .....

2.2.7 Opérations de fragmentation et de séparation .....

2.2.7.1 Broyage à sec .....

2.2.7.2 Broyage humide.....

2.2.7.3 Tamisage.....

2.2.8 Condensation.....

2.2.9 Distillation.....

2.2.10 Evaporation .....

2.2.11 Séparations solide-liquide et solide-gaz .....

2.2.12 Hydrolyse .....

2.2.13 Extraction .....

2.3 Stockage et manutention des matières premières et auxiliaires et des produits finis

2.4 Mesures intégrées au procédé pour la prévention et la réduction des émissions..

2.5 Systèmes de réduction des émissions .....

2.5.1 Vue d'ensemble .....

2.5.2 Techniques de traitement des effluents gazeux.....

2.5.3 Techniques de traitement des eaux résiduelles .....

2.6 Equipements de transformation et infrastructure.....

2.6.1 Réacteurs .....

2.6.2 Pompes, compresseurs et ventilateurs .....

2.6.3 Canalisations .....

2.6.4 Soupapes .....

2.6.5 Fluides d'exploitation .....

2.6.6	Systèmes de refroidissement et circuits frigorifiques.....
2.6.7	Systèmes de nettoyage .....
2.6.8	Systèmes de vide .....
2.6.9	Systèmes de stockage.....
2.6.10	Systèmes de transport et de manutention .....
2.6.11	Pratiques de surveillance .....
2.7	Approvisionnement en énergie .....
2.8	Systèmes de gestion .....
<b>3</b>	<b>NIVEAUX COURANTS DE CONSOMMATION ET D'EMISSIONS .....</b>
3.1	Emissions dans l'air.....
3.1.1	Emissions diffuses dans l'air .....
3.1.2	Emissions dans l'air de source ponctuelle .....
3.2	Emissions dans l'eau .....
3.3	Déchets .....
3.4	Emissions d'odeurs et de bruit .....
3.5	Consommation énergétique .....
3.6	Consommation d'eau.....
3.7	Facteurs influant sur les niveaux de consommation et d'émission d'eau .....
3.7.1	Définition des limites et du degré d'intégration d'une installation .....
3.7.2	Détermination des niveaux de consommation et d'émissions .....
3.7.3	Définition du terme "déchets" .....

#### **4 TECHNIQUES COURANTES A CONSIDERER POUR LA DETERMINATION DES MTD**

4.1	Structure du présent chapitre
4.2	Fourniture de matières premières et de matériaux auxiliaires ou de produits finis, stockage, manipulation et préparation
4.2.1	Recyclage ou réutilisation de conteneurs et de fûts utilisés
4.2.2	Recyclage des matériaux d'emballage « souples » utilisés
4.2.3	Stockage de gaz liquide et liquéfié
4.2.4	Transfert et manipulation de gaz liquide et liquéfié
4.2.5	Stockage de solides
4.2.6	Manipulation de solides
4.3	Synthèse/réaction/calcination
4.3.1	Substitution de matières premières
4.3.2	Amélioration de l'efficacité du réacteur
4.3.3	Amélioration des systèmes de catalyseurs
4.3.4	Optimisation des processus
4.4	Abaissement des émissions
4.4.1	Techniques de traitement des eaux résiduaires
4.4.1.1	Techniques de séparation ou de clarification
4.4.1.1.1	Décantation (y compris la coagulation et la floculation) des solides
4.4.1.1.2	Aérofloculation
4.4.1.1.3	Filtration
4.4.1.1.4	Filtration sur membrane (microfiltration ou ultrafiltration)

#### 4.4.1.2 Techniques physiques et/ou chimiques

4.4.1.2.1 Précipitation

4.4.1.2.2 Cristallisation

4.4.1.2.3 Oxydation chimique

4.4.1.2.4 Réduction chimique

4.4.1.2.5 Nanofiltration (NF)/Osmose inverse (OI)

4.4.1.2.6 Adsorption

4.4.1.2.7 Echange d'ions

4.4.1.2.8 Évaporation

4.4.1.2.9 Stripping

4.4.1.2.10 Incinération

#### 4.4.2 Techniques de traitement de gaz résiduaire

##### 4.4.2.1 Techniques de traitement de gaz résiduaire pour réduire la matière particulaire

4.4.2.1.1 Séparateurs

4.4.2.1.2 Cyclones

4.4.2.1.3 Laveur de poussière en humide

4.4.2.1.4 Précipitateur électrostatique (PES)

4.4.2.1.5 Filtres en tissu et en céramique

4.4.2.1.6 Filtre dépoussiéreur à deux étages

4.4.2.1.7 Filtre Haute Efficacité pour les Particules de l'Air (HEPA)

4.4.2.1.8 Filtre à Air de Haute Efficacité (HEAF)

4.4.2.1.9 Dégivreur

##### 4.4.2.2 Techniques de traitement des gaz résiduaire destinées à réduire les COV et les composés inorganiques

4.4.2.2.1 Séparation sur membrane

4.4.2.2.2 Condensation et condensation cryogénique

4.4.2.2.3 Adsorption

4.4.2.2.4 Lavage des gaz en humide

4.4.2.2.6 Systèmes d'oxydation à deux lits

4.4.2.2.7 Incinération des effluents gazeux contenant des Composés Organiques Volatiles (COV)

4.4.2.2.8 Oxydation catalytique

##### 4.4.2.3 Techniques de traitement des gaz résiduaire destinées à réduire les polluants gazeux dans les effluents gazeux de combustion

4.4.2.3.1 Injection de sorbant pour réduire les gaz acides et les fluorures

4.4.2.3.2 Réduction sélective de NOX (RCNS et SCR)

4.4.2.3.3 Techniques de l'abaissement du SO<sub>2</sub> en humide

#### 4.4.3 Techniques de traitement combinées des eaux résiduaire et des gaz résiduaire

4.4.3.1 Lavage et recyclage de cyanures de gaz résiduaire et d'eaux résiduaire en employant du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en tant qu'agent oxydant

#### 4.4.4 Techniques de traitement de résidus liquides (non aqueux) et solides

4.4.4.1 Epaississement et déshydratation

4.4.4.2 Stabilisation et conditionnement

4.4.4.3 Réduction thermique des boues

#### 4.5 Infrastructure

4.5.1 Systèmes du Cleaning-In-Place (CIP) (*Nettoyage Sur Place*) du matériel pollué par des composés solides dangereux

4.5.2 Utilisation d'un système de contrôle informatisé de gestion de l'usine

#### 4.6 Énergie

4.6.1 La méthodologie pinch

#### 4.7 Techniques transfrontalières

4.7.1 Protection du sol

4.7.2 Haut niveau de formation initiale et de formation continue du personnel

4.7.3 Application d'un Code d'Industrie (IC)

4.7.4 Collecte et traitement de l'eau de pluie

4.7.5 Evaluation de la sécurité

4.7.5.1 Evaluation de la sécurité physico-chimique des réactions chimiques

4.7.5.2 Prévention des réactions d'emballement

4.7.6 Outils de gestion environnementale

### **5 LES MEILLEURES TECHNIQUES GÉNÉRIQUES DISPONIBLES**

## **6 FAMILLES CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS CHIMIQUES INORGANIQUES SPÉCIALISÉS**

### 6.1 Pigments inorganiques spécialisés

#### 6.1.1 Généralités

##### 6.1.1.1 Utilisations

6.1.1.1.1 Pigments à base d'oxyde de fer

6.1.1.1.2 Les pigments colorés à base de complexes inorganiques (Complex Inorganic Coloured (CIC))

6.1.1.1.3 Pigments à base de sulfure et de sulfate de baryum précipité (blanc fixe)

##### 6.1.1.2 Toxicité

6.1.1.3 Production et consommation de pigments inorganiques spécialisés en Europe et au niveau mondial

6.1.1.4 Caractéristiques de l'industrie européenne des pigments inorganiques spécialisés

##### 6.1.1.5 Données économiques

#### 6.1.2 Procédés et techniques appliqués

##### 6.1.2.1 Synthèse des pigments

6.1.2.1.1 Procédé par voie humide

6.1.2.1.2 Procédé de calcination par voie sèche

6.1.2.1.3 Impact de la synthèse des pigments sur l'environnement

##### 6.1.2.2 Traitement des pigments

6.1.2.3 Mesures pour la réduction des émissions

6.1.2.3.1 Principe de traitement des gaz résiduels

6.1.2.3.1.1 Poussière (y compris les métaux lourds contenant de la poussière)

6.1.2.3.1.2 Dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>)

6.1.2.3.2 Principe de traitement des eaux usées

6.1.2.4 Pigments à base d'oxyde de fer

- 6.1.2.4.1 Procédés de précipitation et de Penniman-Zoph
  - 6.1.2.4.1.1 Traitement des gaz résiduaux
  - 6.1.2.4.1.2 Traitement des eaux usées
  - 6.1.2.4.2 Procédé de Laux
- 6.1.2.5 Pigments à base d'oxyde de chrome (III)
  - 6.1.2.5.1 Traitement des gaz résiduaux
  - 6.1.2.5.2 Traitement des eaux usées
  - 6.1.2.5.3 Déchets
- 6.1.2.6 Pigments colorés à base de complexes inorganiques (CIC)
  - 6.1.2.6.1 Traitement des gaz résiduaux
  - 6.1.2.6.2 Traitement des eaux usées
- 6.1.2.7 Pigments à base de sulfure de zinc, de sulfate de baryum et de lithopone
  - 6.1.2.7.1 Pigments à base de sulfure de zinc et de lithopone
    - 6.1.2.7.1.1 Traitement des gaz résiduaux
    - 6.1.2.7.1.2 Sous-produits solides
  - 6.1.2.7.2 Pigments à base de sulfate de baryum précipité
    - 6.1.2.7.2.1 Traitement des gaz résiduaux
    - 6.1.2.7.2.2 Résidus solides
  - 6.1.2.7.3 Traitement des eaux usées
- 6.1.3 Consommation et niveaux d'émission
  - 6.1.3.1 Matières premières, produits chimiques auxiliaires, consommation d'énergie et d'eau
    - 6.1.3.1.1 Consommation d'énergie
    - 6.1.3.1.2 Emissions dans l'air
      - 6.1.3.1.2.1 Pigments à base d'oxyde de fer
    - 6.1.3.1.3 Consommation et émission d'eau
      - 6.1.3.1.3.1 Pigments à base d'oxyde de fer
      - 6.1.3.1.3.2 Pigments à base d'oxyde du chrome (III)
      - 6.1.3.1.3.3 Pigments CIC
      - 6.1.3.1.3.4 Pigments au sulfure de zinc, au sulfate de baryum et lithopones
    - 6.1.3.1.4 Sous-produits et déchets
      - 6.1.3.1.4.1 Pigments à base d'oxyde de fer
      - 6.1.3.1.4.2 Pigments à base d'oxyde du chrome (III)
      - 6.1.3.1.4.3 Pigments CIC
    - 6.1.3.1.5 Bruit
    - 6.1.3.1.6 Odeur
- 6.1.4 Techniques à considérer pour la détermination de la MTD
  - 6.1.4.1 Utilisation de matières premières non cancérogènes
  - 6.1.4.2 Procédé de Penniman-Zoph pour la fabrication de pigments à base d'oxyde de fer jaune
  - 6.1.4.3 Réduction des fluorures et du bore par lavage à la chaux
  - 6.1.4.4 Utilisation de l'eau distillée issue du système d'évaporation/de concentration pour laver les pigments
  - 6.1.4.5 Élimination du chrome dans les eaux usées

- 6.1.4.6 Contrôle strict de la valeur du pH de la réaction
- 6.1.4.7 Recyclage des boues de précipitation dans la production
- 6.1.4.8 Traitement biologique des eaux usées chargées en nitrates
- 6.1.4.9 Prétraitement des eaux usées chargées en métaux lourds
- 6.1.4.10 Traitement final des eaux usées chargées en métaux lourds
- 6.1.5 Meilleures techniques disponibles
- 6.1.6 Techniques émergentes
- 6.2 Composés phosphorés
  - 6.2.1 Généralités
    - 6.2.1.1 Utilisations
    - 6.2.1.2 Toxicité
    - 6.2.1.3 Risques d'explosion et d'incendie
    - 6.2.1.4 Production de composés phosphorés en Europe et dans le monde
    - 6.2.1.5 Caractéristiques de l'industrie européenne des composés phosphorés
    - 6.2.1.6 Données économiques
  - 6.2.2 Techniques et procédés appliqués
    - 6.2.2.1 Chimie des procédés
    - 6.2.2.2 Procédés de production
      - 6.2.2.2.1 Production de  $\text{PCl}_3$ 
        - 6.2.2.2.1.1 Production de  $\text{PCl}_3$  par le procédé de réaction gaz-liquide
        - 6.2.2.2.1.2 Production de  $\text{PCl}_3$  par le procédé de réaction en phase gazeuse
      - 6.2.2.2.2 Production de  $\text{POCl}_3$
      - 6.2.2.2.3 Production de  $\text{PCl}_5$
    - 6.2.2.3 Stockage et manipulation des matières premières
    - 6.2.2.4 Stockage et manipulation des produits finis
    - 6.2.2.5 Matériaux utilisés pour les équipements de production
  - 6.2.3 Consommation et niveaux d'émission
    - 6.2.3.1 Consommation d'énergie
    - 6.2.3.2 Consommation d'eau
    - 6.2.3.3 Emissions dans l'air
    - 6.2.3.4 Emissions dans l'eau
    - 6.2.3.5 Déchets
  - 6.2.4 Techniques à considérer pour déterminer la MTD
    - 6.2.4.1 Utilisation de vapeur d'eau chaude pour fondre le phosphore élémentaire et le conserver sous forme liquide
    - 6.2.4.2 Utilisation d'un gaz inerte (généralement  $\text{N}_2$ ) pour recouvrir la matière première à base de phosphore élémentaire
    - 6.2.4.3 Utilisation d'eau pour recouvrir la matière première à base de phosphore élémentaire et recyclage de l'eau pour le lavage des gaz de dégagement
    - 6.2.4.4 Utilisation de matière première à base de phosphore élémentaire contenant une faible teneur en impuretés organiques et inorganiques
    - 6.2.4.5 Utilisation d'un lavage neutre pour réduire le  $\text{PCl}_3$  et les oxydes de phosphore dans les gaz résiduels
    - 6.2.4.7 Utilisation de systèmes entièrement hermétiques

- 6.2.4.8 Incinération des résidus de distillation issus de la production de  $\text{PCl}_3$
- 6.2.4.9 Mesures de stockage pour les composés phosphorés
- 6.2.5 Meilleures techniques disponibles
- 6.3 Silicones
  - 6.3.1 Généralités
    - 6.3.1.1 Utilisations
    - 6.3.1.2 Aspects toxicologiques et environnementaux pour l'utilisation des silicones
    - 6.3.1.3 Capacité de production
    - 6.3.1.4 Caractéristiques de l'industrie européenne des silicones
    - 6.3.1.5 Données économiques
  - 6.3.2 Procédés et techniques appliqués
    - 6.3.2.1 Produits chimiques et services auxiliaires
    - 6.3.2.2 Stockage et manipulation des matières premières et des produits chimiques auxiliaires
    - 6.3.2.3 Synthèse de chlorure de méthyle
    - 6.3.2.4 Broyage du silicium
    - 6.3.2.5 Synthèse directe
    - 6.3.2.6 Distillation
    - 6.3.2.7 Hydrolyse/condensation ou méthanolyse
    - 6.3.2.8 Synthèse de polymères
      - 6.3.2.8.1 Polymérisation à l'équilibre
      - 6.3.2.8.2 Polycondensation
  - 6.3.3 Consommation et niveaux d'émission
    - 6.3.3.1 Consommation de matières premières, de produits chimiques auxiliaires, d'énergie et d'eau
      - 6.3.3.1.1 Consommation de matières premières et de produits chimiques auxiliaires
      - 6.3.3.1.2 Consommation d'énergie
      - 6.3.3.1.3 Consommation d'eau
    - 6.3.3.2 Émissions dans l'air
    - 6.3.3.3 Émissions dans l'eau
    - 6.3.3.4 Sous-produits et déchets solides
      - 6.3.3.4.1 Sous-produits
      - 6.3.3.4.2 Déchets
    - 6.3.3.5 Bruit
  - 6.3.4 Techniques à considérer dans la détermination de la MTD
    - 6.3.4.1 Stockage du silicium élémentaire dans des silos
    - 6.3.4.2 Optimisation de la consommation de services par la méthodologie « Pinch »
    - 6.3.4.3 Système de dépoussiérage à sec pour le broyage, le stockage et la manipulation du silicium élémentaire
    - 6.3.4.4 Optimisation de la chimie pour la synthèse directe
    - 6.3.4.5 Récupération du chlorure de méthyle par condensation avec des échangeurs thermique à eau
    - 6.3.4.6 Récupération du chlorure de méthyle par condensation en utilisant des liquides cryogéniques
    - 6.3.4.7 Condensation des méthylchlorosilanes avec des condensateurs à air

- 6.3.4.8 Oxydation thermique des gaz de dégagement contenant des hydrocarbures légers et des composés organiques chlorés
- 6.3.4.9 Traitement des eaux usées issues de la production de PDMS
- 6.3.4.10 Réduction au minimum de la quantité d'eau utilisée dans le procédé de production
- 6.3.4.11 Réutilisation dans l'étape d'hydrolyse de l'eau formée dans l'étape de synthèse du chlorure de méthyle
- 6.3.4.12 Récupération de l'HCl issu de l'hydrolyse du diméthylchlorosilane
- 6.3.4.13 Sélection de la taille des particules du silicium élémentaire
- 6.3.4.14 Utilisation d'un stockage couvert du silicium élémentaire
- 6.3.4.15 Réduction au minimum de l'énergie de la source d'inflammation issue du broyage du silicium élémentaire
- 6.3.4.16 Réduction au minimum des sources d'explosion issues du broyage et du transport du silicium élémentaire
- 6.3.4.17 Refroidissement des colonnes de distillation avec de l'air
- 6.3.5 Meilleures techniques disponibles
- 6.4 Substances chimiques inorganiques spécialisées (SIC) explosives
  - 6.4.1 Généralités
    - 6.4.1.1 Utilisations
    - 6.4.1.2 Toxicité
    - 6.4.1.3 Capacité de production
    - 6.4.1.4 Caractéristiques de l'industrie européenne des explosifs SIC
    - 6.4.1.5 Données économiques
  - 6.4.2 Procédés et techniques appliqués
    - 6.4.2.1 Chimie du procédé
    - 6.4.2.2 Stockage et manipulation des matières premières et des produits chimiques auxiliaires
    - 6.4.2.3 Dissolution des matières premières
    - 6.4.2.4 Réaction
    - 6.4.2.5 Purification des explosifs SIC
    - 6.4.2.6 Séchage des explosifs SIC
    - 6.4.2.7 Manipulation et stockage des explosifs SIC
  - 6.4.3 Consommation et niveaux d'émission
    - 6.4.3.1 Consommation de matières premières et de produits chimiques auxiliaires
    - 6.4.3.2 Consommation d'énergie
    - 6.4.3.3 Consommation d'eau
    - 6.4.3.4 Émissions dans l'air
    - 6.4.3.5 Émissions dans l'eau
    - 6.4.3.6 Déchets solides
    - 6.4.3.7 Emissions d'odeur et de bruit
  - 6.4.4 Techniques à considérer dans la détermination de la MTD
    - 6.4.4.1 Élimination du plomb dans les eaux usées par précipitation avec de l'acide sulfurique ou du carbonate de sodium (technique de prétraitement)
    - 6.4.4.2 Élimination des traces de matériaux explosifs contenant du plomb issu des eaux usées en utilisant une station de neutralisation
    - 6.4.4.3 Réduction de la DCO par le traitement au charbon actif

6.4.4.4 Destruction des impuretés explosives issues des eaux usées

6.4.4.5 Protection des sols

6.4.5 Meilleures techniques disponibles

6.5 Cyanures

6.5.1 Généralités

6.5.1.1 Utilisations et marchés

6.5.1.2 Qualité des produits à base de cyanure/spécifications

6.5.1.3 Toxicité

6.5.1.4 Production de cyanures production en Europe et dans le monde

6.5.1.5 Caractéristiques de l'industrie européenne des cyanures

6.5.1.6 Données économiques

6.5.2 Procédés et techniques appliquées

6.5.2.1 Principaux types de procédés de production

6.5.2.2 Chimie du procédé

6.5.2.3 Stockage et manipulation des matières premières et produits chimiques auxiliaires

6.5.2.4 Neutralisation/cristallisation

6.5.2.5 Filtration

6.5.2.6 Séchage

6.5.2.7 Compactage

6.5.2.8 Granulation

6.5.2.9 Séparation de la poussière fine/tamissage/briquetage

6.5.2.10 Emballage et stockage des cyanures

6.5.2.11 Manipulation et stockage des cyanures

6.5.3 Consommation et niveaux d'émission

6.5.3.1 Consommation de matières premières et de produits chimiques auxiliaires

6.5.3.2 Consommation d'énergie

6.5.3.3 Consommation en eau

6.5.3.4 Émissions dans l'air

6.5.3.5 Émissions dans l'eau

6.5.3.6 Déchets solides

6.5.3.7 Emissions d'odeur et de bruit

6.5.3.8 Surveillance

6.5.4 Techniques à considérer pour la détermination de la MTD

6.5.4.1 Destruction des cyanures issus des gaz résiduaux et des eaux usées en utilisant de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) en tant qu'agent oxydant

6.5.4.2 Incinération de l'air du procédé contenant des composés organiques volatiles (COV)

6.5.4.3 Système « Cleaning-In-Place (CIP) » (nettoyage sur place) pour l'équipement contaminé par des cyanures

6.5.4.4 Élimination d'HCN et de  $NH_3$  des gaz résiduaux

6.5.4.5 Conditionnement consigné pour le transport des cyanures solides

6.5.4.6 Utilisation d'un système de contrôle automatisé pour faire fonctionner l'usine

6.5.4.7 Double confinement des usines de cyanure

6.5.4.8 Application du Code international de gestion des cyanures (CIGC)

6.5.4.9 Mesures de stockage pour les cyanures solides

- 6.5.4.10 Utilisation de NaOH et de KOH avec une faible teneur en métaux lourds
- 6.5.4.11 Niveau de connaissance élevé et formation continue du personnel
- 6.5.5 Meilleures techniques disponibles
- 6.5.6 Techniques émergentes

## **7 TECHNIQUES EMERGENTES**

- 7.1 Décontamination des gaz d'échappement et des eaux usées à l'aide d'échangeurs d'ions inorganiques chimiquement modifiés et de charbons actifs
- 7.2 Utilisation de déchets industriels, plus particulièrement les résidus pétrochimiques, pour la production d'énergie avec de faibles émissions
- 7.3 Filtration de l'air pour la réduction des composés chromés volatiles dans le secteur de la tannerie
- 7.4 Développement et application d'électrodes en céramique perfectionnées pour l'élimination électrochimique des cyanures dans les eaux usées

## **8 REMARQUES FINALES**

- 8.1 Calendrier du travail
- 8.2 Sources des informations et du développement du présent document
- 8.3 Niveau de consensus atteint
- 8.4 Recommandations pour des travaux futurs
- 8.5 Sujets suggérés pour de futurs projets de R&D

## **REFERENCES**

## **GLOSSAIRE DE TERMES ET D'ABREVIATIONS**

## **9 ANNEXES**

- 9.1 Annexe I. Questionnaire utilisé pour rassembler des informations environnementales sur les installations SIC

## Liste des figures

- Figure 2.1 : Représentation figurative d'un procédé de fabrication de SCI.....
- Figure 2.2 : Vue d'ensemble des systèmes de réduction d'émissions utilisés dans une installation type de production de SCI.....
- Figure 3.1 : Facteurs dont dépendent le type et la quantité des déchets produits dans une installation type de production de SCI.....
- Figure 4.1 : Techniques de traitement des eaux résiduaires par rapport aux contaminants
- Figure 4.2 : Sources principales de poussière et techniques de réduction employées dans le secteur des SCI
- Figure 4.3 : Retrait du HCN et du NH<sub>3</sub> des gaz résiduaires
- Figure 4.4 : Incinération de l'air du processus contenant des Composés Organiques Volatiles (COV)
- Figure 4.5 : Lavage et recyclage des cyanures des gaz résiduaires et des eaux résiduaires
- Figure 4.6 : Système de Nettoyage Sur Place (CIP) d'un matériel pollué par des composés solides dangereux
- Figure 4.7 : Procédure d'évaluation de la sécurité
- Figure 4.8 : Stratégie d'évaluation itérative pour des opérations normales
- Figure 6.1: Synthèse et traitement des pigments
- Figure 6.2: Traitement des gaz d'échappement pour réduire la poussière totale issue des gaz d'échappement d'un séchoir et d'un broyeur
- Figure 6.3 : Figure de procédé du traitement des effluents d'eau
- Figure 6.4 : Procédés par voie humide pour la production des pigments à base d'oxyde de fer et mesures pour la réduction des émissions
- Figure 6.5 : Étapes des procédés d'oxydation en milieu aqueux dans la production des pigments à base d'oxyde de fer
- Figure 6.6 : Production des pigments à base d'oxyde de fer par le procédé de Laux
- Figure 6.7: Production de pigments à base d'oxyde de chrome (III)
- Figure 6.8: Production des pigments colorés à base de complexes inorganiques (CIC)
- Figure 6.9 : Figure de procédé pour la production des pigments à base de lithopone [1, Ullmann, 2001]
- Figure 6.10: Production de trichlorure de phosphore par le procédé de réaction gaz-liquide
- Figure 6.11: Production de trichlorure de phosphore par une réaction en phase gazeuse
- Figure 6.12: Production de chlorure de phosphoryle
- Figure 6.13: Production de pentachlorure de phosphore
- Figure 6.14: Étapes de procédé pour la production de silicones
- Figure 6.15: Synthèse du chlorure de méthyle
- Figure 6.16: Exemple de l'hydrolyse du diméthylchlorosilane en oligosiloxane
- Figure 6.17: Consommation de matières premières, de produits chimiques auxiliaires, d'énergie et d'eau pour la production de silicones
- Figure 6.18: Émissions dans l'air issues de la production de silicones
- Figure 6.19: Emissions to water from the production of PDMS
- Figure 6.20: Exemple du système de filtre en tissu utilisé dans la production de silicones
- Figure 6.21: Structure chimique de quelques explosifs primaires
- Figure 6.22: Consommation de matières premières, de produits chimiques auxiliaires, d'énergie et d'eau pour la production d'explosifs SIC

Figure 6.23: Emissions dans l'eau issues de la production d'explosifs SIC

Figure 6.24: Comportement basique d'une solution de cyanure

Figure 6.25: Principales étapes pour la production de cyanure de sodium ou de potassium en utilisant un procédé de dissolution dans l'eau

Figure 6.26: Émissions dans l'air issues de la production de cyanures

Figure 6.27: Emissions dans les eaux issues de la production de cyanures

Figure 6.28: Destruction des cyanures dans les gaz résiduels et les eaux usées

Figure 6.29: Incinération de l'air du procédé contenant des composés organiques volatiles (COV)

Figure 6.30: Système « Cleaning-In-Place (CIP) » pour l'équipement contaminé par des cyanures

Figure 6.31: Élimination d'HCN et NH<sub>3</sub> des gaz résiduels

## Liste des tableaux

- Tableau 2.1 : Incidences environnementales probables des étapes de transformation couramment utilisées dans la fabrication des SCI .....
- Tableau 2.2 : Sélection des techniques de réduction des émissions d'effluents gazeux utilisées en fonction du polluant à éliminer .....
- Tableau 2.3 : Principaux polluants des eaux résiduaires et techniques de traitement correspondantes .....
- Tableau 3.1 : Principaux polluants susceptibles d'être rejetés dans l'air lors de la fabrication de certaines SCI .....
- Tableau 3.2 : Polluants susceptibles d'être transportés par les eaux résiduaires rejetées dans les eaux réceptrices lors de la fabrication de certaines SCI .....
- Table 4.1: Information breakdown for each technique described in Chapter 4
- Tableau 4.2 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de techniques de précipitation
- Tableau 4.3 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de la technique d'adsorption
- Tableau 4.4 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de la technique des séparateurs
- Tableau 4.5 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de laveurs de poussière en humide
- Tableau 4.6 : Données opérationnelles associées à l'utilisation d'un PES
- Tableau 4.7 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de filtres en tissu et en céramique
- Tableau 4.8 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de filtres dépoussiéreurs à deux étages
- Tableau 4.9 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de filtres HEPA
- Tableau 4.10 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de filtres HEAF
- Tableau 4.11 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de dévésiculeurs
- Tableau 4.12 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de la séparation sur membrane
- Tableau 4.13 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de condensation
- Tableau 4.14 : Données opérationnelles associées à l'utilisation d'adsorption
- Tableau 4.15 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de laveurs de gaz en humide
- Tableau 4.16 : Niveaux d'émissions obtenus pour le retrait du HCN et du NH<sub>3</sub> des gaz résiduaires
- Tableau 4.17 : Données opérationnelles pour le retrait du HCN et du NH<sub>3</sub> des gaz résiduaires
- Tableau 4.18 : Niveaux d'émissions obtenus après l'incinération des COV
- Tableau 4.19 : Données opérationnelles pour l'incinération des COV
- Tableau 4.20 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de l'oxydation catalytique
- Tableau 4.21 : Niveaux d'émissions obtenus après l'abaissement du SO<sub>2</sub>
- Tableau 4.22 : Niveaux d'émissions obtenus après lavage et recyclage des cyanures
- Tableau 4.23 : Données opérationnelles pour le lavage et le recyclage des cyanures
- Tableau 4.24 : Niveaux d'émission obtenus avec le CIP pour un matériel pollué par des cyanures
- Tableau 4.25 : Données opérationnelles pour le nettoyage d'un matériel pollué par des cyanures
- Tableau 4.2.6 : Exemples d'usines de SCI pour des volumes de rétention
- Tableau 4.27 : Modèle d'analyse des effets dus aux déviations des processus chimiques ou au fonctionnement de l'usine
- 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 inorganiques

Tableau 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 espagnole

Tableau 6.29: Efficacité du système de prétraitement pour l'élimination du plomb dans une installation espagnole

Tableau 6.30: Spécifications techniques de l'évaporateur

Tableau 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<sub>3</sub> dans les gaz résiduaux.

Tableau 6.44: Données de fonctionnement pour l'élimination d'HCN et de NH<sub>3</sub> issus des gaz résiduaux

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 8.1: Etapes pour le travail sur le BREF des Spécialités Chimiques Inorganiques

## PORTEE

L'industrie chimique est généralement reconnue comme un secteur industriel complexe comportant des produits manufacturés extrêmement nombreux et variés. Quelque 70 000 composés chimiques sont fabriqués dans le monde, chacun de ces produits se distinguant des autres par sa nature chimique, sa ou ses filières de fabrication et l'usage auquel il est destiné [21, Bureau européen EIPPCB].

Pour la réalisation des BREF relatifs à la chimie dans le cadre de la Directive IPPC, l'industrie chimique a été divisée en produits organiques et en produits inorganiques, ces derniers étant eux-mêmes classés en secteurs. Les quatre documents BREF couvrant la fabrication des produits chimiques inorganiques sont énumérés ci-dessous, l'un d'eux concernant les spécialités chimiques inorganiques (SCI) :

- l'industrie du chlore et de la soude (CS)
- les produits chimiques inorganiques en grands volumes - ammoniac, acides et engrais (PCIGV-AAE)
- les produits chimiques inorganiques en grands volumes - solides et autres (PCIGV-S)
- **les spécialités chimiques inorganiques (SCI).**

Parallèlement aux trois autres BREF, le présent document a pour objectif de couvrir les activités principales suivantes, qui sont décrites à l'annexe I de la Directive IPPC :

*"La production au sens des catégories d'activités de la présente rubrique désigne la production en quantité industrielle par transformation chimique des matières ou groupes de matières visés aux points..."*

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

- a) gaz, tels que ammoniac, chlore ou le chlorure d'hydrogène, fluor ou fluorure d'hydrogène, oxydes de carbone, composés sulfuriques, oxydes d'azote, hydrogène, dioxyde de soufre, dichlorure de carbonyle;*
- b) acides, tels que acide chromique, acide fluorhydrique, acide phosphorique, acide nitrique, acide chlorhydrique, acide sulfurique, acides sulfurés;*
- c) bases, telles que hydroxyde d'ammonium, hydroxyde de potassium, hydroxyde de sodium;*
- d) sels, tels que chlorure d'ammonium, chlorate de potassium, carbonate de potassium, carbonate de sodium, perborate, nitrate d'argent;*
- e) non-métaux, oxydes métalliques ou autres composés inorganiques, tels que carbure de calcium, silicium, carbure de silicium.*

*4.3. Installations chimiques destinées à la fabrication d'engrais à base de phosphore, d'azote ou de potassium (engrais simples ou composés).*

*4.4. Installations chimiques destinées à la fabrication de produits de base phytosanitaires et de biocides.*

*4.5. Installations utilisant un procédé chimique ou biologique destinées à la fabrication de produits pharmaceutiques de base.*

*4.6. Installations chimiques destinées à la fabrication d'explosifs*

## Définition de travail d'une "spécialité chimique inorganique (SCI)"

Le terme "produit chimique inorganique de spécialité (SCI)" n'apparaît pas dans la Directive IPPC, de même que cette dernière ne définit nulle part ce qu'on entend par "spécialité". Par ailleurs, le terme "spécialité" s'emploie couramment dans l'industrie chimique, mais pour décrire des réalités extrêmement diverses ; **il n'existe aucune définition communément admise de ce terme, presque chaque fabricant de produit chimique possédant sa propre définition.**

Cela étant, dans l'industrie chimique, le terme "spécialité" s'entend et s'utilise généralement par opposition aux produits "de base" ou aux produits "en grand volume".

En vue de définir la portée du BREF relatif aux SCI et d'éviter toute redondance d'informations avec le BREF sur les PCIGV-S (BREF ayant la plus haute probabilité de chevauchement), les critères suivants ont été pris en compte pour différencier les SCI des PCIGV (critères qui ont été proposés par le conseil européen de l'industrie chimique - Cefic) :

Critère	PCIVG	SCI
Volume de production*	Généralement élevé	Généralement faible
Investissement dans la construction d'une usine de production	très important	Moyen
Description du produit	Formule	Formule + effet, pureté, formulation
Le produit se distingue-t-il de la concurrence	Non	Oui - la vente du produit se fait souvent sur des critères de performance
Applications	Souvent très nombreuses ou faisant appel à de très grands volumes	Souvent peu nombreuses ou hautement spécialisées
Argument commercial	Le prix	Le rapport qualité/prix
Matière première utilisée	Souvent un minéral	Souvent un produit chimique destiné à être retransformé et raffiné
Objectif R&D	Améliorer l'aspect économique du procédé	Créer de nouvelles applications sur mesure
Intégration de la production	Verticale, le produit étant souvent fabriqué à la source de la matière première minérale	Le produit est souvent fabriqué sur un site LVIC dans le cadre d'une production complémentaire
qui prend la décision d'achat ?	Le service achats du client	les services technique/production du client
* l'UBA a proposé un seuil indicatif de 100 kt/an		

Chacun des produits chimiques inorganiques de spécialité traités par le présent document satisfait à plusieurs des critères ci-dessus, mais pas nécessairement à tous.

Aux fins du présent document, la définition suivante des SCI a été utilisée :

***"Aux fins du BREF relatif aux SCI, on entend par spécialité chimique inorganique (SCI) une substance inorganique fabriquée industriellement par traitement chimique, généralement en quantités relativement faibles, conformément à des spécifications (par ex. de pureté) visant à satisfaire les besoins particuliers d'un utilisateur ou d'un secteur industriel (par ex. le secteur pharmaceutique)."***

En règle générale, on considère que le secteur des SCI présente les caractéristiques suivantes :

- des entreprises de toute taille fabriquent des SCI
- les SCI sont produites dans de petites et moyennes installations
- les SCI sont produites dans des installations indépendantes ou dans des installations qui font partie d'un complexe industriel (généralement chimique) plus vaste
- une installation SCI peut être dédiée à la production d'une seule SCI ou de plusieurs SCI
- des opérations continues aussi bien que discontinues sont utilisées pour produire des SCI
- la confidentialité est une question importante pour les entreprises qui produisent des SCI
- la production de SCI nécessite souvent une purification des produits et des avancées technologiques pour satisfaire aux nouvelles exigences de la clientèle.

Compte tenu du nombre élevé et de l'immense diversité des SCI, des matières premières associées et des procédés de fabrication, il a été considéré que la meilleure approche consistait à s'attacher d'emblée à un nombre limité de familles ou de groupes de SCI, et à établir des conclusions sur les MTD pour chacune de ces familles. A partir de ces dernières, des conclusions génériques ou communes sur les MTD ont été tirées, qui pouvaient s'appliquer à la production d'une gamme plus étendue de substances non spécifiquement couvertes par les familles de SCI sélectionnées.

Pour le choix des familles de substances dont il est question dans le présent document, les critères suivants ont été adoptés :

- la famille a une importance industrielle (un volume de production relativement élevé et/ou un nombre relativement important d'usines de fabrication)
- les procédés de fabrication de la famille posent des problèmes d'environnement à propos desquels les échanges d'informations sont particulièrement précieux
- les informations relatives aux procédés de fabrication sont facilement accessibles, moyennant quoi le BREF relatif aux SCI a pu être achevé dans un délai raisonnable.

Sur la base des critères ci-dessus, les six familles suivantes ont été sélectionnées :

- les pigments inorganiques de spécialité
- les silicones
- les composés phosphorés ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ )
- les explosifs inorganiques
- les cyanures ( $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$ )
- les sels de nickel inorganiques solubles ( $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ).

## Structure du document

Compte tenu de l'étendue de la portée des SCI, le présent document contient un mélange d'informations génériques/communes et d'informations spécifiques/représentatives qui sont présentées en deux parties :

<b>Partie A</b>	<b>Partie générique/commune</b> Généralités sur le secteur des SCI. Etapes de procédé, systèmes de réduction des émissions, alimentation en énergie, équipements et infrastructure de procédé courants, généralement applicables à tous les procédés de fabrication de SCI ou communs à nombre d'entre eux. <b>Etablissement de conclusions sur les MTD génériques.</b>	<b>chapitre 1</b> <b>chapitre 2</b> <b>chapitre 3</b> <b>chapitre 4</b> <b>chapitre 5</b>
<b>Partie B</b>	<b>Partie spécifique/représentative</b> Informations spécifiques sur un petit nombre de "familles SCI représentatives" montrant l'application des MTD dans le secteur des SCI. Ces familles représentatives ont été choisies selon les critères indiqués ci-dessus. <b>Etablissement de conclusions sur les MTD propres à chaque famille.</b>  Les familles représentatives des SCI sont les suivantes : <ul style="list-style-type: none"><li>• les pigments inorganiques de spécialité</li><li>• les composés phosphorés</li><li>• les silicones</li><li>• les explosifs inorganiques</li><li>• les cyanures.</li></ul> L'échange d'informations sur les sels inorganiques solubles de nickel n'a pu être mené de manière suffisante pour en tirer des conclusions sur les MTD propres à cette famille. La partie spécifiquement consacrée aux sels inorganiques solubles de nickel a donc été supprimée du présent document.	<b>chapitre 6</b>  Section 6.1 Section 6.2 Section 6.3 Section 6.4 Section 6.5

Comme on l'aura noté dans l'introduction sur les MTD présentée au chapitre 5, les MTD pour la production d'un produit chimique inorganique de spécialité relevant de l'une des familles de SCI représentatives décrites dans le présent document correspondent à l'association des éléments génériques présentés au chapitre 5 et des éléments spécifiques figurant dans la section 6.X.5 correspondante (cf. section 6.1.5 pour les pigments inorganiques de spécialité, section 6.2.5 pour les composés phosphorés, section 6.3.5 pour les silicones, section 6.4.5 pour les explosifs inorganiques et section 6.5.5 pour les cyanures). Pour ce qui est de la production d'une substance SCI ne relevant pas d'une des familles SCI

représentatives traitées dans le présent document, seuls les éléments génériques présentés au chapitre 5 sont pris en compte pour la définition des MTD.

Comme pourront le constater les utilisateurs du présent document, le passage de la partie A à la partie B du document procure un niveau de détail supplémentaire et permet d'opérer une transition de données qualitatives vers des données quantitatives. Seules les familles décrites à la partie B font l'objet d'une description détaillée des MTD et des niveaux associés de consommation/émission, bien que la partie A (dans le chapitre 5) présente les MTD génériques/communes au secteur des SCI et, dans la mesure du possible, les niveaux de consommation et d'émission associés aux MTD.

Pour l'étude des conditions d'autorisation pour une usine de production de produits chimiques relevant d'une des familles représentatives, la partie B fournit des données spécifiques sur les techniques de production, les niveaux de consommation et d'émission, les techniques intégrées aux procédés et de fin de chaîne, et les MTD. Pour les autorisations relatives à d'autres procédés SCI, ce sont les informations de la partie A qui fournissent alors une boîte à outil pouvant servir à formuler des conditions d'autorisation.

### **Liaison avec d'autres BREF**

Dans la série prévue, d'autres BREF seront éventuellement à lire en parallèle avec le présent document afin de déterminer les MTD des procédés SCI. Les BREF en question sont les "BREF horizontaux (qui traitent des questions communes à plusieurs secteurs ou sous-secteurs industriels, par exemple les émissions dues au stockage) et les BREF verticaux (qui couvrent tel ou tel secteur industriel, par exemple les grandes installations de combustion). A l'heure de la rédaction du présent document, il existe sur les sujets suivants, des BREF qui sont susceptibles de concerner le secteur des SCI :

- Systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique [8, Bureau européen IPPC, 2003]
- Emissions dues au stockage [31, Bureau européen IPPC, 2000]
- Systèmes de refroidissement industriels [36, Bureau européen IPPC, 2003]
- Surveillance des émissions [37, Bureau européen IPPC, 2003]
- Aspects économiques et effets multi-milieux [32, Bureau européen IPPC, 2004]
- Grandes installations de combustion [34, Bureau européen IPPC, 2004]
- Incinération des déchets [35 Bureau européen IPPC, 2004]
- Traitements des déchets [29, Cefic, 2004].

Le présent document vise à réduire autant que possible les chevauchements avec les BREF horizontaux existants, mais il est susceptible de couvrir des sujets horizontaux de manière plus détaillée. Les BREF horizontaux sont cités dans le présent document à des fins d'exhaustivité et de compréhension ainsi que pour attirer l'attention du lecteur sur l'existence d'informations complémentaires.

# 1. GENERALITES

## 1.1 L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN EUROPE

[29, Cefic, 2004]

En 2002, la production mondiale de produits chimiques était estimée à 1 841 000 millions d'euros. Avec 527 000 millions d'euros en 2002, l'Europe des 15 est la plus grande zone de production de produits chimiques au monde, suivie des Etats-Unis et de l'Asie (à l'exclusion du Japon et de la Chine). A elles trois, ces régions représentent quasiment les trois quarts de la production mondiale.

En 2002, l'Europe des 15 était le premier exportateur et importateur mondial de produits chimiques, représentant la moitié des échanges mondiaux. Les principales régions commerciales sont l'Union européenne, l'Asie et l'Amérique du Nord.

L'Allemagne est le principal producteur de produits chimiques en Europe, suivie de la France, de l'Italie et du Royaume-Uni. A eux quatre, ces pays produisent 64 % des produits chimiques de l'Europe des 15. Si l'on rajoute la Belgique, l'Espagne, les Pays-Bas et l'Irlande, ce chiffre se monte à presque 93 %.

Pendant les années 1992 à 2002, la production chimique (4,7 %) a augmenté plus rapidement que la consommation apparente (3,9 %). Le taux de croissance des exportations (11,4 %) a dépassé celui des importations (10,1 %) ; l'excédent commercial a augmenté au fil du temps.

## 1.2 LE SECTEUR DES SPECIALITES CHIMIQUES INORGANIQUES EN EUROPE

Bien qu'il n'existe aucune définition commune de l'industrie chimique entre les différents pays (par exemple, celle-ci peut ou non inclure les fibres), l'industrie chimique européenne peut être divisée en plusieurs secteurs, par exemple :

- la pétrochimie
- les produits organiques
- les plastiques et le caoutchouc synthétique
- les gaz industriels
- les engrais
- les produits pharmaceutiques
- les produits de consommation courante (notamment les parfums et produits cosmétiques, les savons et les détergents)
- **les produits chimiques de spécialité et les produits chimiques fins**

Le secteur des spécialités chimiques inorganiques (SCI), tel qu'il a été défini pour les besoins du présent document (voir la rubrique "Champ d'application" ci-dessus), fait essentiellement partie d'un secteur plus vaste qui est celui des produits chimiques de spécialité et des produits chimiques fins (il peut également empiéter sur le secteur des produits pharmaceutiques) lequel, en 2002, représentait environ 29 % des ventes totales de l'industrie chimique européenne [29, Cefic, 2004]. On estime qu'en Europe, le secteur des SCI représente entre 10 et 20 % des ventes totales du secteur chimique, et que ces ventes sont en légère augmentation.

### **1.2.1 Caractéristiques de la production et du marché**

Les spécialités chimiques inorganiques sont généralement fabriquées en quantités plus faibles (généralement de quelques tonnes à 100 kilotonnes par an) et commercialisées avec une marge de bénéfice plus importante que les produits chimiques de base ou en vrac, bien que cette situation soit très variable entre les différents type de spécialités chimiques (les grosses marges ont baissé pour les SCI établies de longue date). Les SCI sont généralement destinées au grand public et sont moins soumises à une demande cyclique.

La production des SCI en Europe est généralement fortement automatisée et commandée par ordinateur (bien que cela ne soit généralement pas le cas pour la production des explosifs et des pigments SCI).

Une substance SCI est souvent produite dans des qualités et sous des formes diverses (par exemple en poudre, en granulés, en pâte, en solution), selon les besoins des clients.

On estime que la répartition géographique des installations produisant des SCI suit globalement la répartition de l'industrie chimique européenne, l'Allemagne étant le plus gros fabricant de SCI, suivie par la France, l'Italie et le Royaume-Uni. Cette situation peut être radicalement différente en fonction de tel ou tel secteur de l'industrie des SCI. A titre d'exemple, c'est principalement en Allemagne, en Italie et en Espagne que sont fabriqués les pigments inorganiques de spécialité.

Les SCI sont vendues à des entreprises, à savoir d'autres entreprises chimiques ou des entreprises non chimiques, lesquelles alimentent un immense éventail de marchés utilisateurs, soit sur une spécification de pureté, soit sur leur aptitude à procurer tel ou tel effet. Les marchés utilisateurs types sont principalement les produits pharmaceutiques, la médecine, les céramiques, l'électronique, la photographie, les enduits, le placage, les piles, les produits de protection des récoltes, les peintures et les encres.

### **1.2.2 Profils des entreprises**

Les fabricants européens de SCI sont d'une taille variable qui va de la très petite entreprise (moins de 10 salariés) jusqu'aux très grosses multinationales (plus de 10 000 salariés), les usines de fabrication de SCI employant généralement entre 60 et 250 personnes. Les grosses entreprises se sont embarquées dans l'activité SCI au moment où les recettes des produits chimiques commençaient à baisser en raison d'une concurrence accrue, et dans le but d'augmenter leurs revenus. Les grosses entreprises chimiques possèdent généralement des filiales spécialisées dans la production de SCI.

Le secteur des SCI recouvre un vaste éventail d'entreprises : d'un côté, on trouve les petites entreprises qui ne traitent que quelques produits (voire un seul) et de l'autre côté, celles qui produisent une multitude de produits SCI.

Les installations SCI sont des installations petites à moyennes qui peuvent appartenir à un complexe industriel (généralement chimique) plus vaste, notamment pour pouvoir bénéficier des matières premières et auxiliaires fabriquées sur ce type de site, ou ce sont des installations autonomes et indépendantes. Les SCI sont produites soit de façon discontinue (notamment les explosifs inorganiques), soit selon un mode d'exploitation continue (par exemple les silicones et les sels de nickel).

Les installations de production de SCI se trouvent sur les sites d'affinage des métaux ou à proximité de ceux-ci, les métaux constituant des matières premières importantes pour la production de SCI (notamment de sels métalliques). Certains procédés de production de SCI peuvent même être totalement intégrés au site de production des métaux.

Pour les fabricants de SCI, l'important est la dimension plus faible des marchés individuels des produits chimiques de spécialité, la plus grande importance accordée au service en tant que critère d'achat, la taille maximale actuellement plus petite des entreprises, ainsi qu'une plus grande diversité des entreprises de spécialité. Ces différents facteurs sont la simple conséquence d'une plus grande variété des produits et du champ d'application des produits de spécialité par rapport aux produits chimiques de base [47, Dr Pflug, 2003].

### **1.2.3 Perspectives sectorielles**

Les producteurs de SCI s'attachent généralement à développer des marchés de niche. Cette politique comporte un degré de risque industriel probablement plus élevé, car un choc externe peut avoir des répercussions plus graves lorsque la production est concentrée pour servir un nombre limité de clients.

Aujourd'hui, les perspectives du secteur des SCI sont moroses. Les entreprises chimiques de spécialité ont contracté de fortes dettes pour financer des acquisitions réalisées au prix fort du marché. Là-dessus, pour nombre de produits de spécialité, les marges ne sont finalement pas supérieures à celles des produits de base, en raison de l'augmentation des coûts de production (notamment des coûts de recherche et développement et des coûts de laboratoire) et des coûts de service.

Toutefois, les changements récemment opérés dans leurs structures de fonctionnement, ainsi qu'un recentrage sur leurs métiers de base, devraient permettre aux entreprises d'être des concurrents forts sur le marché domestique et mondial. Selon les prévisions, les échanges commerciaux internationaux vont augmenter en termes de volume et de valeur, et l'accroissement de la richesse au plan mondial va probablement engendrer une hausse de la demande en SCI.

La pression pour s'adapter à la demande de la clientèle est particulièrement forte pour les producteurs de SCI qui sont au service d'industries qui produisent des produits à courte durée de vie, telles que le secteur de l'électronique ou celui des piles et batteries.

En Europe occidentale, il est prévu que la tendance au développement de spécialités chimiques va s'intensifier pour éviter une concurrence directe de la part des fabricants de produits chimiques dans les pays en voie de développement. Les entreprises s'attacheront de plus en plus à servir les marchés de niche ayant une plus forte valeur ajoutée, mais pour réussir, celles qui alimentent ces niches devront engager des dépenses plus importantes en matière de recherche et de développement (R&D) [46, Research and Markets, 2001].

#### 1.2.4 Concurrence

Le secteur des spécialités chimiques inorganiques est un secteur très compétitif et confidentiel par nature, les entreprises ayant développé des marchés de niche et à exploiter à fond leur avantage concurrentiel.

Il y a encore peu de temps, la force de l'Asie résidait dans son statut de producteur de produits chimiques en vrac à faible coût. Or, ces dernières années, les entreprises asiatiques (surtout chinoises et indiennes) sont devenues beaucoup plus efficaces dans la fabrication de spécialités complexes. En outre, les sociétés asiatiques se développent beaucoup plus rapidement que les sociétés européennes.

Dans le secteur des SCI, la concurrence repose généralement sur la qualité et non sur le prix (bien que ce ne soit pas le cas dans l'industrie des pigments inorganiques), de sorte qu'il y a moins de sensibilité aux variations d'appréciation des devises (par exemple, l'euro par rapport au dollar US) et que ces variations n'ont généralement qu'une incidence limitée sur les ventes à l'exportation.

Bien que les coûts de la main-d'œuvre soient un élément important pour le secteur des SCI, les actifs d'une entreprise et sa proximité par rapport à ses clients peuvent revêtir une importance plus grande encore. Si c'est le cas, les entreprises européennes ne sont peut-être pas défavorisées par rapport à leurs concurrents asiatiques.

#### 1.3 PRINCIPAUX PROBLEMES D'ENVIRONNEMENT DANS LE SECTEUR DES SCI

Le secteur des SCI (voir section 1.2) comporte un grand nombre d'installations qui présentent relativement peu de facteurs communs et qui produisent des milliers de produits chimiques différents, de sorte qu'il est envisageable que telle ou telle substance représente un dégagement potentiel vers un quelconque milieu (l'air, l'eau ou le sol).

En dépit de cette situation, on recense un certain nombre de problèmes d'environnement généraux qui sont communs à l'ensemble du secteur des SCI :

- **l'émission de particules dans l'air** (principalement des poussières et des poussières contenant des métaux lourds)
- les émissions de NO<sub>x</sub>
- **les eaux résiduelles fortement chargées en DCO, en métaux lourds et/ou en sels** (notamment en chlorures, sulfates, nitrates, carbonates, sulfures, hypochlorites)
- les déchets solides contenant des métaux lourds
- les vapeurs de substances liquides volatiles
- la consommation d'énergie
- la consommation d'eau.

En général, seules quelques-uns de ces problèmes concernent des installations individuelles de production de SCI.

Parmi la grande variété de substances susceptibles d'être produites et manipulées (et également émises) dans les installations de production des SCI, figurent des composés extrêmement nocifs, possédant des propriétés toxiques ou cancérogène (notamment cyanures, cadmium, plomb, chrome (VI), arsenic). En outre, les SCI comprennent des explosifs (voir section 6.4). Les aspects de santé et de sécurité peuvent donc revêtir une importance cruciale dans le secteur de la fabrication des SCI.

## 2 PROCÉDES ET TECHNIQUES COURAMMENT APPLIQUES

### 2.1 CARACTERISTIQUES GÉNÉRALES D'UN PROCÉDE DE FABRICATION DE SCI

Bien que les procédés de fabrication des SCI soient extrêmement variés et parfois très complexes (par exemple pour les silicones), ils consistent généralement en une combinaison d'activités (ou étapes de transformation) et d'équipements plus simples. Ces activités et ces équipements courants sont combinés et modifiés pour créer le procédé chimique permettant de fabriquer le produit de spécialité désiré. Quelques-unes de ces activités courantes ont déjà été identifiées lors de l'élaboration des BREF horizontaux (notamment ceux qui concernent les systèmes de refroidissement, le stockage en vrac, les systèmes de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels).

L'activité principale d'un procédé de fabrication de substance chimique consiste à transformer des matières premières pour obtenir le ou les produits souhaités, par le biais des réactions chimiques et des altérations physiques qui s'imposent. Cette transformation comporte généralement les cinq étapes générales décrites ci-après et illustrées de façon schématique sur la figure 2.1.

- **fourniture, stockage, manutention et préparation des matières premières et auxiliaires<sup>1</sup>** : la fourniture, le stockage et la manutention des matières premières et auxiliaires, leur préparation (par exemple le pesage et le broyage) et leur chargement dans le ou les récipients (réacteur, four) où vont se produire la ou les réactions chimiques
- **synthèses/réaction/calcination** : le cœur de chaque procédé lors duquel des matières premières sont transformées en un produit brut au moyen d'une réaction chimique, souvent à l'aide d'un catalyseur
- **séparation et purification des produits** : le produit obtenu par la réaction est séparé (parfois en plusieurs étapes) des autres composants de la réaction (notamment des matières premières n'ayant pas réagi, des sous-produits, des catalyseurs) et purifié (parfois en plusieurs étapes) jusqu'à l'obtention de la spécification requise
- **entreposage et manutention des produits** : l'entreposage, l'emballage et l'exportation des produits finis
- **réduction des émissions** : la collecte, la réutilisation, le traitement et l'élimination des gaz, liquides et solides indésirables qui contiennent des polluants n'ayant pas été traités par les mesures intégrées aux procédés.

Il convient de souligner que dans le secteur des SCI, la qualité et la pureté des matières premières sont les principaux facteurs qui influent sur les incidences environnementales des substances produites. On notera qu'il existe des opportunités pour réutiliser ou recycler dans le procédé de fabrication des SCI (ou dans d'autres procédés exécutés au sein du site industriel où est implantée l'installation SCI) les résidus générés en particulier lors des étapes de "synthèse/réaction/calcination" et de "réduction des émissions". La famille de SCI présentée au chapitre 6 du présent document (voir aussi figure 3.1) en est un exemple.

Les cinq étapes générales ci-dessus sont complétées par :

- une **infrastructure** complète qui relie entre elles les étapes du procédé (par exemple les systèmes de refroidissements, les systèmes d'aspiration, les systèmes et installations de sécurité)
- un système **énergétique** qui produit la vapeur ou l'énergie électrique utilisée par le procédé, et des installations de refroidissement (le cas échéant)
- un **système de gestion** qui assure le contrôle du procédé dans tout type de situation (fonctionnement normal, situations d'urgence). Ce dernier peut être assimilé au logiciel qui fait fonctionner l'ensemble du matériel.

---

<sup>1</sup> La préparation peut inclure la purification de la matière première.

Etant donné que le présent document ne fournit pas de description complète de tous les procédés de production de SCI, il convient de connaître les principes génériques des étapes de transformation, de l'infrastructure du site, des systèmes énergétiques et de gestion. Ces éléments fondamentaux doivent permettre d'acquérir une connaissance élémentaire de n'importe quel procédé de fabrication de SCI, de ses incidences potentielles sur l'environnement et des techniques les plus adaptées en matière notamment de prévention et de contrôle des émissions. Les sections suivantes du présent chapitre décrivent donc, de manière générale, les principales caractéristiques de ces éléments fondamentaux appliqués à la fabrication des SCI. Pour une description plus détaillée des procédés et des équipements chimiques, le lecteur pourra se reporter à un ouvrage classique tel que l'encyclopédie d'Ullmann sur la chimie industrielle [1, Ullmann, 2001].

Infrastructure	Infrastructure
Energy	Energie
Raw materials supply, storage, handling and preparation	Fourniture, stockage, manutention et préparation des matières premières
Synthesis/reaction/calcination	Synthèse/réaction/calcination
Product separation and purification	Séparation et purification des produits
Product handling and storage	Manutention et entreposage des produits
Emissions abatement	Réduction des émissions
Product	Produit
Air emissions	Emissions dans l'air
Waste water	Eaux résiduaires
Waste	Déchets
Management systems	Systèmes de gestion

**Figure 2.1 : Représentation schématique d'un procédé de fabrication de SCI**

## 2.2 ETAPES DE TRANSFORMATION COURANTES

Les procédés utilisés pour fabriquer des SCI se composent le plus souvent d'une combinaison d'un nombre limité d'étapes de transformations (tableau 2.1). Ces étapes de transformation concernent, soit le type de réaction chimique utilisé pour fabriquer une SCI, soit le transfert physique d'énergie et de matières entre les six combinaisons d'états possibles (gaz-gaz, gaz-liquide, gaz-solide, liquide-liquide, liquide-solide, solide-solide).

Le tableau 2.1 présente les incidences environnementales probables des étapes de transformation couramment utilisées dans la fabrication de SCI.

La présente section ne présente pas la totalité des étapes de transformation susceptibles d'intervenir dans la fabrication des SCI, mais seulement celles qui sont utilisées si fréquemment qu'elles sont considérées comme "courantes" dans le cadre de l'élaboration du présent document.

Etape courante de transformation	Exemple de SCI produites						Incidences environnementales probables				
	Pigments	Composés phosphorés	Silicones	Explosifs	Cyanures	Sels de nickel	Consommations		Emissions		
							Energie	Eau	Air	Eau	Déchets
Dissolution des matières premières	X			X			X	X			X
Mélange	X						X		X		
Synthèse/réaction	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Calcination	X						X		X		
Lavage	X		X	X		X		X		X	X
Séchage	X			X	X	X	X		X	X	
Broyage à sec	X						X		X		
Broyage humide	X						X	X		X	
Tamissage					X		X		X		
Condensation		X	X				X		X	X	
Distillation		X	X				X		X	X	X
Evaporation						X	X			X	
Filtration					X	X					
Hydrolyse			X					X	X	X	
Extraction						X					
Compactage					X		X		X		
Granulation					X		X		X		
Briquetage					X		X		X		

**Tableau 2.1 : Incidences environnementales probables des étapes de transformation couramment utilisées dans la fabrication des SCI**

### 2.2.1 Dissolution des matières premières

#### Description

[1, Ullmann, 2001]

En fonction du procédé de fabrication employé pour fabriquer une SCI, il peut être nécessaire de mettre en solution des matières premières solides sans les modifier chimiquement, pour séparer les parties non solubles et procéder à des transformations complémentaires (par exemple pour produire des pigments inorganiques de spécialité et des spécialités inorganiques explosives). Cela consiste à dissoudre, suspendre, disperser, émulsifier, etc., les matières solides dans un solvant (en général un liquide à température ambiante et sous pression atmosphérique - par exemple de l'eau, dans la fabrication d'explosifs inorganiques). Pour la fabrication de SCI, le solvant le plus couramment utilisé est l'eau.

Pendant la dissolution, le solvant agit sur la substance à dissoudre en augmentant son état de distribution. La dissolution s'opère à une vitesse finie, qui dépend de la surface spécifique de la substance à dissoudre, de son degré de cristallisation, de sa vitesse de diffusion dans le solvant et de la température. Une

substance est souvent considérée comme peu soluble si sa vitesse de dissolution est lente. La plupart des processus de dissolution sont endothermiques et sont donc favorisés par une augmentation de température.

### **Problèmes d'environnement**

Energie : l'opération de dissolution est susceptible d'utiliser de l'énergie sous forme de chaleur ou d'énergie cinétique.

Eau : dans la fabrication de SCI, le principal problème environnemental associé à la dissolution des matières premières est la consommation d'eau douce. Les eaux résiduelles peuvent parfois servir de substitut à l'eau douce.

Déchets : la dissolution des matières premières est susceptible de produire des déchets.

## **2.2.2 Mélange**

### **Description**

[1, Ullmann, 2001]

Les opérations de mélange se classent selon l'état d'agrégation du composant principal (gazeux, liquide, pâteux, solide/granulaire). Pour un liquide, le processus est généralement appelé "agitation" et pour une pâte, il porte généralement le nom de "pétrissage".

Un mélange grossier s'opère dans des mélangeurs à matières solides par un mouvement continu des matières contenues dans le volume à transformer. Les particules adjacentes doivent pouvoir changer de place. En fonction de l'aptitude à l'écoulement des poudres mélangées, cette opération peut être réalisée par différents mécanismes et selon différentes géométries.

Les mélangeurs, disponibles en grand nombre sur le marché, se classent en plusieurs catégories :

- mélangeurs à tambour
- mélangeurs à vis
- mélangeurs à pales
- mélangeurs pneumatiques
- mélangeurs à silo
- mélangeurs haute vitesse.

Le mélange des composants solides est une étape de transformation importante dans la fabrication des pigments inorganiques de spécialité.

### **Problèmes d'environnement**

Air : le mélange de matières fines solides (poudre) est susceptible de produire des poussières qui sont rejetées dans l'air. Pour permettre une réduction au minimum des émissions diffuses, les équipements de mélange peuvent être entièrement ou partiellement clos, ou des systèmes de capture des poussières peuvent être installés en haut de ces équipements. Pour une réduction au minimum des rejets dans l'air,

les poussières canalisées peuvent être dirigées vers un système de réduction des émissions (par exemple un filtre à manches).

Energie : dans les opérations de mélange, de l'énergie est utilisée pour faire fonctionner les équipements (par exemple les moteurs).

Bruit : le mélange nécessite l'utilisation d'équipements mécaniques qui produisent du bruit.

### **2.2.3 Synthèse/réaction**

#### **Description**

La synthèse, ou réaction, est le cœur du procédé de fabrication, car c'est là que les matières premières sont transformées en un produit brut au moyen d'une réaction chimique (par exemple une précipitation), souvent à l'aide d'un catalyseur qui permet d'augmenter le rendement de production. Cette réaction s'opère au sein d'un réacteur (voir section 2.6.1 pour la description d'un réacteur et les problèmes d'environnement associés). La fabrication d'une SCI passe systématiquement par une étape de transformation par synthèse/réaction ou par calcination.

#### **Problèmes d'environnement**

Air : les opérations de synthèse/réaction sont susceptibles d'entraîner des rejets dans l'air. Ces émissions peuvent être des composés organiques volatils ou des poussières.

Eau : les opérations de synthèse/réaction sont susceptibles de produire des eaux résiduaires.

Energie : la réaction peut nécessiter l'utilisation d'énergie pour chauffer ou refroidir le réacteur.

Ressource : il faut souvent un catalyseur pour favoriser la réaction et obtenir des rendements de production plus élevés.

Déchets : la synthèse/réaction peut produire des résidus (ex.: résidus de catalyseurs, produits n'ayant pas réagi).

Sécurité : dans une synthèse/réaction, le problème de la sécurité peut se poser, notamment si l'opération nécessite l'emploi de composés dangereux. Il peut être nécessaire de prendre des mesures spécifiques pour satisfaire notamment aux exigences de la directive Seveso II (directive 96/82/CE).

### **2.2.4 Calcination**

#### **Description**

La calcination est un processus endothermique qui nécessite de la chaleur pour décomposer des composés chimiques. La fabrication de certains pigments inorganiques de spécialité comporte une étape de transformation par calcination (voir section 6.1.2.1.2).

Le procédé de combustion consiste en une oxydation exothermique ou "combustion" des matières de départ. Le processus de grillage nécessite des températures élevées et une atmosphère de four contrôlée pour provoquer les réactions chimiques souhaitées dans la charge du four ; les réactions de grillage peuvent être endothermiques ou exothermiques. Bien qu'il existe aujourd'hui de nombreuses technologies

de fours, la pratique industrielle actuelle favorise le four rotatif et le réacteur à lit fluidisé pour ces applications.

Un four rotatif est un réacteur cylindrique incliné et tournant, dans lequel une charge se déplace en continu. Dans un réacteur à lit fluidisé destiné à la calcination, un lit de particules solides initialement stationnaire est amené à un état "fluidisé" par un flux gazeux ascendant dès que le débit volumique du fluide dépasse une certaine valeur limite.

### **Problèmes d'environnement**

Air : lors de la calcination, certains produits de décomposition peuvent être rejetés dans l'air, par exemple du CO<sub>2</sub>, des SO<sub>x</sub>, des NO<sub>x</sub>, des COV, des particules (poussières). Des poussières sont dégagées par la calcination des pigments et doivent être réduites. La calcination des pigments au lithopone libère du dioxyde de soufre qu'il faut également réduire.

Energie : la calcination nécessite une certaine consommation d'énergie.

#### **2.2.5 Lavage**

##### **Description**

Le lavage s'utilise fréquemment pour éliminer les sous-produits solubles (par exemple les sels) qui résultent, par exemple, de la fabrication des pigments inorganiques de spécialité (voir section 6.1.2.2), et il suit généralement l'étape de synthèse/réaction ou de calcination. Dans la fabrication de SCI, le lavage s'effectue généralement à l'eau (des solvants organiques sont parfois ajoutés pour réduire au minimum les impuretés organiques, comme dans le cas de la fabrication des spécialités inorganiques explosives - voir section 6.4.2.5).

### **Problèmes d'environnement**

Eau : la quantité d'eau utilisée est un problème. Les eaux résiduaires sont généralement fortement chargées en sous-produits (par exemples en sels).

#### **2.2.6 Séchage**

##### **Description**

[1, Ullmann, 2001]

Le séchage consiste à séparer les liquides volatils des matières solides par vaporisation des liquides et élimination de la vapeur. Le liquide à éliminer dans la fabrication de SCI est généralement de l'eau, mais ce peut être également un solvant tel que l'alcool ou l'acétone, ou un mélange de ces solvants.

Pour la vaporisation des liquides, il faut de la chaleur. Le produit à sécher est appelé solide humide (par exemple, cristaux de cyanure humides) ou simplement "solide". La substance porteuse de la chaleur nécessaire est appelée agent de séchage. Cette substance peut être de l'air, un gaz inerte ou de la vapeur surchauffée. La chaleur peut également être fournie par rayonnement, surfaces chaudes ou micro-ondes.

La multitude des types de séchoirs s'explique par les différents comportements du solide au séchage, les besoins de tel ou tel produit et de nombreuses considérations économiques.

Les principaux types de séchoirs utilisés dans le secteur des SCI sont les suivants :

- le séchoir à pulvérisation
- le séchoir à lit fluidisé
- le séchoir rotatif
- le séchoir à plateau statique (séchoir à chambre). La fabrication de spécialités inorganiques explosives interdisant l'utilisation de séchoirs à pulvérisation, à lit fluidisé ou rotatifs pour des raisons de sécurité, des séchoirs à plateau statique sont utilisés (voir section 6.4.2.6).

Les particules étant susceptibles de s'agglutiner les unes aux autres au cours du séchage, ce dernier peut être suivi d'une opération de broyage qui permet d'obtenir la granulométrie fine requise (par exemple dans la fabrication des pigments inorganiques de spécialité ou dans celle des sels de nickel inorganiques solubles).

Le séchage est très fréquemment utilisé dans la fabrication des SCI (par exemple les pigments inorganiques de spécialité, les spécialités inorganiques explosives, les cyanures, les sels de nickel inorganiques solubles).

### **Problèmes d'environnement**

Air : les processus de séchage sont des sources potentielles d'émissions de poussières et de COV.

Energie : la fourniture de chaleur implique une certaine consommation d'énergie (électricité ou vapeur).

Eau : le séchage peut produire des eaux résiduaires.

### **2.2.7 Opérations de fragmentation et de séparation**

La fragmentation, également appelée comminution, est définie comme étant la décomposition mécanique d'un solide en particules plus petites, sans modification de l'état d'agrégation de ces dernières. Ne sont pas pris en compte ici les processus tels que l'atomisation d'un liquide ou la séparation d'un gaz en bulles. Dans le secteur des SCI, la fragmentation a principalement pour objet de produire une distribution granulométrique spécifique ou une surface spécifique.

Un équipement de fragmentation ne peut fonctionner sans l'aide de dispositifs auxiliaires tels que :

- réservoirs
- convoyeurs
- équipements de commande d'entraînement et de convoyage
- ventilateurs
- tuyaux
- classificateurs
- dépoussiéreurs.

Les sections 2.2.7.1, 2.2.7.2, 2.2.7.3 présentent les principales opérations de fragmentation utilisées dans la fabrication de SCI et les incidences environnementales y afférentes.

### 2.2.7.1 Broyage à sec

#### Description

Le broyage à sec est une action qui consiste à réduire des matières en une poudre fine ou en petites particules dans un broyeur adapté et en l'absence de liquide, au moyen de tiges, de boulets ou de galets ou de manière autogène, par la matière même. Le broyage à sec est utilisé si le procédé suivant est un procédé par voie sèche ou si la matière ne supporte ni eau ni autres liquides. Pour la sécurité des employés, il convient d'être vigilant au risque d'explosion (explosion de poussières).

Le broyage à sec s'utilise, par exemple, dans la fabrication des pigments inorganiques de spécialité (voir section 6.1.2 et figure 2.1).

#### Problèmes d'environnement

Air : les procédés de broyage à sec sont des sources potentielles d'émissions de poussières. Des poussières (notamment celles qui contiennent des métaux lourds) se dégagent, par exemple, lors de la fabrication de pigments inorganiques de spécialité, et il convient de les éliminer (voir figure 6.2).

Energie : consommation d'électricité pour faire fonctionner les moteurs.

Bruit : le broyage à sec nécessite l'utilisation de d'équipements mécaniques qui produisent du bruit.

Sécurité : le broyage à sec peut comporter des risques d'explosion (explosion de poussières, voir section 6.3.4.16).

### 2.2.7.2 Broyage humide

#### Description

[1, Ullmann, 2001]

Le broyage par voie humide est défini comme étant la fragmentation (réduction en une poudre fine ou en petites particules de matière) de matières solides suspendues dans un fluide. Cette technique s'utilise principalement pour les raisons suivantes :

- la matière de départ est déjà sous forme de suspension
- le produit souhaité doit se présenter sous forme de suspension
- la matière de départ doit être finement broyée et a tendance à s'agglomérer
- la matière est toxique.

Le broyage humide associe la fragmentation des particules solides proprement dite à la décomposition des agglomérats et à la dispersion des particules individuelles. Dans certaines machines, l'objectif principal est la fragmentation tandis que pour d'autres ont pour fonction principale la désagglomération.

Pour le broyage humide, on utilise des appareils à fragmentation, à l'exception des concasseurs, des broyeurs à percussion et des broyeurs à jet. Ils fonctionnent principalement avec des suspensions à viscosité faible à moyenne. Toutefois, les broyeurs à cylindre et les broyeurs à cylindre à fort taux de compression ne peuvent s'utiliser que si la teneur en eau est inférieure ou égale à 20 % ; certains broyeurs

à cylindre étant toutefois conçus pour le broyage humide. Le broyeur Szego, le banc à cylindre, le broyeur à boulets et à agitateur, les broyeurs à billes et le broyeur à disque ont été spécialement conçus pour le broyage humide.

Le broyage humide s'utilise, par exemple, dans la fabrication des pigments inorganiques de spécialité (voir section 6.1.2 et figure 2.1).

### **Problèmes d'environnement**

Energie : dans les opérations de broyage humide, de l'énergie est utilisée pour faire fonctionner les équipements (par exemple les moteurs).

Eau : le liquide utilisé pour le broyage humide est généralement de l'eau. Ces opérations produisent des eaux résiduaires.

Bruit : le broyage humide nécessite l'utilisation d'équipements mécaniques qui produisent du bruit.

### **2.2.7.3 Tamisage**

#### **Description**

Cette opération consiste à faire passer des particules de matière par des ouvertures de tel ou tel calibre dans un tamis pour les réduire. Il existe différents types d'opérations de tamisage :

- le tamisage par gravité
- le tamisage mécanique
- le tamisage sous vide
- la classification pneumatique.

Le tamisage s'utilise, par exemple, dans la fabrication des cyanures (voir section 6.5.2.9).

### **Problèmes d'environnement**

Air : les procédés de tamisage sont des sources potentielles de rejets de poussières.

Energie : dans les opérations de tamisage, de l'énergie est utilisée pour faire fonctionner les équipements (par exemple les moteurs).

### **2.2.8 Condensation**

#### **Description**

Les composants issus des mélanges gazeux peuvent être séparés en liquides (ou en solides) par condensation fractionnée. Le produit souhaité peut être soit le gaz résiduel, soit le condensat. La température, la pression partielle des substances de condensation et leur pression de vapeur sont liées. Il est impossible de récupérer l'intégralité des substances de condensation et ce, quelle que soit la température, dès lors que celles-ci comportent des gaz inertes. La condensation peut servir à séparer les

produits des flux d'eaux ou de gaz résiduaux, ce qui permet souvent de réinjecter des matières de départ ou un solvant de valeur dans le procédé de fabrication. La condensation d'espèces volatiles s'emploie également pour réduire au minimum les émissions de polluants atmosphériques, mais il faut alors procéder à une condensation cryogénique pour obtenir les réductions d'émissions souhaitées.

Les procédés de condensation sont utilisés, par exemple, dans la fabrication des silicones (voir section 6.3.2.6) et des composés phosphorés (voir section 6.2.2.2, figure 6.10 et figure 6.11).

### **Problèmes d'environnement**

Air : les composants résiduels non condensés peuvent être rejetés dans l'air.

Eau : si le produit est le gaz résiduel, la condensation va produire des eaux résiduaux. De l'eau de refroidissement peut être utilisée.

Energie : les opérations de condensation sont susceptibles de nécessiter d'importantes quantités d'énergie.

Déchets : le condensat résiduel peut constituer un déchet.

## **2.2.9 Distillation**

### **Description**

La distillation est la méthode industrielle la plus fréquemment utilisée pour séparer des liquides en fonction de leurs différents points d'ébullitions. La distillation consiste en une évaporation partielle d'une phase liquide suivie d'une condensation de la vapeur. Cette opération a pour effet de séparer le mélange initial (charge) en deux fractions de composition différente, à savoir une vapeur condensée (le condensat ou distillat) qui est enrichie des composants les plus volatils et une phase liquide résiduelle (le résidu) qui elle, est dépourvue de produits volatils. La distillation se divise en sous-catégories, selon les critères suivants :

- le mode d'exploitation (continu ou discontinu)
- la pression de fonctionnement (sous vide, à la pression atmosphérique ou sous pression)
- le nombre d'étages de distillation (mono-étage ou multi-étages)
- l'introduction de gaz inertes
- l'utilisation de composés supplémentaires pour faciliter la séparation (distillation azéotrope et distillation extractive).

La distillation simple ne permet de résoudre qu'un nombre limité de problèmes de séparation, et elle ne convient pas à des matières de départ dont les composants ont des températures d'ébullition similaires. La distillation multi-étages s'utilise, par exemple, dans la fabrication des silicones (voir section 6.3.2.6).

Pour obtenir un meilleur rendement, on peut augmenter la surface de contact des phases liquide et gazeuse. Des colonnes de rectification permettent d'opérer un transfert de masse intensif, en mettant en contact de manière répétée et à contre-courant les flux gazeux et liquide aux différents étages. Ces colonnes de rectification sont du type à plateau ou à garnissage et peuvent comporter plus de 100 étages de distillation. La structure interne procure une surface de contact étendue pour le transfert de masse, laquelle se régénère en permanence. Pour augmenter le plus possible cette surface de contact pour le

transfert de masse, il convient de veiller à ce que le garnissage de la colonne soit totalement humide. Il faut de la chaleur en bas d'une colonne de distillation pour faire s'évaporer la matière de départ et en haut de la colonne, il faut de l'énergie de condensation. L'énergie de condensation se transmet souvent dans l'eau ou l'air de refroidissement, procurant ainsi l'occasion de récupérer de l'énergie.

## **Problèmes d'environnement**

Une colonne de distillation est susceptible de contribuer aux rejets de trois manières :

- en laissant des impuretés dans le produit
- par la formation de polymères dans l'alambic en cas de trop forte température
- par une condensation insuffisante.

Air : les effluents gazeux de la distillation sont susceptibles de contenir des matières volatiles sous forme de vapeur ou de brouillard/gouttelettes entraînés, bien qu'il soit possible de limiter ce phénomène en utilisant des zones de condensation plus étendues. Les substances non condensables (notamment l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone, les produits organiques à bas point d'ébullition) ne refroidissent généralement pas à leur température de condensation et sortent du condenseur. Les points de rejet de la distillation sont généralement : le condenseur, l'accumulateur, les puits chauds, les éjecteurs à vapeur, les pompes à vide et les soupapes de décharge. Le volume total des gaz émis par une opération de distillation va dépendre : de la quantité d'air qui pénètre dans la colonne (elle augmente lorsque la pression diminue et que la taille augmente) ; du volume des gaz porteurs inertes ; des gaz dissous dans la matière de départ ; du rendement/fonctionnement du condenseur et autres équipements de récupération ; et des propriétés physiques des constituants organiques.

Eau : en fonction du point d'ébullition des composants, les effluents peuvent provenir des résidus aqueux situés au fond, ou du haut, après la condensation. Les rejets vont dépendre du rendement du procédé de distillation et des étapes supplémentaires de séparation des phases (de préférence, une condensation fractionnée de l'effluent supérieur et une élimination par strippage des résidus du fond).

Déchets : s'ils sont impossibles à récupérer, les fonds d'alambic hautement concentrés sont souvent incinérés.

Energie : l'apport de chaleur nécessaire à l'évaporation de la phase liquide et l'apport de froid pour la condensation de la vapeur en haut de la colonne impliquent tous deux une consommation d'énergie qui peut être très élevée. Une distillation discontinue permet de réduire au minimum l'apport total d'énergie grâce à une sélection optimale des principes de reflux-temps dans la pratique industrielle.

### **2.2.10 Evaporation**

#### **Description**

[1, Ullmann, 2001]

Des solutions constituées d'un solvant et d'une substance solide dissoute peuvent faire l'objet d'une simple séparation thermique qui consiste à vaporiser le solvant, concentrant ainsi le solide résiduel. Ce résultat s'obtient grâce à la faible pression de vapeur de la plupart des composants solides. Cette méthode joue un rôle important dans la récupération de nombreuses matières courantes, par exemple les sels (notamment les sels de nickel inorganiques) et similaires. L'évaporation peut également servir à des fins de séparation et de récupération du solvant pur. Il est également possible d'utiliser l'évaporation pour concentrer des émulsions et des suspensions. Le terme "vaporisation" s'emploie généralement lorsque l'objectif principal consiste à récupérer le solvant et le terme "évaporation", lorsqu'il s'agit de séparer le solide ou d'augmenter sa concentration.

Lors de la conception d'une installation d'évaporation, notamment pour le choix et la conception des équipements, il convient d'étudier avec soin un certain nombre de points : en premier lieu, le

comportement fonctionnel des matières à transformer, par exemple leur tendance à former des dépôts sur les surfaces de chauffe et à les encrasser, ou le temps de séjour de produits thermiquement instables.

En raison de leur faible rendement thermique, les évaporateurs simples mono-étage sont rarement utilisés. Leur application se limite aux systèmes de faible capacité ou à ceux dans lesquels le produit nécessite des séjours de courte durée pour la solution en raison de sa sensibilité à la température.

L'évaporation multi-étages (ou évaporation en cascade) est un moyen efficace pour réduire la consommation de vapeur. Plusieurs étages d'évaporation sont reliés entre eux de telle sorte que les vapeurs de solvant produites à un étage servent de moyen de chauffage à l'étage suivant. De surcroît, seules les vapeurs produites au dernier étage ont besoin d'être condensées par un moyen de refroidissement, ce qui permet de réduire la consommation d'eau de refroidissement.

L'évaporation par recompression de vapeur est une technique de pompage thermique. Une partie du flux de vapeur de solvant sortant de la chambre de séparation de vapeur de l'évaporateur, ou la totalité de ce flux, est comprimée sous une pression plus élevée et condensée dans la boîte à vapeur de ce même évaporateur. Ce système de traitement permet fréquemment d'obtenir des rendements spécifiques de vapeur de chauffage que seuls sont capables d'atteindre des systèmes d'évaporation multi-étages dotés d'au moins trois à cinq étages.

### **Problèmes d'environnement**

Air : l'évaporation est une source potentielle de rejets dans l'air.

Eau : les opérations d'évaporation peuvent produire des eaux résiduelles si les vapeurs sont condensées.

Energie : lors des opérations d'évaporation, la consommation énergétique peut être extrêmement élevée.

### **2.2.11 Séparations solide-liquide et solide-gaz**

#### **Description**

Les séparations de type solide-liquide et solide-gaz présentent un intérêt industriel pour la finition d'un produit inorganique de spécialité et lorsqu'il s'agit de réduire au minimum les émissions de particules dans l'air. Les applications de finition d'un produit consistent à séparer les catalyseurs hétérogènes d'un flux de produit ou à séparer les produits solides, les sous-produits ou les intermédiaires.

Les techniques principales de séparation des phases solide-gaz sont les suivantes :

- les cyclones
- les filtres à manches
- les filtres en céramique
- les séparateurs électrostatiques
- les épurateurs.

Les principales techniques de séparation des phases solide-liquide sont les suivantes :

- la centrifugation
- la filtration

- la sédimentation et la clarification
- le séchage (voir section 2.2.6).

Le choix d'une technique va dépendre :

- des caractéristiques des particules et du flux porteur
- des facteurs de transformation tels que la température et la pression
- du volume du flux porteur et de la concentration des particules à traiter dans ce flux
- de la distinction entre le flux de "produit" et le flux de "déchets"
- de facteurs d'exploitation tels que la surface au sol et la hauteur de plafond
- de facteurs économiques (investissement et coûts d'exploitation).

### **Problèmes d'environnement**

Air : si le produit final n'est pas le gaz, des effluents sont rejetés dans l'air lorsque les techniques susmentionnées (par exemple des filtres à manches ou des séparateurs électrostatiques) sont utilisées pour la séparation solide-gaz.

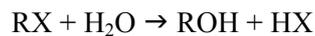
Déchets : il est souvent possible de réutiliser les matières solides qui sont collectées par les appareils de séparation, bien que cette réutilisation serve généralement à des applications de qualité inférieure.

### **2.2.12 Hydrolyse**

[1, Ullmann, 2001]

#### **Description**

L'hydrolyse des composés entraîne généralement l'introduction d'une fonction hydroxyle et s'associe le plus souvent à l'élimination d'un groupe partant X :



Dans l'eau, cette réaction est catalysée principalement par des ions  $H^+$  et  $OH^-$ .

L'hydrolyse est une étape de transformation qui s'utilise, par exemple, dans la fabrication des silicones (voir section 6.3.2.7).

### **Problèmes d'environnement**

Air : l'hydrolyse est susceptible de produire des effluents gazeux (notamment dans la fabrication des silicones, voir section 6.3.3.2).

Eau : des eaux résiduelles sont susceptibles d'être produites lors des opérations d'hydrolyse (notamment dans la fabrication des silicones, voir section 6.3.3.3). L'hydrolyse est consommatrice d'eau.

### 2.2.13 Extraction

#### Description

L'extraction est le principal procédé de séparation liquide-liquide utilisé en chimie industrielle. On l'utilise généralement lorsque d'autres méthodes de séparation ou la distillation directe s'avèrent inefficaces ou coûtent trop cher. Cette technique sert généralement à :

- séparer les composants ayant des points d'ébullition similaires
- séparer les produits à point d'ébullition élevé des solutions aqueuses
- séparer les mélanges à point d'ébullition élevé
- séparer les composés sensibles à la température
- séparer les mélanges azéotropiques (par exemple à extraire l'acide acétique d'un milieu aqueux)
- séparer les polluants pour réduire au minimum les flux d'eaux résiduelles.

Pour extraire de la solution la ou les substances souhaitées, on ajoute un solvant d'extraction qui n'est pas miscible dans la solution. Lors du contact - appelé extraction - entre le flux de départ et le solvant, la ou les substances souhaitées font l'objet d'un transfert de la solution initiale vers le solvant. En règle générale, la substance souhaitée est ensuite séparée du solvant par distillation et le solvant est recyclé. Parfois, l'action sélective du solvant est associée à une distillation (distillation extractive ou distillation azéotropique). Comme appareil d'extraction, on utilise différents types de mélangeurs-décanteurs, d'extracteurs centrifuges et de colonnes.

L'extraction s'emploie, par exemple, dans la fabrication des sels de nickel inorganiques.

#### Problèmes d'environnement

Eau : l'agent d'extraction (raffinat) est généralement recyclé et seule une faible quantité de déchets liquide est produite. Si le solvant employé est l'eau, celle-ci peut être traitée par voie biologique une fois que tous les déchets fortement concentrés ont été séparés. D'autres agents d'extraction peuvent nécessiter une incinération.

### **2.3 STOCKAGE ET MANUTENTION DES MATIERES PREMIERES ET AUXILIAIRES ET DES PRODUITS FINIS**

Le stockage des matières premières et auxiliaires, des produits finis et des déchets est susceptible de provoquer des émissions lors des opérations courantes ou en cas d'événement imprévu ou d'accident. Les substances utilisées dans le procédé de fabrication peuvent être stockées sous forme gazeuse, liquide ou solide et le stockage peut prendre plusieurs formes, telles que sachets, sacs de grande contenance, fûts, conteneurs semi-vrac ou réservoirs. Les matières solides peuvent même être stockées en vrac dans des zones de stockage où des mesures seront prises pour empêcher le rejet de poussières diffuses (notamment dans la fabrication des silicones), la concrétion de matières hygroscopiques (sulfate de fer, sulfate d'aluminium, sels de chlorure, cyanures) ou pour éviter toute réaction chimique imprévue due au dépassement de la masse critique d'une substance (notamment pour le nitrate d'ammonium, l'oxyde de fer (II), le charbon actif). Des émissions sont également possibles lors de l'acheminement des matières au départ et à destination des récipients de stockage.

En ce qui concerne les équipements de fabrication, le stockage présente des risques de surpression, de fuite et de panne d'équipement. Des études de danger et d'exploitabilité (Hazard and Operability - HAZOP) sont réalisées sur des installations de stockage et de manutention afin de fournir une évaluation structurée des défaillances et des méthodes permettant de les atténuer. Les analyses de risques fondées sur la méthodologie HAZOP sont largement utilisées dans la fabrication des spécialités inorganiques explosives. La conception détaillée d'une installation de stockage dépend de la substance concernée, de la quantité à stocker et de la proximité de récepteurs environnementaux. Les sites de production chimique intégrée de grande envergure sont susceptibles de présenter moins de risques de pollution accidentelle puisqu'ils n'ont recours ni au chargement des récipients de transfert (wagons-citernes ou camions-citernes, bateaux) ni à leur transport et à leur déchargement sur le lieu de destination. En revanche, ces sites nécessitent souvent l'acheminement des produits chimiques par pompage dans de longs réseaux de canalisations, ce qui induit des risques de pannes au niveau de canalisations isolées.

En ce qui concerne le stockage, de nombreuses techniques visant à prévenir les émissions sont communément utilisées chez les industriels et notamment dans le secteur des SCI. Plutôt que de faire l'objet de description réitérées dans les différents BREF, ces techniques sont essentiellement traitées dans deux BREF : le BREF horizontal sur les émissions dues au stockage [8, Bureau européen IPPC, 2003] et le BREF horizontal concernant les systèmes de traitement/gestion des eaux résiduaires et des effluents gazeux du secteur chimique [21, Bureau européen IPPC, 2003], documents qu'il convient de lire parallèlement au présent document.

### **2.4 MESURES INTEGREES AU PROCEDE POUR LA PREVENTION ET LA REDUCTION DES EMISSIONS**

[21, Bureau européen IPPC, 2003]

La protection environnementale avancée a de plus en plus tendance à passer des méthodes de fin de chaîne à des mesures intégrées au procédé - ou intégrées à la fabrication. Ces mesures intégrées au procédé sont sources d'améliorations environnementales importantes pour les installations nouvelles comme pour les anciennes. Elles visent à réduire - voire à éviter - la production de résidus (terme généralement admis comme englobant les effluents gazeux, les eaux résiduaires, les déchets, la chaleur, les vibrations et le bruit) grâce à une intervention à la source avant que ces derniers ne passent à l'état de

rejet (dans l'air, l'eau ou le sol). Ces "améliorations de procédé" contribuent souvent à réduire les coûts des mesures additionnelles de traitement et à accroître le rendement économique en augmentant le rendement de production et/ou en diminuant l'apport en matières premières. Les coûts d'élimination et les limites que connaissent les traitements de fin de chaîne peuvent influencer ce passage à des mesures intégrées au procédé. Mais si la prévention des émissions et par conséquent, la mise en œuvre de mesures intégrées au procédé prennent de plus en plus d'importance, les techniques de fin de chaîne resteront des facteurs essentiels de contrôle des émissions dans l'environnement, principalement lorsque le mode de production actuel ne permet pas d'utiliser des mesures intégrées au procédé.

Une protection environnementale correcte intégrée au procédé utilise toutes les techniques physiques, chimiques, biologiques et d'ingénierie possibles pour la prévention, la réduction et le recyclage des résidus. En voici quelques exemples :

- les nouveaux procédés de synthèse
- l'utilisation de matières premières et d'agents de traitement plus purs, voire différents
- l'utilisation de combustibles plus purs ou différents
- l'optimisation des étapes de transformation
- une technologie d'usine, une commande de procédé et des séquences de réaction améliorées
- des adaptations techniques au procédé
- une meilleure utilisation des catalyseurs et/ou des solvants
- le recyclage des produits auxiliaires (par ex. eau de lavage/rinçage, gaz inertes, solvants, catalyseurs)
- le recyclage immédiat des résidus au cours du procédé
- l'utilisation des résidus comme matière première pour d'autres productions (intégration du produit à l'intérieur et/ou à l'extérieur de l'installation)
- l'utilisation des résidus pour produire de l'énergie.

Il va de soi que le développement de procédés de synthèse entièrement nouveaux dans des usines SCI existantes restera exceptionnel - principalement pour des raisons économiques - et qu'il se limitera aux produits de grand intérêt économique. Dans la pratique, la protection environnementale intégrée au procédé évoluera de manière continue, en cumulant les nombreuses améliorations individuelles - même si elles sont parfois mineures - réalisées au fil du temps.

## **2.5 SYSTEMES DE REDUCTION DES EMISSIONS**

### **2.5.1 Vue d'ensemble**

[21, Bureau européen IPPC, 2003], [18, Bureau européen IPPC, 2004]

Les systèmes de réduction des émissions (systèmes de fin de chaîne) sont les systèmes qui permettent de collecter, réutiliser, traiter et éliminer les matières liquides, gazeuses et solides indésirables qui contiennent des polluants n'ayant pas été traités par des mesures intégrées au procédé (voir section 2.4).

En ce qui concerne les eaux résiduaires, les systèmes de réduction des émissions utilisés dans le secteur des SCI englobent le prétraitement ou le traitement final des flux d'eaux résiduaires isolés ainsi qu'un traitement centralisé des eaux résiduaires collectées, avant leur rejet dans une eau réceptrice. Un prétraitement des flux d'eaux résiduaires isolés peut s'avérer nécessaire pour protéger la station d'épuration des eaux résiduaires (implantée in- ou ex situ).

En ce qui concerne les effluents gazeux, les systèmes de réduction utilisés dans le secteur des SCI visent généralement à réduire :

- les particules (poussières, métaux lourds)
- les vapeurs de substances liquides volatiles
- les polluants atmosphériques gazeux.

En général, le traitement des effluents gazeux s'opère directement à la source. Il est très rare que des flux de gaz résiduaux présentant des caractéristiques différentes puissent être traités simultanément au sein d'une station d'épuration centrale. Cela s'explique principalement par le fait que les stations de traitement sont généralement conçues spécialement pour telle ou telle composition des gaz résiduaux. Une autre raison importante est qu'il convient de veiller de très près aux dégagements de substances toxiques et dangereuses et à leur incidence sur l'environnement ainsi qu'à la sécurité de l'usine. Dans le secteur des SCI, la toxicité et/ou les caractéristiques de dangerosité de nombreuses substances (par exemple les cyanures ou les composés phosphorés) font que la sécurité est souvent un enjeu crucial.

La figure 2.2 présente une vue d'ensemble des systèmes de réduction d'émissions d'une installation type de production de SCI et des circuits généralement empruntés par les flux de déchets, de gaz résiduaux et d'eaux résiduaux.

<b>Raw materials</b> (purity check)	<b>Matières premières</b> (contrôle de pureté)
<b>Synthesis/reaction/calcination</b>	<b>Synthèse/réaction/calcination</b>
<b>Separation</b>	<b>Séparation</b>
<b>Purification</b>	<b>Purification</b>
<b>Product</b>	<b>Produit</b>
<b>Waste</b>	<b>Déchets</b>
<b>Recycled back into the process</b>	<b>Recyclés dans le procédé</b>
<b>Waste treatments and/or waste incineration*</b>	<b>Traitement des déchets et/ou incinération des déchets*</b>
* Possible interface with Waste Treatments and Waste Incineration BREFs	* Liaison éventuelle avec les BREF relatifs aux traitements des déchets et à l'incinération des déchets
<b>Waste gas emission</b>	<b>Emissions d'effluents gazeux</b>
<b>Waste gas treatment</b>	<b>Traitement des effluents gazeux</b>
<b>Waste water pretreatment</b>	<b>Prétraitement des eaux résiduaux</b>
<b>Waste water treatment of total effluent</b>	<b>Traitement des eaux résiduaux pour la totalité des effluents</b>
<b>Waste water emission or further treatment in a WWTP</b>	<b>Emission d'eaux résiduaux ou traitement complémentaire dans une station d'épuration</b>
Typical site boundaries for the production of SCI	Limites normales d'un site pour la fabrication de SCI

**Figure 2.2 : Vue d'ensemble des systèmes de réduction d'émissions utilisés dans une installation type de production de SCI**

Les systèmes de réduction généralement implantés sur les lieux d'une installation de production de SCI et parfois conçus pour tel ou tel procédé sont :

- les systèmes de traitement des effluents gazeux
- les systèmes de prétraitement des eaux résiduaux.

Les systèmes de réduction qui sont généralement implantés sur les lieux d'une installation de production de SCI mais ne sont pas conçus pour tel ou tel procédé, et qui peuvent se trouver à l'extérieur du site sont :

- les stations de traitement des eaux résiduaires, qui sont parfois des stations d'épuration municipales ou des stations opérant sous le contrôle d'une municipalité

Les systèmes qui se trouvent généralement à l'extérieur du site mais qui sont parfois implantés sur les lieux de l'installation SCI sont :

- les stations d'incinération des déchets.

### 2.5.2 Techniques de traitement des effluents gazeux

Le choix d'une de telle ou telle technique de réduction des effluents gazeux ou de telle ou telle séquence de techniques va dépendre des polluants contenus dans le flux des gaz résiduaires. En cas d'arrêt prévu ou d'arrêt d'urgence, des systèmes de secours seront nécessaires.

Une sélection des techniques officiellement employées ou considérées comme vraisemblablement utilisées de façon courante dans le secteur des SCI est présentée au tableau 2.2, lequel se base sur le tableau 1.3 du BREF relatif aux systèmes communs de traitement et de gestion des eaux résiduaires et des effluents gazeux dans l'industrie chimique (TGEREG) [21, Bureau européen IPPC, 2003].

Technique	Composants gazeux ou volatils organiques					Odeur	
	Composants gazeux ou volatils inorganiques				Particules organiques	Particules inorganiques	Matières humides
	Matières sèches		Matières humides	Matières sèches			
	Matières sèches				Matières humides	Matières sèches	
	Matières sèches		Matières humides	Matières sèches			
	Matières sèches				Matières humides	Matières sèches	
<b>Traitement des poussières</b>							
Séparateur (pré)	X	X	X	X			
Cyclone (pré)	X	X	X	X			
Dépoussiéreur par voie humide (TF)	X	X	X	X	(X)	(X)	
Séparateur électrostatique (TF)	X	X	X	X			
Filtre à manches (y. c. filtre céramique) (TF)	X		X	X			
Filtre à poussières bi-étage (pol)	X		X	X			
Filtre absolu (HEPA) (pol)	X		X	X			
Filtre à air à haut rendement (pol)		X					
Filtre à brouillard (pré, pol)		X			(X)		
<b>Traitement des gaz</b>							
Condenseur					(X)	X	
Cryocondensation (pré, TF)					(X)	X	(X)
Epurateur de gaz par voie humide (eau) (TF)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X
Epurateur de gaz par voie humide (alcalin) (TF)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X
Epurateur de gaz par voie humide (oxydation alcaline) (TF)	(X)	(X)	(X)	(X)			X
Epurateur de gaz par voie humide (acide) (TF)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X
Oxydation thermique (TF)				X		X	X
Oxydation catalytique (TF)						X	X
Brûlage à la torchère* (TF)						X	X
<b>Traitement des gaz de combustion</b>							
Injection alcaline par voie sèche (TF)					X		
Injection alcaline par voie semi-sèche (TF)					X		
Injection de chaux humide (TF)					X		
Réduction non catalytique sélective (TF)					X		
Réduction catalytique sélective (TF)					X	(X)	

X : utilisation principale  
(X) : utilisation secondaire

(pré) : principalement comme système de prétraitement  
(TF) : technique de traitement utilisée comme technique de traitement final  
(pol) : principalement comme technique de polissage après la technique normale  
\* le brûlage par torchère ne doit être utilisé qu'en cas d'urgence

## **Tableau 2.2 : Sélection des techniques de réduction des émissions d'effluents gazeux utilisées en fonction du polluant à éliminer**

On notera que les techniques suivantes, recensées dans le BREF sur les TGEREG [21, Bureau européen IPPC, 2003] n'ont pas été indiquées comme ayant officiellement cours dans le secteur des SCI au cours de l'élaboration du présent document (principalement en raison du fait qu'elles visent essentiellement les polluants organiques contenus dans les effluents gazeux) :

- la filtration catalytique
- la séparation membranaire
- l'adsorption
- la biofiltration
- l'épuration biologique
- le "biotrickling" ou lavage biologique.

### **2.5.3 Techniques de traitement des eaux résiduaires**

Les effluents aqueux d'une installation de production de SCI sont généralement traités dans une station centrale d'épuration des eaux résiduaires dédiée à la fabrication de SCI, ou à plusieurs autres productions lorsque l'installation SCI est implantée au sein d'un complexe chimique.

Les différentes techniques de traitement de fin de chaîne des eaux résiduaires officiellement employées ou considérées comme vraisemblablement utilisées de façon courante dans le secteur des SCI, ainsi que leur application au contrôle des principaux polluants de ce secteur sont présentées au tableau 2.3, lequel se base sur le tableau 1.1 du BREF relatif aux TGEREG [21, Bureau européen IPPC, 2003].

Technique	MES	DBO DCO COT	DCO réfrac- taire	AOX EOX	N total	NH <sub>4</sub> -N (NH <sub>3</sub> )	PO <sub>4</sub> -P	Métaux lourds	Phénols	Huile
<b>Techniques de séparation ou de clarification</b>										
Sédimentation* <sup>1</sup>	X	(X) <sup>a</sup>						(X) <sup>j</sup>		
Flottation par aération	X	X <sup>b</sup>						(X) <sup>j</sup>		X
Filtration	X	(X) <sup>a</sup>						(X) <sup>j</sup>		
Microfiltration (MF) / Ultrafiltration (UF)	(X) <sup>c</sup>	(X) <sup>a</sup>								
<b>Techniques de traitement physico-chimiques</b>										
Précipitation*							X	X		
Cristallisation							X	X		
Oxydation chimique	X	X	X							
Réduction chimique								X		
Nanofiltration (NF) / Osmose inverse (RO)	X	X	X					X		
Adsorption		X	X	X				X		
Echange d'ions		(X) <sup>d</sup>						X		
Evaporation		(X) <sup>e</sup>						X		
Strippage		(X) <sup>f</sup>		X		X				
Incinération		X	X	(X) <sup>g</sup>		X			X	X
<b>Techniques de traitement biologiques</b>										
Digestion biologique anaérobie		X		(X) <sup>h</sup>	(X) <sup>h</sup>			X <sup>1</sup>		
Digestion biologique aérobie		X		(X) <sup>h</sup>			X		X	
Nitrification / Dénitrification					X	X				
<p>X : utilisation principale  (X) : utilisation secondaire  <sup>1</sup> Y compris la coagulation/floculation  * Les techniques de précipitation et de sédimentation sont souvent associées (voir section 4.4.1)  <sup>a</sup> uniquement solide  <sup>b</sup> matières organiques non dissoutes  <sup>c</sup> en fine dispersion et en faible concentration  <sup>d</sup> espèces organiques ioniques  <sup>e</sup> matières organiques non volatiles  <sup>f</sup> matières organiques volatiles  <sup>g</sup> incinérateur spécial obligatoire  <sup>h</sup> uniquement les fractions biodégradables  <sup>j</sup> composés de métaux lourds non dissous  <sup>1</sup> associé à un sulfate précipité sous forme de sulfures</p>										

**Tableau 2.3 : Principaux polluants des eaux résiduaires et techniques de traitement correspondantes**

Il convient de noter que les techniques suivantes, recensées dans le BREF sur les TGEREG [21, Bureau européen IPPC, 2003] n'ont pas été indiquées comme ayant officiellement cours dans le secteur des SCI au cours de l'élaboration du présent document (principalement parce qu'elles visent essentiellement des polluants organiques des eaux résiduaires qui ne sont généralement pas concernés par la fabrication des SCI) :

- la séparation huile-eau
- l'oxydation à l'air humide
- l'oxydation humide supercritique (SCWO)
- l'hydrolyse chimique
- l'extraction
- la distillation/rectification.

## **2.6 EQUIPEMENTS DE TRANSFORMATION ET INFRASTRUCTURE**

Chaque site de fabrication de SCI possède une infrastructure complète qui relie entre elles les unités de fabrication (voir figure 2.1). Cette infrastructure fournit notamment l'essentiel des équipements et services (y compris les commodités et les pratiques de surveillance) qui permettent d'assurer un déroulement efficace du procédé de fabrication, en toute sécurité et sans dommage pour l'environnement. Les sections suivantes décrivent de manière succincte les équipements de transformation et l'infrastructure de support d'une installation de production de SCI ainsi que les problèmes d'environnement y afférents.

Les équipements courants de réduction de la pollution pouvant être utilisés dans des installations de production de SCI sont décrits au chapitre 4.

### **2.6.1 Réacteurs**

Le réacteur, qui sert à transformer la matière première en un produit brut, se situe généralement au cœur d'un procédé. Les types de réacteurs sont nombreux et certains modèles peuvent être très spécifiques de tel ou tel procédé mais globalement, les réacteurs se classent en fonction des critères suivants :

- le mode d'exploitation (continu ou discontinu) : les procédés SCI utilisent aussi bien des modes de exploitation continus (notamment pour les composés phosphorés ou les silicones) que des opérations discontinues (par exemple pour les explosifs inorganiques)
- la phase de réaction : la fabrication de SCI peut se dérouler dans des réacteurs, sous forme de réactions catalysées de manière hétérogène dans lesquelles des réactifs gazeux entrent en contact avec un catalyseur solide pour former des produits gazeux. L'avantage est qu'on évite ainsi de mélanger le produit avec un catalyseur ou un solvant, l'inconvénient étant que la charge est souvent utilisée à haute dilution et que les transformations obtenues sont faibles. Les réactions gaz-liquide occupent également une place importante et peuvent avoir lieu dans divers réacteurs, par exemple des cuves à agitation continue, des réacteurs à écoulement piston ou des réacteurs à colonnes à bulles
- la structure géométrique du réacteur : schéma d'écoulement et mode de contact entre les phases. Les configurations de réacteur les plus répandues sont les suivantes :
  - tubulaire à lit fixe
  - multi-tubulaire à lit fixe
  - à lit fluidisé.

Les réacteurs sont tenus de résister à des conditions de corrosion et à des températures et pressions diverses et dans le secteur des SCI, ils sont donc généralement en acier, en acier au carbone garni de verre, ou faits d'un matériau revêtu (par exemple une résine, de l'émail, du PTFE). Le modèle proprement dit prend en compte les facteurs suivants :

- la structure chimique (la cinétique de la réaction va déterminer le temps de séjour permettant d'obtenir le degré nécessaire de transformation de la matière première en produit souhaité)
- le transfert de masse (la vitesse de diffusion des espèces réactives)
- le transfert de chaleur (la suppression ou l'ajout de chaleur de réaction)
- la santé et la sécurité des employés et la protection de l'environnement (prévention des émissions grâce au contrôle de la réaction).

Les réacteurs présentent également d'autres caractéristiques, à savoir :

- une cuve sous pression munie d'une enveloppe, avec des demi-bobines à l'intérieur ou à l'extérieur
- une capacité allant de quelques litres (notamment pour les explosifs inorganiques) à 60 m<sup>3</sup>
- la présence d'un ou plusieurs agitateurs
- des enveloppes souvent installées autour de la cuve pour assurer le transfert de chaleur
- l'installation de déflecteurs de paroi à l'intérieur pour empêcher une rotation excessive (tourbillon) du contenu par l'agitateur.

Dans des conditions normales de fonctionnement, un réacteur comporte cinq sources principales de production de déchets :

- une réaction principale entre les matières de départ (matières premières)
- une réaction secondaire consécutive à la réaction principale
- des impuretés contenues dans les matières premières (par exemple du benzène dans la matière première à base de cyanure d'hydrogène qui sert à fabriquer les cyanures)
- la dégradation ou la perte de catalyseur lors du nettoyage du réacteur
- l'impossibilité de recycler dans le réacteur les matières de départ n'ayant pas réagi.

Il est rare que les effluents proviennent directement des réacteurs et dans la plupart des cas, la charge de pollution principale provient de la séparation et de la purification des produits.

Les émissions atmosphériques dans l'air peuvent provenir :

- des événements directs de réaction situés sur les réacteurs à phase liquide
- des événements des récupérateurs desservant les flux des réacteurs à phase liquide (qui permettent de récupérer les matières premières, les produits et les sous-produits)
- des événements de procédé des réacteurs à phase gazeuse (après le récupérateur principal ou le récupérateur secondaire de produit)
- des gaz d'échappement des appareils de combustion servant à l'un quelconque des flux ci-dessus
- des pertes fugitives des joints d'agitateur, des joints de pompe de circulation, des soupapes de sécurité, des brides, des garnitures de tiges de soupape, etc.

Les réacteurs sont équipés d'orifices d'entrée (qui permettent d'ajouter des réactifs chimiques et des atmosphères de réaction inertes) et d'orifices de sortie (pour l'évacuation des produits, des déchets et les mises à l'air libre en cas d'urgence). Il y a également des points d'accès permettant de mesurer les conditions de réaction, de réaliser des opérations d'entretien et qui permettent à un agitateur d'assurer un

mélange en profondeur des produits de réaction. Ces points de liaison représentent des points de perte potentiels et il convient donc d'en limiter le nombre.

Il arrive souvent qu'un réacteur dispose également d'un quelconque échangeur de chaleur interne ou externe qui assure un contrôle de la température par réchauffage et/ou par refroidissement. Afin d'atténuer les fluctuations de température et de réduire au minimum les déperditions d'énergie, il est possible d'isoler le réacteur.

La vidange et le nettoyage d'un réacteur sont des sources potentielles de pertes qu'il est possible de les réduire au minimum :

- en réduisant les obstructions internes
- en installant la vidange au point le plus bas
- en concevant des orifices d'entrée dont la pente renvoie vers le réacteur.

Ces mesures seront complétées par des pratiques de fonctionnement consistant par exemple à maintenir le système chaud pour faciliter sa vidange, à utiliser le nettoyage à la vapeur et à planifier les campagnes de production (le cas échéant) de manière à réduire au minimum les changements de produits.

### **2.6.2 Pompes, compresseurs et ventilateurs**

Dans une installation de production de SCI, on utilise couramment des pompes, des compresseurs et des ventilateurs (soufflantes) pour augmenter la pression et pour induire le mouvement des liquides ou des gaz entre les différents équipements. Il existe un vaste éventail d'équipements, dont un grand nombre sont mis au point pour des applications particulières, mais il existe généralement une distinction entre les appareils de type centrifuge, rotatif et réciproque.

Les pompes nécessitent des joints (souvent un presse-étoupe) pour empêcher les pertes liquides au niveau de la jonction entre l'arbre mobile et le corps fixe, mais un faible niveau de fuite est nécessaire sur les surfaces d'étanchéité pour assurer la lubrification. Les joints mécaniques procurent un niveau de fuite plus faible que les joints presse-étoupe sur les axes rotatifs, à condition que le joint soit aligné correctement et ne soit pas exposé aux vibrations. Les joints mécaniques doubles assurent un niveau supplémentaire de prévention des fuites et reposent sur la mise en pression du fluide dans l'espace entre les deux joints. Des niveaux de protection encore plus élevés sont assurés par les pompes qui n'ont pas besoin de joints (notamment les pompes centrifuges à entraînement magnétique, les pompes centrifuges chemisées, les pompes à diaphragme et les pompes péristaltiques), bien que celles-ci puissent être moins économes en énergie.

Un compresseur présente de nombreuses caractéristiques similaires à celles d'une pompe, bien que les agencements assurant la lubrification et le refroidissement de la jonction entre les parties fixes et mobiles du joint soient plus compliqués. Les types les plus courants de joints de compresseur se classent en cinq catégories, à savoir :

- les joints à labyrinthe
- les joints à anneau restrictif
- les joints mécaniques
- les joints à film liquide
- les joints à anneau magnétique.

Le système d'étanchéité pour arbre comporte généralement un système de purge des gaz, pour lequel une réduction de la pollution peut être nécessaire.

### 2.6.3 Canalisations

Les conduits destinés à acheminer les gaz, les liquides et les matières solides font intégralement partie de tous les procédés de fabrication. La conception des canalisations étant liée à des facteurs tels que la pression et la température de fonctionnement et la corrosivité des substances, elle est entièrement fonction de chaque installation. Une canalisation bien conçue fait rarement l'objet d'une défaillance catastrophique, la plupart des pertes étant imputables à des raccords de tuyauterie. Ces derniers sont destinés, soit à raccorder des canalisations (deux tronçons de canalisation rectiligne, changement de direction d'une canalisation, changement de diamètre, raccordement de deux flux), soit à raccorder des équipements de transformation auxiliaires (pompes, compresseurs, réservoirs, soupapes). Ces raccords peuvent être réalisés par différentes méthodes, telles que brides, soudures ou filetages. Lorsque les canalisations comportent un revêtement intérieur, des considérations spéciales entrent en jeu. L'intention générale est de réduire au minimum la longueur des canalisations et de réduire au minimum le nombre de raccords. Les régimes de contrôle et d'entretien sont importants lorsqu'il s'agit de réduire au minimum les émissions fugitives des canalisations, notamment lorsque ces dernières sont installées dans des parties peu fréquentées d'une installation.

### 2.6.4 Soupapes

Des soupapes sont fréquemment utilisées dans les installations, pour contrôler ou bloquer l'écoulement de gaz et de liquides. Le choix et le modèle d'une soupape sont étroitement liés à son utilisation. Les parties internes de la soupape sont généralement commandées de l'extérieur, il faut donc une tige de commande. Pour empêcher les pertes de fluide de procédé par les soupapes, on emploie généralement un joint de presse-étoupe, comme pour une pompe, mais sous l'action de la chaleur, de la pression, des vibrations et de la corrosion, le presse-étoupe peut perdre de son intégrité et provoquer des fuites.

Pour réduire ces pertes, on peut utiliser des soufflets ou des diaphragmes qui vont isoler la commande de la soupape des fluides de procédé. Or, les soupapes à soufflets coûtent beaucoup plus cher que les robinets-vannes et leurs dimensions peuvent poser un problème pour l'implantation des canalisations. De même, l'utilisation de soupapes à diaphragme peut être limitée par les pressions, les températures et les milieux corrosifs généralement rencontrés dans une installation de production de SCI.

L'utilisation de soupapes à garniture comportant des ressorts de charge dynamique montés sur les écrous de presse-étoupe compense le relâchement normal de la garniture ou les effets du cyclage thermique et des vibrations. Une soupape à charge dynamique procure des améliorations considérables en terme d'étanchéité à long terme pour les robinets-vannes à tige montante, les robinets à tournant sphérique et les soupapes de régulation. Aux Etats-Unis, la soupape à charge dynamique est considérée comme la meilleure technologie disponible de limitation de la pollution (Maximum Achievable Control Technology - MACT), à l'égal d'une soupape à soufflets. Sur les robinets à tige montante fréquemment employés (et les plus problématiques), la charge dynamique permet une amélioration considérable des performances pour les émissions à long terme (< 500 ppm pour une période de 3 à 5 ans) [30, Bureau européen IPPC, 2003].

Une soupape qui ne fonctionne pas comme prévu peut avoir de graves conséquences sur l'environnement, en terme d'émissions fugitives ou de défaillance catastrophique. Le risque de défaillance mécanique peut être réduit au minimum grâce à un régime approprié de contrôle et d'entretien. Cela dit, une panne de soupape est plus fréquemment due à une mauvaise manipulation, d'où la nécessité d'avoir des procédures d'exploitation efficaces.

### **2.6.5 Fluides d'exploitation**

Dans les installations SCI, un certain nombre de gaz (dont des gaz inertes) servent à faciliter le fonctionnement des équipements ou à exercer certaines activités spécifiques. Ces installations possèdent éventuellement des circuits de distribution de gaz tels que l'azote, le dioxyde de carbone et l'air comprimé. Ces gaz sont généralement inertes et relativement inoffensifs en tant que tels, mais en service, ils peuvent être contaminés par des produits ou des déchets et devront donc être traités.

L'air comprimé, le dioxyde de carbone et l'azote sont d'une grande utilité pour purger des cuves et des équipements des atmosphères toxiques ou inflammables qu'ils contiennent. Les cuves sont généralement purgées à l'air avant leur ouverture, et à l'azote ou au dioxyde de carbone avant leur mise en service. La purge d'une cuve à l'air est interdite pour tout procédé susceptible de comporter des vapeurs et dans ce cas, elle sera remplacée par une purge à la vapeur ou une insufflation d'azote. Le désir qu'on éprouve, aux motifs de l'environnement, de réduire au minimum la quantité de gaz de purge doit s'équilibrer avec les exigences prioritaires de santé et de sécurité. Or, il sera éventuellement possible de réduire les volumes de purge en remettant en cause l'utilité d'ouvrir les cuves et en analysant de manière continue un paramètre indicateur (tel que l'oxygène) pour repérer le moment où la purge est terminée. On peut également limiter la contamination des purges en veillant à ce que l'installation soit entièrement vidangée avant d'introduire les flux de purge.

L'air sec comprimé sert au nettoyage, à la commande des soupapes de régulation, à la commande des robinets de marche/arrêt et au fonctionnement des instruments, mais il est de moins en moins utilisé pour actionner les commandes pneumatiques servant à commander l'usine. En outre, les installations possèdent généralement divers systèmes de réticulation en fonction des différentes qualités de l'eau (par exemple l'eau potable ou l'eau déminéralisée alimentant les chaudières).

Du fait que les gaz inertes et le dioxyde de carbone présentent dans certaines conditions des risques sanitaires sérieux pour les employés, il convient de se plier à des règles extrêmement strictes lorsqu'on utilise des gaz de ce type [33, Association européenne des gaz industriels, 1999].

### **2.6.6 Systèmes de refroidissement et circuits frigorifiques**

En règle générale, un système de refroidissement est adopté uniquement lorsque les apparitions de chaleur résiduelle ont été réduites au minimum et que toutes les opportunités viables de réutilisation de la chaleur ont été épuisées. Cette application de l'intégration de la chaleur permet de réaliser des économies substantielles d'énergie et de réduire les émissions associées. L'élimination de la chaleur dans les procédés exothermiques est d'une importance majeure pour des raisons de contrôle de procédé et de sécurité, et le refroidissement peut être nécessaire également pour créer des conditions adéquates pour certaines étapes de transformation (par exemple la liquéfaction de composés à bas point d'ébullition). La quasi-totalité des installations SCI comportent un vaste circuit de refroidissement ; l'agent de refroidissement le plus courant est l'eau, mais le refroidissement à l'air est en augmentation. Pour un refroidissement à une température inférieure à environ 20 °C, il faut généralement employer d'autres agents de refroidissement (par exemple de l'ammoniac, des hydrocarbures, du dioxyde de carbone).

Un système de refroidissement comporte généralement un quelconque échangeur de chaleur pour évacuer la chaleur du procédé, un agent de transfert de chaleur et un mécanisme permettant de dissiper cette chaleur dans l'environnement. Il existe un grand nombre de technologies de refroidissement lesquelles, du fait qu'elles sont utilisées de façon commune chez les industriels, font l'objet d'une description détaillée dans le BREF horizontal consacré aux systèmes de refroidissement industriels [31, Bureau européen

IPPC, 2000]. L'utilisation d'un système de refroidissement étant étroitement liée aux conditions spécifiques de chaque site, il convient d'évaluer chaque cas évalué individuellement, en appliquant les principes du BREF horizontal sur les systèmes de refroidissement industriel [36, Bureau européen IPPC, 2003], afin d'établir des critères de refroidissement.

Les principaux éléments à prendre en compte sont les suivants :

- les pertes potentielles de matières de transformation qui dépendent en grande partie de l'efficacité des systèmes de refroidissement utilisés pour la condensation
- la consommation de ressources (eau, air, énergie, substances chimiques)
- les rejets dans l'eau (produits chimiques et chaleur) et dans l'air
- les émissions de bruit
- les panaches
- la production de déchets
- les aspects de risque
- les pollutions liées à des événements spécifiques (démarrages/arrêts) ou à des incidents
- les effets de la conception des procédés et des équipements, et ceux des matières et de l'entretien
- l'arrêt définitif des installations.

En général, les tours de refroidissement par évaporation d'eau sont conçues pour que les panaches condensés n'atteignent pas le sol, sous peine de provoquer des nuisances (perte de lumière, visibilité réduite, routes verglacées) et des contaminations (aux biocides ou aux micro-organismes). Les circuits de refroidissement font aussi l'objet d'une surveillance destinée à détecter une éventuelle contamination des fluides de procédé à l'aide d'un paramètre indicateur approprié (par exemple la conductivité), et des alarmes de température sont installées pour avertir d'une éventuelle surchauffe.

Le refroidissement peut s'opérer directement ou indirectement. Le refroidissement direct s'opère par injection d'eau, généralement pour refroidir les phases gazeuses. Le refroidissement indirect est assuré par des échangeurs de chaleur (condenseurs), dans les cas où l'agent de refroidissement (eau, saumures) est pompé dans un cercle séparé.

La réfrigération intervient lorsque des procédés nécessitent des températures inférieures à celles pouvant être obtenues avec de l'eau de refroidissement - généralement par une centrale située à même le site. Les chlorofluorocarbures (CFC) ou les substances intermédiaires telles que les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) sont généralement exclus des nouveaux systèmes frigorifiques en raison de leur nocivité pour la couche d'ozone. La source de refroidissement est distribuée autour d'un site soit avec de l'eau froide (pour des températures descendant jusqu'à environ 10 °C), soit par des saumures (pour descendre jusqu'à -30 °C). Des mesures sont prises pour réduire au minimum les pertes de réfrigérant dans les pompes, raccords de canalisations, etc. Pour détecter les pertes fugitives, un système de détection locale peut être employé, par exemple un système de détection de fuite et de réparation (Leak Detection and Repair - LDAR).

Les aspects environnementaux des systèmes de refroidissement varient selon la configuration de refroidissement appliquée, mais l'accent est mis principalement sur l'augmentation du rendement énergétique global et sur la réduction des émissions vers le milieu aquatique. Les niveaux de consommation et d'émission sont très spécifiques de chaque site et lorsqu'il sont quantifiables, ils présentent d'importantes variations. Dans la philosophie d'une approche MTD intégrée, il convient de prendre en compte les effets inter-milieux pour évaluer chacun des aspects environnementaux et les mesures de réduction associées [21, Bureau européen IPPC, 2003].

### 2.6.7 Systèmes de nettoyage

Le nettoyage des équipements opérationnels d'une installation SCI est nécessaire car, au fil du temps, l'opération de fabrication engendre une accumulation de résidus dans les équipements. Ces résidus sont, par exemple, des matières premières n'ayant pas réagi, des catalyseurs usés ou des sous-produits. Le nettoyage permet d'assurer une qualité de produit élevée, une efficacité des procédés et la sécurité pour les employés.

Dans une installation de production de SCI, le nettoyage des équipements opérationnels s'effectue généralement à l'eau, à l'air et dans certains cas, au moyen des substances suivantes :

- hydroxyde de sodium
- acide chlorhydrique
- acétone
- solvants spéciaux
- vapeur.

Le choix de l'agent de nettoyage va dépendre des équipements à nettoyer et des substances qui doivent être éliminées par l'opération. Le nettoyage se finit à l'eau pour rincer les équipements et l'eau résiduaire est traitée.

Le nettoyage peut s'effectuer de différentes manières :

- **avec des tuyaux** : le nettoyage se fait avec de l'eau sous pression sortant d'un tuyau pour réduire la consommation d'eau, et les eaux résiduaires sont acheminées vers une station d'épuration. Si l'eau est remplacée par des solvants, ceux-ci seront collectés et récupérés dans la mesure du possible
- **avec des systèmes de nettoyage en place (Cleaning in Place - CIP)** : les systèmes de type CIP ont été mis au point pour limiter les émissions, pour améliorer le rendement du processus de nettoyage et pour protéger la santé et la sécurité des employés. Les systèmes de nettoyage en place permettent de nettoyer les équipements directement sur place, avec des diffuseurs d'eau sous pression, et de récupérer les liquides de lavage. Les systèmes CIP permettent également aux exploitants de procéder au nettoyage sans qu'il soit nécessaire de démonter les équipements, ou sans que les employés soient obligés de pénétrer à l'intérieur des cuves, ce qui limite l'exposition de ces derniers à des substances potentiellement dangereuses (voir section 6.5.4.3 et section 4.5.1).

### 2.6.8 Systèmes de vide

Dans une installation SCI, il peut y avoir des demandes de réduction de pression. Le régime de vide va dépendre de la quantité de gaz utilisée et du degré de refroidissement/condensation du système. Le vide peut être fourni de différentes manières, résumées ci-dessous :

- **par des éjecteurs à vapeur** : simples, fiables et d'utilisation courante, bien que parfois bruyants. Ils génèrent un effluent faiblement concentré, mais celui-ci peut être réduit au minimum grâce à des condenseurs de surface (pour remplacer les condenseurs directs) situés sur le jet de vapeur
- **les pompes à anneau liquide** : le vide maximal atteignable est limité par la pression de vapeur du fluide d'étanchéité. Certains polluants de la veine gazeuse sont retenus par le fluide d'étanchéité et la purge de celui-ci forme un effluent concentré qui peut être récupéré ou traité. Le fluide opérationnel peut servir à des fins d'étanchéité, ce qui permet de réduire la formation d'effluent. Ce type de pompe peut être bruyant.
- **les pompes à vide sèches** : ces pompes ne produisent aucun effluent, du fait que le joint est réalisé par les vitesses de rotation élevées de la pompe rotative et par des tolérances serrées. La présence de matières liquides ou solides condensables peut nécessiter un surplus d'opérations d'entretien ou provoquer des pannes. Les pompes à vide sèches ne doivent pas être utilisées lorsque le fluide d'exploitation est potentiellement explosif dans des conditions normales ou anormales.

La pénétration d'air par les joints est un élément essentiel de l'efficacité des systèmes de vide. Cette pénétration de l'air peut être réduite grâce à une conception soigneusement étudiée, un choix d'équipements judicieux et un entretien régulier. Des instruments peuvent être utilisés pour détecter les excédents de flux.

### 2.6.9 Systèmes de stockage

Une installation SCI utilise des systèmes de stockage pour entreposer les liquides, les gaz liquéfiés et les matières solides qui sont utilisés ou produits lors de l'exploitation de l'usine (par exemple, les matières premières et auxiliaires, les produits finis et sous-produits, les déchets).

Les systèmes suivants sont utilisés dans les installations SCI pour le stockage des liquides et des gaz liquéfiés :

- réservoirs découverts (atmosphériques)
- réservoirs à toit fixe (vertical) (atmosphériques)
- réservoirs de stockage horizontaux hors sol (atmosphériques ou sous pression)
- réservoirs de stockage horizontaux enterrés (atmosphériques ou sous pression)
- réservoirs de stockage verticaux (sous pression)
- sphères (sous pression)
- conteneurs (conteneurs en verre, fûts, conteneurs composites plastiques, conteneurs composites, conteneurs semi-vrac).

Les systèmes suivants sont utilisés dans les installations de production de SCI pour le stockage des liquides :

- tas (à l'air libre ou dans des bâtiments)
- sacs de grande contenance et sacs de vrac
- silos et trémies

- emballage pour matières solides dangereuses (emballage composé d'un réceptacles principal et d'un réceptacle secondaire).

Des rejets dans l'environnement peuvent être provoqués par l'utilisation des systèmes de stockage, que ce soit dans des conditions de fonctionnement normales (y compris lors d'un transfert de substances au départ ou à destination de leur lieu de stockage et lors d'un nettoyage) ou à l'occasion d'un incident ou d'un accident.

Ces émissions peuvent être :

- des émissions dans l'air
- des émissions (rejets) dans l'eau (directement ou indirectement)
- des émissions de bruit
- des émissions de déchets.

Pour en savoir plus sur les systèmes de stockage cités dans la présente section et sur les émissions éventuellement associées à leur fonctionnement, le lecteur pourra se reporter au BREF sur les émissions dues au stockage [8, Bureau européen IPPC, 2003].

#### **2.6.10 Systèmes de transport et de manutention**

Les installations SCI utilisent différents systèmes pour transporter les matières gazeuses, liquides ou solides d'une étape de transformation à une autre, ou pour les acheminer au départ et à destination de leur lieu de stockage.

Les systèmes suivants sont utilisés dans les installations de production de SCI pour le transport et la manutention des gaz et des liquides :

- les systèmes de transport par canalisation fermée hors sol
- les systèmes de transport par canalisation ouverte hors sol
- les systèmes de transport par canalisation enterrée
- les tuyaux souples et les canalisations rigides de déchargement.

Les systèmes suivants sont utilisés dans les installations SCI pour le transport et la manutention des matières solides :

- les camions à benne basculante (par exemple dans la fabrication des silicones, voir section 6.3.2.2)
- les transporteurs pneumatiques par aspiration
- les transporteurs pneumatiques par pression
- les élévateurs à godets (par exemple dans la fabrication des silicones, voir section 6.3.2.2).

Pour en savoir plus sur les systèmes de transport et de manutention cités dans la présente section et sur les émissions éventuellement associées à leur fonctionnement, le lecteur pourra se reporter au BREF sur les émissions dues au stockage [8, Bureau européen IPPC, 2003].

### 2.6.11 Pratiques de surveillance

De manière générale, il n'existe dans le secteur des SCI aucun aspect particulier qui justifie des démarches ou des pratiques de surveillance n'ayant pas été incluses dans le BREF relatif aux principes généraux de surveillance [36, Bureau européen IPPC, 2003].

Un cas spécial, celui de la surveillance des traces d'explosif dans les eaux résiduaires, se produit quotidiennement dans la plupart des installations de production de SCI fabriquant des explosifs.

A des fins d'hygiène et de sécurité, des dispositifs de surveillance peuvent être installés dans les zones de travail des installations SCI, pour la détection de substances dangereuses (par exemple du NH<sub>3</sub> et du HCN dans la fabrication des cyanures).

## 2.7 APPROVISIONNEMENT EN ENERGIE

Parmi les étapes de réaction, de séparation et de purification des procédés SCI, nombreuses sont celles qui ont des besoins énergétiques (parfois importants). La source énergétique va dépendre des besoins du procédé et de la disponibilité de cette énergie à l'échelle locale. Beaucoup d'exploitants sous-traitent la fourniture d'énergie à des tiers ou ont recours aux centrales fréquemment implantées sur les sites industriels. Les principales sources d'énergie sont les fours industriels à chauffage direct, les chaudières à vapeur, la génération de puissance dans des turbines et l'échange de chaleur (contre un produit ou une matière première plus chauds). Pour en savoir plus sur les systèmes de combustion tels que les chaudières et les turbines à gaz, le lecteur pourra se reporter au BREF relatif aux grandes installations de combustion [32, Bureau européen IPPC, 2004].

Les fours industriels constituent la principale source de chaleur dans de nombreux processus chimiques endothermiques, et ils sont généralement chauffés par des combustibles gazeux ou liquides. Ces fours industriels sont des réacteurs chimiques qui sont consommateurs d'énergie. Comme les échangeurs de chaleur, ils sont considérés comme des équipements de transformation.

Normalement, la vapeur est produite dans des chaudières à vapeur ou dans des centrales mixtes électricité-chaleur. L'énergie produite par les chaudières est distribuée autour d'une installation au moyen d'un agent de transfert de chaleur (généralement de la vapeur, mais éventuellement de l'eau ou de l'huile). Un vaste complexe industriel disposera généralement de vapeur à plusieurs niveaux énergétiques (à haute, moyenne et/ou basse pression). La chaleur est injectée dans le procédé, soit directement (par exemple par injection de vapeur) soit indirectement, au moyen d'un quelconque échangeur de chaleur (généralement de type tubulaire à calandre). Le condensat provenant de l'utilisation de la vapeur a son propre système de collecte qui le renvoie dans la chaudière.

L'énergie électrique est nécessaire au fonctionnement d'équipements tels que pompes, mélangeurs, compresseurs et systèmes d'éclairage. Cette énergie peut être générée sur place ou achetée, mais la tendance actuelle, dans l'industrie chimique, consiste à combiner la génération de puissance et la génération de chaleur dans des centrales mixtes. Ces centrales mixtes permettent de satisfaire à la fois les besoins en vapeur et les besoins en électricité, et elles affichent un rendement énergétique global extrêmement élevé. Elles permettent également de réduire la dépendance par rapport aux approvisionnements énergétique externes, et sont capables de produire une puissance excédentaire pour le réseau. C'est lorsque le rapport chaleur/puissance est d'au moins 1/1 et que le besoin en puissance est d'au moins 6000 heures par an que le principe de la centrale mixte est le plus intéressant. En revanche, la dépendance par rapport aux approvisionnements énergétiques externes augmente lorsque les centrales mixtes sont construites et exploitées par des tiers.

## **2.8 SYSTEMES DE GESTION**

Bien que les systèmes des gestions soient des composants fondamentaux du procédé de fabrication des SCI (et soient illustrés comme tels sur la figure 2.1), ils sont décrits dans la section 4.7.6 en raison de leur importance cruciale en tant que technique de prévention et de réduction de la pollution.



### **3 NIVEAUX COURANTS DE CONSOMMATION ET D'EMISSIONS**

Les niveaux de consommation et d'émission sont très spécifiques de chaque procédé de fabrication de SCI. Il est difficile de les définir et de les quantifier de manière précise si le procédé spécifique à l'étude n'a pas fait l'objet d'un échange d'informations détaillées.

La nature et l'étendue des émissions sont extrêmement variables d'un procédé SCI à un autre en raison des différences observées, par exemple :

- dans la composition de la matière première et notamment dans sa teneur en impuretés
- dans la gamme des produits
- dans la nature des produits intermédiaires
- dans l'utilisation des matières auxiliaires
- dans les modes et les conditions de traitement
- dans l'étendue des techniques de prévention des émissions intégrées au procédé
- dans le type de traitements des flux de déchets en fin de chaîne.

En outre, comme pour n'importe quelle installation chimique, les émissions d'une installation de production de SCI donnée varient dans le temps en fonction du scénario d'exploitation :

- exploitation normale
- exploitation exceptionnelle (démarrage, arrêt, entretien, incident)
- situation d'urgence (incendie, explosion, accident)
- arrêt définitif.

Ces différents éléments font qu'il est difficile de fournir des niveaux de consommation et d'émission qui soient valables pour l'ensemble du secteur des SCI. Toutefois, il semble, d'après les informations fournies au chapitre 6, que les installations SCI aient généralement recours à des traitements de fin de chaîne (filtres à manches, épurateurs) pour réduire les émissions, notamment lorsqu'il s'agit de substances dangereuses. On estime que les niveaux d'émissions obtenus grâce aux systèmes de réduction utilisés dans le secteur des SCI s'alignent globalement sur les niveaux d'émissions indiqués dans le BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux résiduaires et des effluents gazeux dans l'industrie chimique (TGEREG) [21, Bureau européen IPPC, 2003].

Etant donné que les procédés de production de SCI utilisent un grand nombre d'étapes et d'équipements courants (voir chapitre 2), il est possible d'étudier (de manière générique) quels sont les endroits susceptibles de donner lieu à des émissions (autrement dit, les sources d'émissions) et quel type de polluant ces dernières sont susceptibles de contenir. Les listes de sources d'émissions qui figurent ci-après ne sont pas exhaustives, et toutes les sources d'émissions citées n'apparaissent pas non plus forcément dans chaque procédé SCI, mais les sections ci-après fournissent une liste des sources d'émissions possibles et des éléments par rapport auxquels tel ou tel procédé de production de SCI peut être évalué.

#### **3.1 EMISSIONS DANS L'AIR**

Comme l'indique le chapitre 2, n'importe quel procédé de fabrication de SCI peut être vu de façon générique comme une séquence de cinq étapes générales et de trois activités complémentaires (voir figure

2.1). Les composants de ce procédé générique fournissent une structure qui permet d'identifier les sources potentielles et les types d'émissions, dont certains sont énumérés ci-après.

Le tableau 3.1 présente les principaux polluants susceptibles d'être rejetés dans l'air au cours de la fabrication de certaines SCI (certains des polluants figurant au tableau pour un sous-groupe de substances produites n'apparaissent pas systématiquement dans chacun des procédés individuels - par ex. les composés organiques et les COV n'apparaissent pas dans tous les procédés de fabrication de pigments CIC).

SCI produites	Poussière	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	Fluorures	Composés organiques	HCl	HCN	NH <sub>3</sub>	COV	Oxydes de P	Composés métalliques
Explosifs	X					X				X		
Pigment	X	X	X	X	X	X			X	X		X
Cyanures			X					X	X	X		
Silicones	X		X			X			X			
Composés phosphorés							X				X	
Sels de nickel	X	X <sup>a</sup>										X

Seules sont indiquées les émissions directes liées à des conditions d'exploitation normales.  
Certains des polluants ne sont pas systématiquement présents pour la famille de SCI en question.  
<sup>a</sup> Seulement dans la fabrication de dinitrate de nickel

**Tableau 3.1 : Principaux polluants susceptibles d'être rejetés dans l'air lors de la fabrication de certaines SCI**

### Fourniture, stockage, manutention et préparation des matières premières et auxiliaires

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Evénements des colonnes de distillation et des colonnes de strippage destinés à éliminer les impuretés des matières premières	
Evénements des cuves de prémélange (p. ex. poussières, métaux lourds)	
Chargement/déchargement des conteneurs et cuves (citernes routières, ferroviaires et maritimes)	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pressurisation des réservoirs de stockage	
Pertes par les convoyeurs	Particules
Pertes évaporatives liées à un déversement accidentel	COV
Emissions diffuses lors d'une manutention par chargeur	Particules
Emissions diffuses par les piles de stockage	Particules

## Synthèse/réaction/calcination

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Events discrets desservant les équipements de réaction (par ex. purges, événements de gaz inertes des condenseurs, cuves de dilution, épurateurs de procédé)	
Events associés à la préparation et à la régénération des catalyseurs	COV, CO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub>
Events des cuves de prémélange (p. ex. poussières, métaux lourds)	
Dispositifs de décharge destinés à assurer la sécurité de fonctionnement (par ex. soupapes de décharge, disques de sécurité)	

## Séparation et purification des produits

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Events desservant les équipements de séparation (par ex. colonnes de distillation, colonnes de strippage, cristallisoirs, condenseurs)	
Séchage et manutention des matières solides	Particules
Régénération des lits de purification	CO <sub>x</sub> , COV

## Manutention et stockage des produits

Pour des informations détaillées sur les sources d'émissions, le lecteur pourra se porter au BREF sur les émissions dues au stockage [8, Bureau européen IPPC, 2003], mais de manière générale, les émissions peuvent être dues aux facteurs suivants :

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Chargement/déchargement des conteneurs et des cuves (citernes routières, ferroviaires et maritimes)	
Pressurisation des réservoirs de stockage	COV
Pertes par les convoyeurs	Particules
Pertes évaporatives liées à un déversement accidentel	COV

## Réduction des émissions

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Unités de combustion des effluents gazeux (par ex. unités de post-combustion thermique, incinérateurs)	Polluants secondaires qui n'existaient pas dans le flux de déchets initial (par ex. dioxines, particules) ainsi que gaz de combustion
Strippage des eaux résiduaires (à l'air ou à la vapeur)	Passage des produits organiques dissous à la phase gazeuse
Drains, bassins de régulation des systèmes de collecte des eaux résiduaires	COV
Stockage et traitement des déchets solides	Particules

## Infrastructures

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Pertes fugitives des équipements (compresseurs, pompes, soupapes)	
Eau de refroidissement contaminée par des flux de procédé (liés par ex. à des fuites d'équipement) passant dans les tours de refroidissement	
La ventilation du lieu de travail pose principalement un problème de santé et de sécurité. Bien que les concentrations en polluants soient très faibles dans l'air de ventilation, il peut y avoir d'importants rejets en masse dans l'air en raison de l'ampleur des volumes d'air concernés	COV
Analyseurs et orifices de prélèvement	
Mise à vide et nettoyage des équipements pour en préparer l'accès (par ex. à des fins d'entretien)	COV

## Energie

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Unités de combustion destinées à produire de la vapeur, de la chaleur et de l'électricité (par ex. dispositifs de chauffage, fours)	Gaz de combustion usuels (par ex. CO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , particules) et autres polluants (par ex. gaz acides, dioxines) si des déchets sont brûlés

## Systemes de gestion

Les lacunes des systèmes de gestion ou le non-respect des procédures par les exploitants peuvent être à l'origine de bouleversements ou d'incidents de procédé éventuellement suivis de rejets dans l'air.

### **3.1.1 Emissions diffuses dans l'air**

De nombreux procédés SCI impliquent une manutention de matières solides, et les dégagements diffus de poussières et de petites particules provoqués par les joints des systèmes de convoyage, les piles de stockage (par ex. la poussière de silicium élémentaire dans la fabrication des silicones), les emballages, etc., posent un problème important pour de nombreuses installations.

Dans d'autres procédés où sont manipulés des gaz ou des liquides dont les pressions de vapeur sont moyennement élevées, il existe toujours un risque que des gaz acides, de l'ammoniac, des COV ou des composés inorganiques volatils soient rejetés par les brides, pompes, agitateurs et soupapes à joints, cuves de stockage, raccords de citernes, points de prélèvement, etc. Ces rejets fugitifs peuvent être liés au relâchement ou à l'usure progressive des matériaux d'étanchéité, par une erreur de manipulation, d'entretien ou de conception, ou à une défaillance de matériel. En dehors des rejets de matière provoqués par une erreur de manipulation accidentelle ou une défaillance matérielle, les pertes fugitives par des pièces d'équipement individuelles sont souvent minimales - mais dans une installation à grande échelle, l'effet cumulé peut s'avérer considérable.

### **3.1.2 Emissions dans l'air de source ponctuelle**

Comme pour les émissions diffuses, de nombreux procédés de production de SCI comportant une manipulation de matières solides rejettent certaines quantités de poussières, de fumées ou de particules humides par des événements de procédé - certains de ces rejets contenant des substances toxiques telles que des composés de métaux lourds. D'autres installations de production de SCI rejettent des quantités importantes de gaz acides, d'ammoniac ou de composés volatils organiques ou inorganiques par des événements de procédé situés sur les cuves, les conteneurs de stockage et les orifices d'échappement des systèmes de réduction des émissions.

## **3.2 EMISSIONS DANS L'EAU**

Là encore, l'approche générique employée pour décrire un procédé de fabrication de SCI (voir figure 2.1) fournit une structure qui permet d'identifier les sources d'émissions dans l'eau. Pour toutes ces sources, il convient de veiller non seulement aux flux d'effluents qui pénètrent dans les eaux de surface (rivières, lacs, mers), mais également aux rejets indésirables dans les eaux souterraines - par voie directe ou indirecte (par contamination du sol).

Le tableau 3.2 présente les polluants susceptibles d'être transportés par les eaux résiduaires rejetées dans les eaux réceptrices lors de la fabrication de certaines SCI.

SCI produites	AOX	DBO	DCO	COT	MES	Aniline	Nitrates	Phosphates	Sulfates	As	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	V	Zn	Cl	CN	NaCl	NH <sub>4</sub>
Explosifs			X		X		X		X										X							
Pigments		X	X	X	X	X	X		X		X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X		X	
Cyanures			X	X																				X		X
Silicones	X		X						X							X						X	X			
Composés phosphorés								X															X		X	
Sels de nickel										X						X		X	X			X				

Seules sont indiquées les émissions directes liées à des conditions d'exploitation normales.  
Certains des polluants ne sont pas systématiquement présents pour la famille de SCI en question (par ex. l'aniline est absente de la fabrication des pigments CIC).

**Tableau 3.2 : Polluants susceptibles d'être transportés par les eaux résiduaires rejetées dans les eaux réceptrices lors de la fabrication de certaines SCI**

Les sources d'émissions dans l'eau peuvent inclure (en fonction notamment du procédé, des matières premières et auxiliaires et des conditions d'exploitations employés) :

#### Fourniture, stockage, manutention et préparation des matières premières et auxiliaires

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Débordements de cuves de stockage	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cuves de mélange (p. ex. débordements, lavage)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Déversements accidentels au chargement/déchargement	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Fuites de réservoirs et de systèmes de canalisation	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

#### Synthèse/réaction/calcination

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
En cas d'ajout d'eau comme solvant ou porteur réactif	
En cas de formation d'eau au cours du procédé (par ex. lors d'une réaction de condensation)	Pb, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , DCO
En présence d'eau dans la matière première	
Purges de procédé (notamment des solutions-mères)	
Refroidissement des flux de vapeur organique	

#### Séparation et purification des produits

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
En cas d'utilisation d'eau pour laver les produits, l'eau ramassant alors des traces de produits/déchets	COV (DCO)
Agent neutralisant utilisé (acide ou basique)	
Régénération de résines échangeuses d'ions	NaCl

Récupération de solvant	
-------------------------	--

### Manutention et stockage des produits

Pour des informations détaillées sur les sources d'émissions, le lecteur pourra se porter au BREF relatif aux émissions dues au stockage [8, Bureau européen IPPC, 2003], mais de manière générale, les émissions sont susceptibles d'être liées aux facteurs suivants :

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Débordements de cuves de stockage	
Déversements accidentels au chargement/déchargement	
Fuites de réservoirs et de systèmes de canalisation	
Déversements accidentels de fûts et conteneurs de semi-vrac	

### Réduction des émissions

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Les effluents sont susceptibles d'utiliser des agents neutralisants (acides ou basiques)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Pb <sup>2+</sup>
Systèmes de réduction de la pollution atmosphérique (par ex. eau usée d'épurateur)	
Assèchement des boues	
Purges d'eau de joints, fûts et séparateurs	

### Infrastructures

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Opérations de nettoyage (lavage des cuves, canalisations et autres équipements pour en faciliter l'accès, par exemple à des fins d'entretien)	COV (DCO), Pb <sup>2+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Eau utilisée pour lutter contre un incendie	
Ruissellement des eaux de pluie par les sols	
Sources diffuses (par ex. fuites, déversements accidentels des équipements de procédé)	COV (DCO), Pb <sup>2+</sup>
Huile provenant d'équipements mécaniques (compresseurs, etc.)	Huile
Contamination du condensat par les éjecteurs à vapeur utilisés pour faire le vide	
Condensats de vapeur dans les canalisations	
Effluents généraux du site, provenant des bureaux, des cantines, des laboratoires et des ateliers	DBO <sub>5</sub>
Chemises d'eau destinées à confiner les hydrocarbures et/ou à absorber les gaz acides	

## Energie

Sources d'émissions possibles
Pollution aux hydrocarbures des systèmes de refroidissement à l'eau (par ex. en cas de fuite d'équipement)
Purge de l'eau alimentant les chaudières (contenant des inhibiteurs de corrosion, des biocides et du tartre)
Purge de l'installation de déminéralisation d'eau
Purge sous pression du système de refroidissement
Condensat de vapeur contaminé par une matière première, du produit ou des déchets (par ex. en cas de fuite d'équipement)

### Systemes de gestion

Des émissions dans l'eau peuvent résulter de bouleversements ou d'incidents de procédé imputables aux lacunes des systèmes de gestion ou au non-respect des procédures par les exploitants.

De nombreuses installations SCI ont des flux de déchets aqueux de faible volume et faciles à traiter, mais un certain nombre d'entre elles ont des flux d'effluents qui contiennent des polluants plus gênants, par exemple des composés ou des complexes de métaux lourds. Lorsqu'il est de toute façon impossible d'empêcher la production de ces flux d'eaux résiduaires gênants, il convient de les isoler et de les traiter séparément.

### 3.3 DECHETS

Les déchets résultant de la production de SCI peuvent prendre des formes variées, qui vont des solides distincts à des boues extrêmement liquides ayant une teneur en eau élevée. La nature des déchets est entièrement fonction du procédé. Ces déchets peuvent être dangereux en raison de la présence de substances organiques toxiques ou de métaux lourds.

Les éléments qui constituent le procédé général de fabrication des SCI présenté dans la section 2.2 (figure 2.1) fournissent une structure qui permet d'identifier les sources potentielles de déchets, dont certaines sont énumérées ci-après.

La figure 3.1 montre que le type et la quantité des déchets produits dans une installation type de production de SCI dépendent en grande partie des éléments suivants :

- la pureté des matières premières et auxiliaires
- les mesures intégrées au procédé qui sont prises pour réduire les déchets (par ex. réutilisation, recyclage)
- l'intégration de l'installation SCI à un site de production plus vaste
- les exigences de qualité imposées sur le produit par les clients.

Purity of raw and auxiliary materials	Pureté des matières premières et auxiliaires
Process-integrated measures (e.g. re-use, recycling)	Mesures intégrées au procédé (par ex. réutilisation, recyclage)
Type and amount of waste	Type et quantité des déchets
Integration of the SIC installation into a larger production site	Intégration de l'installation SCI à un site de production plus vaste
Quality requirements on the product by customers	Exigences de qualité imposées sur le produit par les clients

**Figure 3.1 : Facteurs dont dépendent le type et la quantité des déchets produits dans une installation type de production de SCI**

Les sources de déchets peuvent inclure (en fonction notamment du procédé, des matières premières et auxiliaires et des conditions d'exploitations employés) :

#### **Fourniture, stockage, manutention et préparation des matières premières et auxiliaires**

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Matières premières hors normes	
Déchets d'emballage (par ex. fûts, sacs usés)	Métaux lourds, nitrates, COV
Polymérisation de produits dans des cuves	

#### **Synthèse/réaction/calcination**

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Catalyseur et support de catalyseur usés. Un catalyseur peut s'user par désactivation chimique, par dégradation physique ou par encrassement. La composition des catalyseurs est extrêmement variable et fait généralement l'objet d'un niveau élevé de confidentialité dans le secteur des SCI. Nombre d'entre eux sont à base de métaux exotiques onéreux, ce qui motive leur récupération (in situ ou ex situ)	
Produits de corrosion et d'érosion à l'intérieur des équipements (par ex. oxydes de fer et d'autres métaux)	

## Séparation et purification des produits

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Agents de purification usés. Divers agents sont utilisés pour éliminer les impuretés telles que l'eau ou les sous-produits indésirables (par ex. charbon actif, tamis moléculaires, agents filtrants, agents desséchants, résines échangeuses d'ions)	Charbon actif
Sous-produits indésirables	
Résidus de procédé (par ex. résidus des colonnes de distillation, goudrons et cires, boues des cuves de réaction). Ces résidus peuvent présenter un intérêt en tant que sous-produit, pour alimenter un autre procédé ou comme combustible	
Réactifs usés (par ex. solvants - ces derniers peuvent être intéressants à récupérer/réutiliser ou à utiliser comme combustible pour capturer la valeur calorifique)	
Produits hors normes	Déchets explosifs

## Manutention et stockage des produits

Pour des informations détaillées sur les sources d'émissions, le lecteur pourra se porter au BREF relatif aux émissions dues au stockage [8, Bureau européen IPPC, 2003], mais de manière générale, les émissions sont susceptibles d'être liées aux facteurs suivants :

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Déchets d'emballage (par ex. fûts, sacs usés)	Déchets explosifs
Polymérisation de produits dans des cuves	

## Réduction des émissions

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Adsorbants employés pour nettoyer un déversement accidentel	
Matières solides produites par la réduction des polluants atmosphériques (par ex. poussières des séparateurs électrostatiques et des filtres à manches)	
Matières solides produites par la réduction des polluants de l'eau (par ex. catalyseurs solides issus de la décantation des eaux résiduaires, gâteau de filtre)	PbCO <sub>3</sub> , PbSO <sub>4</sub>

## Infrastructures

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Equipements d'une installation définitivement arrêtée	
Matériaux de construction (métaux, béton, isolant)	
Déchets généraux du site, provenant des bureaux, cantines et laboratoires	Déchets urbains
Agents de nettoyage usés	Acide phosphorique
Huiles résiduelles (de graissage, hydraulique, etc.)	Huile usée
Fluides de transfert de chaleur usés	

## Energie

Sources d'émissions possibles	Polluants éventuellement rejetés
Cendres/suie provenant des fours, dispositifs de chauffage et autres équipements de combustion	

### Systemes de gestion

Des déchets peuvent résulter de bouleversements ou d'incidents de procédé imputables aux lacunes des systèmes de gestion ou au non-respect des procédures par les exploitants.

### 3.4 EMISSIONS D'ODEURS ET DE BRUIT

Les nuisances sonores et olfactives ne sont généralement pas un problème pour le secteur des SCI, bien qu'il puisse vraisemblablement y avoir des inquiétudes au plan local à propos de certaines installations de production de SCI.

### 3.5 CONSOMMATION ENERGETIQUE

La consommation énergétique dans le secteur des SCI varie en grande partie en fonction des produits fabriqués et des procédés utilisés.

Par rapport à d'autres secteurs chimiques, le secteur des SCI n'est généralement pas considéré comme un gros consommateur d'énergie. Ce n'est que lorsqu'il utilise des opérations de calcination que l'énergie devient un facteur important (par exemple dans la fabrication de certains pigments inorganiques).

Quelques exemples de consommation et de récupération de l'énergie sont fournis dans les différentes sections du chapitre 6.

Dans le secteur des SCI, l'énergie s'utilise sous forme d'électricité pour faire fonctionner les équipements (moteurs, pompes, soupapes, dispositifs de chauffage, dispositifs d'entraînement et régulateurs) ou sous forme de combustibles fossiles (principalement du gaz naturel) à des fins de chauffage, pour produire de la vapeur ou de l'eau chaude.

### 3.6 CONSOMMATION D'EAU

La consommation d'eau dans le secteur des SCI varie en grande partie en fonction des produits fabriqués et des procédés utilisés.

Par rapport à d'autres secteurs chimiques, le secteur des SCI n'est généralement pas considéré comme un gros consommateur d'eau. Ce n'est que lorsqu'il utilise des opérations de lavage que l'eau devient un facteur important.

Quelques exemples de consommation et de récupération de l'énergie sont fournis dans les différentes sections du chapitre 6.

### **3.7 FACTEURS INFLUANT SUR LES NIVEAUX DE CONSOMMATION ET D'EMISSION**

Quelques-uns des niveaux de consommation et d'émission figurant dans les sections représentatives du présent document (chapitre 6) présentent des variations considérables, ce qui rend très difficile la comparaison des performances entre les installations. Cet aspect variable s'explique en grande partie par l'influence d'un certain nombre de facteurs. Comme il est important de connaître ces facteurs pour pouvoir interpréter les statistiques de consommation et d'émissions des procédés de production de SCI, une explication succincte de ceux-ci est donnée ci-après.

En ce qui concerne les facteurs influant sur les niveaux d'émission de déchets, il est conseillé de se reporter à la section 3.3 du présent chapitre.

#### **3.7.1 Définition des limites et du degré d'intégration d'une installation**

Une installation SCI peut se trouver sur un complexe industriel (généralement chimique) plus vaste, bénéficiant ainsi des services de ce complexe tels que les commodités (vapeur, électricité, eau de refroidissement, gaz industriels tels que l'oxygène et l'azote) et du traitement des eaux résiduaires et gaz résiduaires, ou ce peut être une installation entièrement indépendante et autonome, disposant de ses propres commodités et systèmes de réduction de la pollution. L'intégration au sein d'un complexe industriel plus vaste lui permet également de récupérer et d'utiliser certains flux présentant peu d'intérêt ou constituant des déchets potentiels, ou de les transformer en produits commercialisables, ce qui lui évite d'avoir à les éliminer.

#### **3.7.2 Détermination des niveaux de consommation et d'émissions**

L'absence de méthodes normalisées permettant de mesurer et de rendre compte des consommations et des émissions rend difficile toute comparaison directe.

En ce qui concerne les consommations (notamment en eau et en énergie), les entreprises qui exploitent plusieurs installations sur le même site ne vont pas forcément mesurer systématiquement les niveaux de consommation de chacune des installations SCI, mais elles n'auront que des informations sur les consommations globales du site.

Les émissions non canalisées (fugitives) peuvent être rapportées sur la base de mesures directes ou d'estimations fondées sur une technique qui compte le nombre de sources ponctuelles d'émission (brides, soupapes, pompes etc.) et qui applique des facteurs d'émission standard relatifs au fluide concerné. L'utilisation de méthodologies de mesure et de compte-rendu extrêmement différentes peut donner lieu à des niveaux d'émission apparents extrêmement différents pour des activités similaires. En revanche, l'utilisation des bilans-matières donne souvent de meilleurs résultats que les mesures.

#### **3.7.3 Définition du terme "déchets"**

La définition de ce qu'est un "déchet" peut avoir des répercussions importantes sur les comptes-rendus d'émissions et sur les comparaisons consécutives entre usines.

La génération et l'élimination des déchets solides sont particulièrement complexes du fait que de nombreux exploitants sont tenus de fournir des données complètes, par exemple, sur :

- les déchets dangereux
- les catalyseurs et desséchants usés

- la ferraille
- les matériaux d'emballage
- les déchets des bureaux.

Ailleurs, les obligations de rendre des comptes sont telles que seules certaines de ces catégories de déchets sont mesurées et contrôlées. Dans certains cas, les catalyseurs usés vont à la régénération hors site et/ou à la récupération des métaux précieux plutôt qu'à l'élimination, et sont difficiles à évaluer. De même, les installations de production de SCI implantées au sein d'un site de production chimique hautement intégré peuvent sembler produire moins de déchets, car elles ont davantage d'opportunités pour valoriser leurs flux de déchets en les transformant en produits.

## 4 TECHNIQUES COURANTES A CONSIDERER POUR LA DETERMINATION DES MTD

Le présent chapitre présente des techniques généralement considérées comme ayant un certain potentiel pour obtenir un niveau élevé de protection environnementale dans le secteur se situant dans la portée du présent document. Les systèmes de gestion, les techniques de processus intégrés et les mesures en fin de canalisation sont inclus, mais ces trois éléments peuvent se chevaucher dans une certaine mesure quand on recherche les meilleurs résultats.

La prévention, la réduction et la minimisation et les procédures de recyclage sont considérées ainsi que la réutilisation de matériaux et d'énergie.

Les techniques peuvent être présentées seules ou associées pour atteindre les objectifs de l'IPPC.

L'Annexe IV de la Directive énumère un certain nombre de considérations générales devant être prises en compte lors de la détermination des MTD ; des techniques dans le présent chapitre aborderont une ou plusieurs de ces considérations. Dans la mesure du possible, une structure standard est employée pour faire état de chaque technique, pour permettre de comparer les techniques et de procéder à une évaluation objective par rapport à la définition des MTD donnée dans la Directive.

Le contenu du présent chapitre ne constitue pas une liste exhaustive des techniques et d'autres éléments peuvent exister ou être développés et être également valables dans le cadre des MTD.

Une structure standard est généralement employée pour décrire chaque technique, comme le montre le tableau 4.1 :

Type d'information considérée	Type d'information comprise
Description	Description technique de la technique
Avantages environnementaux obtenus	Impact(s) environnemental(aux) principal(aux) devant être abordé(s) par la technique (processus ou diminution) y compris les valeurs d'émission obtenues et les performances de l'efficacité. Avantages environnementaux provoqués par la mise en application de la technique par comparaison avec d'autres.
Effets inter-milieux	Tous les effets secondaires et les inconvénients provoqués par la mise en application de la technique. Détails des problèmes environnementaux de la technique par comparaison avec d'autres
Données opérationnelles	Données des performances en consommation et en émissions/résidus (matières premières, eau et énergie). Toutes autres informations utiles concernant le fonctionnement, l'entretien et le contrôle de la technique y compris les aspects sécurité, la qualité obtenue, etc.
Applicabilité	Considération des facteurs impliqués pour l'application et la

	modernisation de la technique (par exemple disponibilité de place, processus spécifique).
Economie	Informations sur les coûts (investissement et fonctionnement) et toutes économies possibles (par exemple réduction de la consommation en matières premières, charges concernant les résidus) et également concernant la capacité de la technique.
Motivation nécessaire à la mise en application	Raisons, autres qu'environnementales, pour la mise en application de la technique (par exemple, législation, amélioration de la qualité de la production)
Exemples d'usines	Il est fait référence aux usines dans lesquelles il été rapporté que la technique est employée
Documentation de référence	Documentation à consulter afin d'obtenir des informations plus détaillées sur la technique

Figure 4.1 : Techniques de traitement des eaux résiduaires par rapport aux contaminants

## 4.1 Structure du présent chapitre

Il existe de nombreuses manières possibles de structurer le présent chapitre, pour organiser les techniques avantageuses du point de vue environnemental pouvant être utilisées dans le secteur des SCI (Spécialités chimiques inorganiques). La structure qui est employée ci-dessous est une structure considérée adéquate pour les SCI.

Les techniques sont présentées en ligne avec l'approche générique pour comprendre un processus de production de SCI présenté à la Section 2.1 ; les techniques ont ainsi été organisées sous les principaux titres suivants :

- fourniture de matières premières et de matériaux auxiliaires, stockage, manipulation et préparation
- synthèse/réaction/calcination
- séparation et purification des produits
- manipulation et stockage des produits
- diminution des émissions (y compris le traitement des résidus)
- infrastructure
- énergie
- techniques d'approches transversales.

Les techniques présentées ne sont pas regroupées par questions environnementales (par exemple émissions dans l'air, dans l'eau, dans le sol, efficacité énergétique) parce que de nombreuses techniques abordent, directement ou indirectement, plusieurs de ces questions. Elles ne sont pas non plus regroupées par processus intégré et par techniques de fin de canalisation, parce qu'il ne peut pas y avoir une frontière

claire et délimitée entre les deux catégories. Le lecteur peut se référer à la Section 2.4 et à la Section 2.5 du présent document afin de se constituer son propre avis sur le fait qu'une technique présentée dans le présent chapitre appartient à une catégorie ou à une autre.

Les techniques pouvant entrer dans plusieurs des titres concernant l'approche générique sont regroupées sous la rubrique « techniques transfrontalières ».

## **4.2 Fourniture de matières premières et de matériaux auxiliaires ou de produits finis, stockage, manipulation et préparation**

### **4.2.1 Recyclage ou réutilisation de conteneurs et de fûts utilisés**

#### **Description**

Les fournisseurs de produits chimiques et d'additifs reprennent leurs conteneurs et leurs fûts vides (par exemple en plastique, en bois, en métal) pour les recycler ou les réutiliser. Il est utilisé le conteneur de la plus grande dimension possible, en prenant en considération le comportement du matériau. Certains matériaux solides hygroscopiques peuvent constituer des blocs similaires à du ciment dans les grands conteneurs, sous l'effet de l'autopression (par exemple le NaCl, le FeSO<sub>4</sub>, les cyanures). D'autres matériaux (par exemple l'acide de sodium, les nitrates) peuvent présenter certains risques d'explosion ou une réaction chimique inattendue (par exemple une auto-combustion du charbon dans l'air humide).

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction des résidus.

#### **Effets inter-milieux**

Si les conteneurs sont retournés sans avoir été nettoyés, il n'est pas appliqué d'effets inter-milieux.

#### **Applicabilité**

La technique n'est applicable qu'aux emballages « lourds » tels que les fûts ou les conteneurs commençant à partir d'une taille spécifique (60 litres) et n'est généralement pas applicable aux sacs. Seuls certains grands sacs peuvent être nettoyés et recyclés dans des circonstances particulières.

Il existe généralement des restrictions pour le recyclage des conteneurs et des fûts du fait de la nature du produit transporté (par exemple s'il est toxique et/ou dangereux). La réutilisation des conteneurs et/ou des fûts pour le même type de produit n'est généralement pas considérée comme étant une source de problèmes. Dans certains pays (par exemple en Espagne) tout contenu significatif de matériau toxique et/ou dangereux (matière première ou matériau auxiliaire) dans l'emballage peut rendre obligatoire la mise au rebut de l'emballage « vide » qualifié de résidu toxique.

Cette technique est applicable dans des installations nouvelles et existantes. En fonction de l'origine géographique des conteneurs et/ou des fûts, la technique peut ne pas se révéler rentable.

### **Économie**

Les informations économiques diffèrent d'un site à l'autre et dépendent des conditions négociées avec le fournisseur.

### **Motivation pour la mise en application**

- schémas de prévention et de recyclage pour les réglementations concernant les résidus et les résidus d'emballages.

### **Exemples d'usines**

- usine Clariant, Allemagne.

### **Documentation de référence**

[9, Vito, 2001]

## **4.2.2 Recyclage des matériaux d'emballage « souples » utilisés**

### **Description**

Certaines entreprises (en Allemagne par exemple) disposent d'un grand nombre de points de collecte dans lesquels les producteurs de SCI peuvent apporter les matériaux d'emballage « souples » vides (par exemple en plastique, en bois, en papier) provenant par exemple de leurs fournisseurs de produits chimiques et d'additifs. Les matériaux collectés sont ensuite recyclés matériellement (par exemple dans des moulins à papier, par recyclage des plastiques) ou oxydés thermiquement (incinérés) par ces entreprises.

### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction de la quantité de résidus.

### **Effets inter-milieux**

Si les matériaux d'emballage « souples » sont renvoyés sans nettoyage, l'effet d'approches transversales suivant s'appliquera :

- libération des polluants dans l'air et/ou dans l'eau à l'endroit où l'emballage est recyclé (par exemple moulin à papier, incinérateur) du fait de la pollution résiduelle dans l'emballage « souple ».

### **Applicabilité**

Cette procédure est appliquée au petit matériel d'emballage « souple » qui ne peut pas être nettoyé pour sa réutilisation et qui n'est pas pollué par des substances toxiques et/ou dangereuses.

### **Economie**

Les entreprises de SCI qui utilisent les services d'entreprises qui recyclent le matériel d'emballage paie des charges de licence pour tout leur matériel d'emballage « souple » vendu en Allemagne.

### **Motivation pour la mise en application**

- schémas de prévention et de recyclage pour les réglementations concernant les résidus et les résidus d'emballages pour remplir les conditions de la « Verpackungsverordnung » en Allemagne.

### **Exemples d'usines**

- usine Clariant, Allemagne.

#### **4.2.3 Stockage de gaz liquide et liquéfié**

Les techniques généralement considérées comme ayant le potentiel nécessaire pour obtenir un niveau élevé de protection environnementale dans le secteur des SCI pour ce qui est du stockage des gaz liquides et liquéfiés sont décrites à la Section 4.1 du document ESB BREF [8, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.2.4 Transfert et manipulation de gaz liquide et liquéfié**

Les techniques généralement considérées comme ayant le potentiel nécessaire pour obtenir un niveau élevé de protection environnementale dans le secteur des SCI pour ce qui est du transfert et de la manipulation des gaz liquides et liquéfiés sont décrites à la Section 4.2 du document ESB BREF [8, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.2.5 Stockage de solides**

Les techniques généralement considérées comme ayant le potentiel nécessaire pour obtenir un niveau élevé de protection environnementale dans le secteur des SCI pour ce qui est du stockage des solides sont décrites à la Section 4.3 du document ESB BREF [8, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.2.6 Manipulation de solides**

Les techniques généralement considérées comme ayant le potentiel nécessaire pour obtenir un niveau élevé de protection environnementale dans le secteur des SCI pour ce qui est de la manipulation des solides sont décrites à la Section 4.4 du document ESB BREF [8, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **4.3 Synthèse/réaction/calcination**

### **4.3.1 Substitution de matières premières**

#### **Description**

Du fait que les impuretés dans le flux d'alimentation contribuent à la génération de résidus, une des substitutions les plus courantes est d'employer une charge d'une pureté plus élevée.

Cette opération est réalisée en associant les mesures suivantes :

- travailler avec les fournisseurs pour obtenir une charge de meilleure qualité
- installer des équipements de purification sur le site de l'installation
- remplacer les matières premières par des matériaux moins toxiques et moins solubles dans l'eau afin de réduire la pollution dans l'eau, et par des matériaux moins volatiles afin de réduire les émissions fugitives.

#### **Avantages environnementaux obtenus**

La substitution ou l'élimination de certaines des matières premières employées pour la production de SCI peut avoir pour effets la combinaison des avantages suivants :

- réduction de la quantité de résidus générés
- réduction d'émissions dans l'air
- réduction d'émissions dans l'eau de réception.

#### **Effets inter-milieux**

- utilisation d'énergie et de matériaux pour purifier les matières premières.

#### **Applicabilité**

L'applicabilité dépend en particulier du coût d'achat des matières premières de substitution achetées, ou du coût du matériel de purification dont on a besoin dans l'installation pour purifier la charge alimentaire. La substitution des matières premières peut se révéler impossible dans la production d'explosifs (voir Section 6.4) parce que des impuretés connues peuvent être d'une importance primordiale pour obtenir le produit recherché sous toutes les conditions de sécurité (par exemple pour la forme et la taille des cristaux).

#### **Economie**

Coût de l'installation et du fonctionnement de l'équipement de purification sur le site.

Les économies réalisées dans le cadre du traitement des résidus peuvent provenir de la substitution ou de l'élimination de certaines matières premières employées. Cependant, ceci peut être contrebalancé par l'augmentation du coût d'une matière première plus pure.

#### **Motivation pour la mise en application**

Le temps de production est réduit car la fréquence de nettoyage est moindre.

### **Exemples d'usines**

- CyPlus, Allemagne (voir Section 6.5.4.10)
- Usines de production de trichlorure de phosphore (PCl<sub>3</sub>) (voir Section 6.2.2.1.1 et Section 6.2.4.4) : l'utilisation d'une matière première à base de phosphore (P<sub>4</sub>) ayant une faible teneur en impuretés organiques aura pour résultat une plus faible quantité de masse goudronneuse de carbone restant dans le réacteur par tonne de PCl<sub>3</sub> produite.

### **4.3.2 Amélioration de l'efficacité du réacteur**

#### **Description**

Un des paramètres les plus importants déterminant l'efficacité du réacteur réside dans la qualité du mélange.

L'amélioration du mélange s'accomplit par la combinaison des mesures suivantes :

- installer des chicanes dans le réacteur
- installer un moteur avec des rpm adéquates pour l'agitateur (dans certains cas cela signifiera d'installer un moteur avec des rpm plus importantes, mais dans d'autres cas un moteur avec des rpm moins importantes – par exemple, dans un milieu visqueux, un agitateur avec des rpm plus importantes peut juste réduire l'efficacité du mélange, du fait par exemple de l'effet de cavitation)
- mettre en place une lame de mélange d'une forme différente
- installer des impulseurs multiples
- pompe de recirculation
- ajouter un distributeur d'alimentation pour égaliser le temps de résidence dans le réacteur
- ajouter des flux d'alimentation à un point dans le temps plus voisin de la concentration idéale en charges.

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- la consommation de matières premières est réduite
- les réactions secondaires constituant des sous-produits non désirés sont évitées

#### **Effets inter-milieux**

- la forme et le nombre des plateaux du mélangeur, et les rpm du ou des moteur(s) ont un effet sur la consommation d'énergie.

#### **Applicabilité**

- généralement applicable.

#### **Economie**

- coût de l'installation d'un nouvel équipement (par exemple des chicanes ou un moteur ayant une vitesse de rotation plus importante).

## **Motivation pour la mise en application**

Réduction des coûts de production en obtenant un rendement plus élevé et en générant moins de résidus.

### **4.3.3 Amélioration des systèmes de catalyseurs**

#### **Description**

Le système de catalyseurs joue un rôle très important dans l'efficacité des conversions chimiques dans le réacteur.

L'amélioration des systèmes des catalyseurs s'accomplit par la combinaison des mesures suivantes :

- utilisation d'autres compositions chimiques et d'autres caractéristiques physiques (afin d'améliorer considérablement l'efficacité et la durée de vie du système de catalyseurs)
- utilisation d'un système de catalyseurs permettant l'élimination ou la réduction de formation de sous-produits
- utilisation de catalyseurs de métaux nobles au lieu de catalyseurs de métaux lourds (afin d'éliminer ou de réduire la quantité d'eaux résiduelles polluées par des métaux lourds)
- utilisation d'une forme plus active de catalyseurs (afin d'éliminer ou de réduire les émissions et les effluents pendant l'activation des catalyseurs).

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction de la consommation de catalyseurs
- élimination ou réduction de la formation de résidus et de sous-produits
- réduction de la teneur en métaux lourds dans les eaux résiduelles
- réduction ou élimination d'émissions et d'effluents pendant l'activation des catalyseurs
- réduction des besoins en énergie de la réaction.

#### **Effets inter-milieux**

- aucun.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable dans les processus de réaction utilisant un catalyseur et/ou pouvant techniquement utiliser un système de catalyseurs.

#### **4.3.4 Optimisation des processus**

##### **Description**

Les changements de processus qui optimisent les réactions et l'utilisation de matières premières réduisent la génération et la libération de résidus. De nombreuses installations de SCI utilisent des systèmes commandés par informatique qui analysent les processus en continu et répondent plus rapidement et de manière plus précise que les systèmes commandés manuellement.

Ces systèmes sont souvent capables de démarrages et d'arrêts automatiques, et de changement de produits qui peuvent amener le processus à se stabiliser rapidement, en minimisant ainsi la génération de produits hors spécification.

D'autres mesures d'optimisation des processus comprennent :

- égalisation des canalisations de ventilation du réacteur et de la cuve de stockage pendant le remplissage du produit afin de minimiser les pertes des gaz de ventilation
- séquençage de l'addition des charges et des réactifs pour optimiser les rendements, réduire les émissions et réduire les résidus (pour les processus non continus)
- optimisation des séquences pour minimiser les opérations de nettoyage et la contamination croisée des lots subséquents (pour les processus non continus).

##### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction d'émissions dans l'air
- réduction d'émissions dans l'eau
- réduction de la consommation d'eau
- réduction des résidus.

##### **Effets inter-milieux**

- aucun.

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

#### **4.4 Abaissement des émissions**

La présente section est divisée en :

- techniques de traitement des eaux résiduaires (voir Section 4.4.1)
- techniques de traitement des gaz résiduaires (voir Section 4.4.2)
- techniques combinées de traitement des eaux résiduaires et des gaz résiduaires (voir Section 4.4.3)
- techniques de traitement des résidus liquides (non aqueux) et solides (voir Section 4.4.4).

#### 4.4.1 Techniques de traitement des eaux résiduaires

[21, Bureau européen de l'IPPC, 2003]

Afin d'introduire un ordre logique dans la description des techniques de traitement des eaux résiduaires, le rapport entre le polluant et la technologie de traitement typique respective est pris en tant que référence, comme le soulignent la Section 2.5.3 et le Tableau 2.3. Le cheminement des contaminants à contrôler dans les eaux résiduaires est décrit sur la Figure 4.1.

La **première étape du traitement** des eaux résiduaires et de l'eau de pluie – et souvent également l'étape finale – consiste en la séparation des solides en suspension dans le courant d'eau en employant des **techniques de séparation ou de clarification**.

Les techniques de séparation ou de clarification qui peuvent être employées dans le secteur des SCI sont les suivantes :

- la décantation des solides (voir Section 4.4.1.1.1)
- l'aéroflottation (voir Section 4.4.1.1.2)
- la filtration (voir Section 4.4.1.1.3)
- la filtration sur membrane (microfiltration ou ultrafiltration) (voir Section 4.4.1.1.4).

Ces techniques sont principalement employées en combinaison avec d'autres opérations, en tant que première ou dernière étape de la clarification. En tant que première étape, elles protègent, par exemple, d'autres installations de traitement des eaux résiduaires contre des dommages, l'engorgement ou l'encrassement par des solides. En tant qu'étape finale, elles retirent les solides qui se sont formés pendant un traitement ou un processus antérieur, ou elles retirent l'huile avant un autre traitement biologique. Elles suivent souvent des techniques de traitement appliquées à des polluants solubles, lorsque ceux-ci sont transformés en solides (par exemple la précipitation).

Waste water release	Libération des eaux résiduaires
Sludge treatment	Traitement des boues
Thickening	Epaississement
Dewatering	Déshydratation
Stabilisation	Stabilisation
Conditioning	Conditionnement
Thermal reduction	Réduction thermique

Suspended solids	Solides en suspension
Sedimentation (including coagulation/flocculation)	Décantation (y compris coagulation/flocculation)
Air flotation	Aéroflottation
Filtration	Filtration
Membrane filtration	Filtration sur membrane
Inorganic/non biodegradable/poorly degradable soluble content	Contenu soluble inorganique/non biodégradable/faiblement dégradable
Precipitation	Précipitation
Crystallisation	Cristallisation
Chemical oxidation	Oxydation chimique
Chemical reduction	Réduction chimique
Chemical hydrolysis	Hydrolyse chimique
Nanofiltration/reverse osmosis	Nanofiltration/osmose inverse
Adsorption	Adsorption
Ion exchange	Echange d'ions
Evaporation	Evaporation
Stripping	Stripping
Incineration	Incinération
Biodegradable soluble content	Contenu soluble biodégradable
Anaerobic treatment	Traitement anaérobie
Anaerobic contact process	Processus contact anaérobie
UASB process	Processus UASB

Fixed bed (or filter) process	Processus à lit (ou filtre) fixe
Expanded bed process	Processus à lit expansé
Biological removal of sulphur and heavy metals	Retrait biologique du soufre et des métaux lourds
Aerobic treatment	Traitement aérobie
Complete-mix activated sludge process	Processus complet-mix de boues activées
Trickling (percolating) filter process	Processus par lit bactérien (percolation)
Expanded bed process	Processus par lit expansé
Biofilter fixed-bed process	Processus par lit fixe par filtre biologique
Biological nitrogen elimination	Élimination biologique de l'azote
RECIPIENT	RECIPIENT

**Figure 4.1 : Techniques de traitement des eaux résiduaires par rapport aux contaminants**

Les eaux résiduaires dépourvues de solides (sans huiles) peuvent soit subir une ségrégation en une partie biodégradable et une partie non biodégradable, ou les contaminants responsables de la non biodégradabilité peuvent être séparés avant tout autre traitement.

Les techniques de traitement pour les eaux résiduaires non biodégradables se fondent sur des **opérations physiques et/ou chimiques**, telles que :

- précipitation/décantation/filtration (voir Sections 4.4.1.2.1, 4.4.1.1.1, et 4.4.1.1.3)
- cristallisation (voir Section 4.4.1.2.2)
- oxydation chimique (voir Section 4.4.1.2.3)
- réduction chimique (voir Section 4.4.1.2.4)
- nanofiltration/osmose inverse (voir Section 4.4.1.2.5)
- adsorption (voir Section 4.4.1.2.6)
- échange d'ions (voir Section 4.4.1.2.7)
- évaporation (voir Section 4.4.1.2.8)

- stripping (voir Section 4.4.1.2.9)
- incinération (voir Section 4.4.1.2.10).

Après un traitement adéquat sur l'installation de SCI, le courant d'eaux résiduaires peut être soit déchargé dans un corps recevant les eaux, dans une station d'épuration biologique centrale subséquente des eaux usées ou dans une station d'épuration municipale des eaux usées.

Dans le secteur des SCI, la majorité des contenus des eaux résiduaires est inorganique et non biodégradable. Les eaux résiduaires biodégradables – ou la partie restante des eaux résiduaires après l'élimination de la cause de la non biodégradabilité – subit normalement des techniques de traitement, soit centralisées soit décentralisées, qui sont basées sur des processus biologiques tels que :

- biologiques anaérobies
- biologiques aérobies
- nitrification/dénitrification.

Ces processus biologiques sont décrits dans le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

Les eaux résiduaires dégradées quittent l'usine de traitement biologique et sont conduites par des canalisations vers l'étape de clarification.

De nombreuses techniques de traitement des eaux résiduaires nécessitent– ou utilisent facultativement– des aides au traitement, qui sont dans la plupart des cas des produits chimiques, ou la régénération des milieux de traitement et des besoins en matériels, qui peuvent provoquer la libération des produits chimiques. Ces aides ou ces étapes de processus peuvent générer, généralement en fonction des conditions locales, une pollution nécessitant d'être prise en compte lorsque l'on considère l'utilisation d'une technique de traitement. Ainsi, une évaluation des aides au traitement et des produits chimiques libérés à partir des installations de régénération et leur sort le long de tout le processus peuvent être nécessaires dans des situations spécifiques.

La plupart des techniques de traitement des eaux résiduaires ont une chose en commun : la production de solides pendant le processus, ce qui permet au polluant d'être séparé du milieu aqueux, comme par exemple des boues trop activées ou des résidus filtrés ou décantés à partir des opérations de filtration ou de décantation. Si les boues ne sont pas recyclées, elles doivent être mises au rebut – c'est-à-dire traitées en externe et mises au rebut – ou traitées sur le site. Les techniques de traitement des boues sont, par exemple

- l'épaississement (voir Section 4.4.4.1)
- l'assèchement (voir Section 4.4.4.1)
- la stabilisation (voir Section 4.4.4.2)
- le conditionnement (voir Section 4.4.4.2)
- la réduction thermique des boues (voir Section 4.4.4.3).

#### **4.4.1.1 Techniques de séparation ou de clarification**

##### **4.4.1.1.1 Décantation (y compris la coagulation et la floculation) des solides**

## **Description**

La décantation – ou la clarification – consiste en la séparation des particules en suspension et du matériau flottant par décantation gravitationnelle. Les solides décantés sont retirés du fond sous la forme de boues, alors que le matériel surnageant est écrémé de la surface de l'eau. Lorsque les particules ne peuvent pas être séparées par de simples moyens gravitationnels, par exemple quand elles sont de trop faible taille, quand leur densité est trop voisine de celle de l'eau ou que leur forme est colloïdale, on ajoute des produits chimiques spéciaux pour que les solides se décantent (par exemple le sulfate d'aluminium, le sulfate de fer, le chlorure de fer).

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application et les avantages, ainsi que sur les inconvénients de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **Avantages environnementaux obtenus**

- séparation des métaux lourds ou d'autres composants dissous après la précipitation précédente (voir Section 4.4.1.2.1), souvent avec un soutien chimique (par exemple un flocculant), suivie à la fin par des processus de filtration (voir Sections 4.4.1.1.3 et 4.4.1.1.4)
- clarification de l'eau de pluie recueillie pour leurs contenus en solides tels que le sable ou la poussière dans un bassin de décantation
- processus de clarification des eaux résiduaires pour les matériaux de réaction tels que les composés métalliques émulsifiés, avec l'aide de l'addition de produits chimiques adéquats.

## **Effets inter-milieux**

- les boues décantées et les mousses écrémées, si elles ne sont pas recyclables ou adéquates pour une autre utilisation, doivent être mises au rebut en tant que résidus. En fonction de l'origine des eaux résiduaires, ces résidus peuvent contenir des composés dangereux qu'il conviendra de traiter en conséquence. Ces composés peuvent être des carbonates, des fluorures, des sulfures ou des hydroxydes (ou des oxydes) de métaux lourds, des mousses huileuses, etc.
- consommation de produits chimiques (coagulant/flocculant)
- consommation d'énergie
- le bruit et les odeurs peuvent constituer un problème.

## **Données opérationnelles**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **Applicabilité**

- généralement applicable.

## **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **Exemples d'usines**

- OMG à Harjavalta, Finlande.

## **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **4.4.1.1.2 Aéroflottation**

#### **Description**

La flottation est un processus dans lequel des particules solides ou liquides sont séparées de la phase des eaux résiduaires en s'attachant à des bulles d'air. Les particules flottantes s'accumulent à la surface de l'eau et sont recueillies avec des écrémeurs.

Les additifs flocculants, tels que les sels d'aluminium et de fer, la silice activée et divers polymères organiques, sont couramment employés pour aider au processus de flottation. Leur fonction, outre la coagulation et la floculation, est de créer une surface ou une structure capable d'absorber ou de piéger les bulles d'air.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les limites et les restrictions ainsi que sur les avantages et les inconvénients de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- séparation des métaux lourds des eaux résiduaires
- retrait des pigments des eaux résiduaires des respectives productions
- récupération des produits ou des matières premières, par exemple halogénures d'argent de la production de produits chimiques photographiques.

#### **Effets inter-milieux**

- le matériau séparé, s'il n'est pas recyclable, est mis au rebut en tant que résidu. La quantité dépend du matériau à retirer et de la quantité de produits chimiques coagulants et flocculants. Ceux-ci peuvent être tout à fait différents, selon l'application respective de l'aéroflottation
- consommation de produits chimiques (coagulant et flocculant)
- consommation d'énergie.

#### **Applicabilité**

- généralement applicable.

#### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.1.1.3 Filtration**

##### **Description**

La filtration décrit la séparation des solides des effluents des eaux résiduaires passant à travers un milieu poreux. Les filtres nécessitent typiquement une opération de nettoyage – lavage à contre-courant – avec un flux contraire d'eau douce et le matériau accumulé revenu dans le bassin de décantation (voir Section 4.4.1.1.1).

Les systèmes de filtres couramment employés sont, par exemple

- le filtre à milieu granulaire, ou filtre à sable, qui est largement employé en tant que dispositif de traitement des eaux résiduaires (le milieu des filtres à sable n'est pas obligatoirement du sable à proprement parler), principalement employé pour les faibles teneurs en solides
- les filtres à tambour par gravité, employés pour le traitement des eaux d'égout et le retrait des floccs de boues activées, son efficacité étant fonction du tissu du tamis
- le filtre rotatif sous vide, bien adapté à la filtration à précouche, qui est employé pour l'assèchement des boues huileuses et le désémulsion des slops
- le filtre sur membrane (voir Section 4.4.1.1.4)
- le filtre presse à bandes, qui est largement employé pour l'assèchement des boues, mais également pour les opérations de séparation des liquides et des solides
- le filtre presse, qui est habituellement employé pour l'assèchement des boues, mais également pour les opérations des liquides et des solides, adéquat pour des teneurs élevées en solides.

Dans le traitement des eaux résiduaires, la filtration est fréquemment employée en tant qu'étape finale de séparation après le processus de décantation (voir Section 4.4.1.1.1) ou de flottation (voir Section 4.4.1.1.2), si on souhaite obtenir de faibles émissions de particules.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les limites et les restrictions ainsi que sur les avantages et les inconvénients de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Avantages environnementaux obtenus**

- séparation du floc, des hydroxydes de métaux lourds, etc. après la décantation, pour faire face aux conditions de décharge
- assèchement des boues, matériau flottant, etc.

##### **Effets inter-milieux**

- consommation d'eau pour le lavage à contre-courant
- aides à la filtration
- énergie
- le bruit et les odeurs peuvent constituer un problème.

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.1.1.4 Filtration sur membrane (microfiltration ou ultrafiltration)**

### **Description**

La microfiltration (MF) et l'ultrafiltration (UF) sont des processus de filtration sur membrane qui séparent un liquide qui traverse une membrane en un perméat, qui traverse la membrane, et en un concentré, qui est retenu. La force motrice du processus réside dans la différence de pression à travers la membrane.

Les membranes employées pour la MF et l'UF sont des membranes de type poreux qui fonctionnent comme des tamis. Le solvant et les particules de taille moléculaire peuvent traverser les pores, alors que les particules en suspension, les particules colloïdales, les bactéries, les virus, et même des macromolécules de plus grande taille sont retenues.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les limites et les restrictions ainsi que sur les avantages et les inconvénients de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Avantages environnementaux obtenus**

La filtration sur membrane (par MF et par UF) est appliquée quand on désire obtenir des eaux résiduaires dépourvues de solides pour des installations en aval, par exemple l'osmose inverse, ou le retrait complet de contaminants dangereux tels que les métaux lourds. Le choix entre la MF et l'UF est fonction de la taille des particules.

### **Effets inter-milieux**

- consommation de matériau de membrane
- le traitement sur membrane produit un résidu (concentré) d'environ 10 % du volume de la charge d'origine, dans lequel les substances cibles sont présentes à des niveaux d'environ 10 fois leur concentration dans la charge d'origine. Une évaluation doit être mise en œuvre pour savoir si ce résidu doit être mis au rebut
- consommation de produits chimiques (par exemple anti-encrassement)
- consommation d'énergie.

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **4.4.1.2 Techniques physiques et/ou chimiques**

### **4.4.1.2.1 Précipitation**

#### **Description**

La précipitation est une manière chimique de constituer des particules qui peuvent être séparées par un processus additionnel, tel que la décantation (voir Section 4.4.1.1.1), l'aéroflottation (voir Section 4.4.1.1.2), la filtration (voir Section 4.4.1.1.3) le cas échéant suivie d'une microfiltration ou d'une ultrafiltration (voir Section 4.4.1.1.4). Des techniques fines de séparation par des techniques sur membrane peuvent être nécessaires pour protéger les installations en aval ou pour empêcher la décharge de particules dangereuses. Une technique consistant à retirer des précipités colloïdaux peut également s'avérer utile (par exemple des sulfures de métaux lourds).

Une installation de précipitation se compose habituellement d'un ou de deux réservoirs de mélange avec agitation, où l'agent, et éventuellement d'autres produits chimiques, sont ajoutés, un bassin de décantation et des cuves de stockage pour les agents chimiques. Le cas échéant – comme nous l'avons mentionné ci-dessus – d'autre(s) équipement(s) de traitement est ou sont ajouté(s). Le bassin de décantation peut être remplacé en aval par d'autres systèmes de collecte de boues.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application et les avantages, ainsi que sur les inconvénients de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **Avantages environnementaux obtenus**

Quand elle est employée avec d'autres techniques, la précipitation permet :

- la réduction de la teneur en métaux lourds, en sulfates, et en fluorures dans les eaux résiduaires libérées
- la possibilité de récupérer des métaux lourds et de les recycler dans la production de SCI ou dans des productions extérieures à l'installation des SCI.

#### **Effets inter-milieux**

Les principaux effets inter-milieux sont :

- la consommation de produits chimiques de précipitation (par exemple de la chaux, de la dolomie, de l'hydroxyde de sodium, du carbonate de sodium, de l'acide sulfurique), des flocculants et/ou des coagulants
- la consommation de produits chimiques destinés à régler le pH (par exemple du NaOH, du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- les précipités doivent être habituellement mis au rebut sous la forme de boues.

Le bruit ou les odeurs peuvent également constituer un problème. Pour obtenir des informations supplémentaires à ce sujet, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.2.

Paramètre	Taux de performances (%)	Niveau d'émission (mg/l)	Précipitation chimique	Floculants	Coagulants	Remarques
Aluminium		0 à 5,8 <sup>7</sup>				
Cadmium		< 0,01 <sup>7</sup>				
Chrome (III)						
Chrome (VI)		0,1 <sup>6</sup>				
Chrome total		0,1 <sup>3</sup> 0,08 <sup>4</sup> <0,05 <sup>7</sup> 1 - 2,5 <sup>5</sup>				
Cobalt		0,07 <sup>4</sup>				
Cuivre		0,01 <sup>4</sup> <0,08 <sup>7</sup>				
Fluorure		<50 <sup>6</sup>	Ca(OH) <sub>2</sub>			En l'absence de NH <sub>3</sub> libre ou d'autres agents complexants Ca <sup>2+</sup>
Fer						
Plomb	99,6 <sup>1</sup> – 99,95 <sup>1</sup> 46,6 <sup>2</sup> – 76,4 <sup>2</sup>	<0,05 <sup>7</sup> 0,5 <sup>3</sup> 5 <sup>1</sup> – 15 <sup>1</sup> 0,002 <sup>2</sup> –	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>1</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>1</sup>		Fe(III) et sels	

		0,00 <sup>4</sup>				
Mercur						
Nickel						
Phosphate						
Sulfate		2000 <sup>3</sup> 92 - 530 <sup>7</sup>				
Etain						
Zinc		0,13 <sup>4</sup> 0,08 – 0,46 <sup>7</sup>				

1 Valeurs obtenues dans une installation de SCI avant la décharge dans une station d'épuration des eaux usées lorsque le plomb est le seul polluant inorganique dans les eaux résiduaires.

2 Valeurs obtenues dans une installation de SCI quand du plomb est présent en même temps que du chlorure, du boron, du vanadium, du manganèse et du zinc dans les eaux résiduaires

3 Moyenne annuelle dans une installation de SCI après pré-traitement et avant décharge dans une station biologique d'épuration des eaux usées

4 Mesure dans une installation de SCI après pré-traitement et avant décharge dans une station municipale d'épuration des eaux usées

5 Dans une installation de SCI après pré-traitement et avant décharge dans une station centrale d'épuration des eaux

6 Commentaire TWG

7 Voir Tableau 6.10

**Tableau 4.2 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de techniques de précipitation**

Les niveaux d'émission pouvant être atteints pour les métaux lourds varient énormément, en fonction de leur situation particulière, comme par exemple :

- retrait d'une seule espèce de métal lourd d'une matrice d'eaux résiduaires inorganiques
- retrait d'un mélange de métaux lourds d'une matrice d'eaux résiduaires inorganiques
- retrait de métaux lourds d'une matrice d'eaux résiduaires organiques ayant tendance à former des complexes métalliques, par exemple des agents colorants.

## **Applicabilité**

- généralement applicable.

## **Exemples d'usines**

- usine UEB à Galdácano, Espagne
- usine Colorobbia, Italie.

## **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **4.4.1.2.2 Cristallisation**

#### **Description**

La cristallisation est une technique voisine de la précipitation. Contrairement à la précipitation, le précipité n'est pas constitué par une réaction chimique dans les eaux résiduaires, mais est produit sur du matériau d'ensemencement tel que du sable ou des minéraux, en travaillant sur un processus de lit fluidisé – un système de réacteur à pellets. Les pellets poussent et migrent vers le fond du réacteur. La force motrice du processus est le dosage du réactif et le réglage du pH. Il ne se produit aucun résidu boueux.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application et les avantages, et les inconvénients de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- abaissement ou récupération des métaux lourds.

#### **Effets inter-milieux**

- consommation de réactifs pour constituer les précipités
- présence du réactif dans les eaux résiduaires
- bruit.

#### **Données opérationnelles**

Voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **Applicabilité**

- généralement applicable.

## **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.1.2.3 Oxydation chimique**

##### **Description**

L'oxydation chimique est la conversion de polluants par des agents d'oxydation chimique autres que l'oxygène et l'air ou des bactéries en des composés similaires mais moins nocifs ou dangereux et/ou en des composants organiques à chaînes courtes et facilement biodégradables.

L'oxydation chimique est normalement appliquée lorsque les eaux résiduaires contiennent des contaminants qui ne sont pas facilement biodégradables, ou pas du tout biodégradables (par exemple les composants inorganiques), qui peuvent déranger les processus biologiques ou physico-chimiques dans une station d'épuration des eaux usées en aval ou qui possèdent des propriétés trop nocives pour leur permettre d'être libérées dans un réseau d'égouts courant.

Les oxydations chimiques à l'oxygène actif (ozone, peroxyde d'hydrogène), souvent accompagnées d'un rayonnement UV, sont employées, par exemple pour traiter les lixiviats des décharges publiques ou pour retirer les DOC réfractaires, les composants odorants ou les pigments colorants. Les réactions d'oxydation sont employées pour traiter les eaux résiduaires chargées de cyanures (voir Section 6.5.4.1).

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application et les avantages, ainsi que sur les inconvénients de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Avantages environnementaux obtenus**

- conversion des polluants en composants moins nocifs ou dangereux.

##### **Effets inter-milieux**

- utilisation d'un réactif d'oxydation (par exemple le peroxyde d'hydrogène).

##### **Données opérationnelles**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

##### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Exemples d'usines**

- CyPlus plant, Allemagne.

### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.1.2.4 Réduction chimique**

### **Description**

La réduction chimique est la conversion de polluants par des agents de réduction chimique en des composés similaires mais moins nocifs ou dangereux. Les agents de réduction chimiques courants sont, par exemple :

- le dioxyde de soufre
- le sulfure/métabisulfure d'hydrogène de sodium
- le sulfate ferreux
- le sulfure de sodium et l'hydrogène sulfuré de sodium
- l'urée ou l'acide amidosulfonique (à faible pH).

Ils sont mis en contact avec les espèces des résidus sous un pH adéquat et des conditions de concentration. La réduction chimique résulte normalement en des produits pouvant être traités plus facilement dans des installations en aval de traitement tel que la précipitation chimique. La réduction chimique est employée pour traiter les eaux résiduaires chargées de chrome (VI) lors de la production de certains spécialités pigmentaires inorganiques (voir Section 6.1).

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application et les avantages, ainsi que sur les inconvénients de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Avantages environnementaux obtenus**

- conversion des contaminants en des composés moins nocifs ou dangereux.

Des exemples de ces contaminants sont les suivants :

- le chrome (VI), qui est réduit en chrome (III)
- le chlore ou hypochlorite, qui est réduit en chlorure
- le peroxyde d'hydrogène, qui est réduit en eau et en oxygène
- le nitrite en employant de l'urée ou de l'acide amidosulfonique à faible pH.

### **Effets inter-milieux**

- utilisation d'un agent de réduction (par exemple le dioxyde de soufre, le sulfate ferreux).

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.1.2.5 Nanofiltration (NF)/Osmose inverse (OI)**

##### **Description**

Un processus sur membrane est la perméation d'un liquide à travers une membrane, pour être séparé en un perméat qui traverse la membrane et en un concentrat qui est retenu. La force motrice de ce processus est la différence de pression à travers la membrane.

Les membranes NF et OI peuvent retenir toutes les particules ayant une taille allant jusqu'à celle des molécules organiques et même les ions. Pour autant que la charge ne comporte pas de particules, ces membranes sont principalement employées quand on souhaite obtenir un recyclage complet du perméat et/ou du concentrat.

La NF est appliquée pour retirer les molécules organiques de plus grande taille et les ions multivalents afin de recycler et de réutiliser les eaux résiduaires ou d'en réduire leur volume et simultanément d'augmenter la concentration des contaminants de telle sorte que le processus subséquent de destruction soit réalisable.

L'OI est un processus destiné à séparer l'eau et les constituants dissous allant jusqu'aux espèces ioniques. Elle est appliquée quand on requiert un niveau élevé de pureté. La phase aqueuse séparée est recyclée et réutilisée.

Un exemple en est le retrait final des métaux lourds.

La NF et l'OI sont souvent employées associées avec des techniques de post-traitement pour le perméat, par exemple échange d'ions ou par adsorption de CAG.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Avantages environnementaux obtenus**

- retrait des métaux lourds des eaux résiduaires.

## **Applicabilité**

- généralement applicable.

## **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **4.4.1.2.6 Adsorption**

#### **Description**

L'adsorption est le transfert des substances solubles (solutés) de la phase des eaux résiduaires vers la surface de particules solides et hautement poreuses (l'adsorbant). L'adsorbant dispose d'une capacité limitée de retrait de chaque composé. Quand cette capacité est épuisée, l'adsorbant est « épuisé » et doit être remplacé par du nouveau matériau. L'adsorbant épuisé doit être soit régénéré soit incinéré.

L'adsorbant le plus courant pour la purification par adsorption des eaux résiduaires dans le secteur des SCI est le charbon actif. Il est employé en granulés (CAG) en colonnes ou en poudre (CAP) dosé pour un réservoir ou pour un bassin de traitement. D'autres adsorbants inorganiques courants sont l'alumine activée ou l'hydroxyde de fer en granulés, adéquats pour le retrait d'anions (par exemple le phosphate, l'arséniate, l'antimonite).

Comme la surface active adsorbante est souvent responsable de bouchages et de blocages, les eaux résiduaires doivent être dépourvues de contenus solides aussi totalement que possible, ce qui rend souvent nécessaire une étape de filtration en amont.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- retrait des métaux lourds des eaux résiduaires
- retrait de la DOC et des particules responsables de la coloration des eaux résiduaires.

#### **Effets inter-milieux**

- consommation d'adsorbant (par exemple de charbon actif)
- consommation d'énergie et/ou de produits chimiques pour régénérer l'adsorbant
- libération des contaminants dans l'eau et/ou dans l'air pendant le processus de régénération
- mise au rebut de l'adsorbant s'il ne peut pas régénéré.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur les effets des approches transversales, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.3.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	Mg/l	
DOC	60 <sup>1</sup>	<600 <sup>1</sup>	CAG, température ambiante

<sup>1</sup> Source des données : UEB, usine de Galdácano, Espagne

Tableau 4.3 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de la technique d'adsorption

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Economie

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Motivation pour la mise en application

Réduction des niveaux des DOC et retrait des particules responsables de la coloration des eaux résiduaires.

### Exemples d'usines

- UEB usine de Galdácano, Espagne.

### Documentation de référence

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.1.2.7 Echange d'ions**

##### **Description**

L'échange d'ions est le retrait des constituants ioniques non désirés ou dangereux des eaux résiduaires et leur remplacement par des ions plus acceptables à partir d'une résine d'échange d'ions, dans laquelle ils sont temporairement retenus puis libérés vers un liquide de régénération ou de lavage à contre-courant.

L'échange d'ions est réalisable en tant que traitement de fin de canalisation, mais sa plus grande valeur réside dans son potentiel de récupération. Il est couramment employé en tant qu'opération intégrée dans le traitement des eaux résiduaires, par exemple pour récupérer l'eau de rinçage et les produits chimiques des processus.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Avantages environnementaux obtenus**

- retrait des ions de métaux lourds (cationiques ou anioniques, par exemple le  $\text{Cr}_3^+$  ou le cadmium et ses composés, avec de faibles concentrations en charges, le  $\text{CrO}_4^{2-}$  également avec des concentrations élevées en charge) des eaux résiduaires
- composés inorganiques ionisables, tels que le  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

##### **Effets inter-milieux**

- consommation de résines d'échange d'ions
- consommation d'énergie et de produits chimiques pour la régénération des résines
- libération des contaminants dans l'eau pendant le processus de régénération.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur les effets inter-milieux, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

##### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.1.2.8 Évaporation**

## **Description**

L'évaporation des eaux résiduaires est un processus de distillation dans lequel l'eau est la substance volatile, laissant le concentrat en tant que résidu du fond aller au rebut. L'objectif de cette opération est de réduire le volume des eaux résiduaires ou de concentrer des liqueurs mères. La vapeur volatile est recueillie dans un condensateur et l'eau condensée est recyclée, le cas échéant après un traitement subséquent.

Le fait de travailler sous vide réduit la température d'ébullition et permet le recyclage de substances qui autrement se décomposeraient.

Lorsque la récupération du matériau est l'objectif principal, une opération de pré-traitement est requise avant que l'évaporation ne puisse commencer. Des exemples de pré-traitement sont les suivants :

- addition d'acides, de bases, etc. afin de réduire la volatilité des composés moléculaires
- séparation des phases liquides libres insolubles, par exemple de l'huile
- opérations physiques et chimiques pour séparer les métaux lourds et/ou d'autres solides.

Un traitement additionnel, par exemple l'incinération, après l'évaporation est nécessaire, si le concentrat n'est pas recyclé.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **Avantages environnementaux obtenus**

- récupération des substances de valeur
- retrait des contaminants des effluents de eaux résiduaires.

## **Effets inter-milieux**

- utilisation d'énergie.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur les effets inter-milieux, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **Applicabilité**

- généralement applicable.

## **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **Exemples d'usines**

- Austin Plant, République Tchèque (voir Section 6.4.4.2).

## **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.1.2.9 Stripping**

##### **Description**

Le stripping des eaux résiduaires est une opération au cours de laquelle les eaux résiduaires sont mises au contact d'un flux élevé de courant gazeux afin de transférer les polluants volatiles de la phase aqueuse à la phase gazeuse. Les polluants sont retirés du gaz rectifié afin de pouvoir être recyclés dans le processus et réutilisés. Les organiques et les inorganiques volatiles sont transférés des eaux résiduaires au gaz résiduaires, en augmentant ainsi considérablement la surface de l'eau polluée exposée. L'évaporation de l'eau, cependant, réduit la température des eaux résiduaires, réduisant ainsi la volatilité des contaminants.

Le stripping s'applique à des contaminants volatiles séparés, par exemple de l'eau.

- l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré, leur volatilité est fortement fonction de la température et du pH, et par conséquent le contrôle du pH est essentiel (pH > 9,5 avec l'ammoniac, pH de 2 à 3 avec l'hydrogène sulfuré)
- l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré en même temps qu'une unité de stripping à la vapeur en deux étapes.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Avantages environnementaux obtenus**

- récupération des substances de valeur
- retrait des contaminants des effluents des eaux résiduaires.

##### **Effets inter-milieux**

- consommation d'énergie
- consommation de produits chimiques pour régler le pH
- consommation d'agents anti-encrassement.

Le stripping ne s'emploie pas en tant que processus individuel. Il nécessite au moins un traitement du gaz en aval. Les volatiles retirés sont soit recyclés vers un processus de production ou traités (lavage, adsorption, oxydation thermique ou catalytique). En général, le traitement du gaz rectifié est une étape essentielle du processus et qui est parfois plus compliquée que l'opération de stripping elle-même. Pour obtenir un traitement efficace au total, à la fois l'étape du stripping et le traitement du gaz rectifié doivent être soigneusement réglés l'un par rapport à l'autre.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur les effets inter-milieux, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

##### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.1.2.10 Incinération**

### **Description**

L'incinération des eaux résiduaires est l'oxydation par l'air des contaminants des eaux résiduaires organiques et inorganiques et l'évaporation simultanée de la partie aqueuse à une pression normale et dans une fourchette de température de 730 à 1200 °C, ou inférieure à cette fourchette lorsque des catalyseurs sont employés. Dans l'industrie chimique, l'incinération des eaux résiduaires est souvent menée à bien de manière centrale ou, sous la forme d'une co-incinération, dans des usines de combustion de résidus. Les produits réactionnels sont le dioxyde de carbone, l'eau et d'autres composés inorganiques (oxydes d'azote, oxydes de soufre, halogénures d'hydrogène, phosphates, composés de métaux lourds), en fonction des contaminants présents.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Avantages environnementaux obtenus**

- retrait des eaux résiduaires contaminées.

### **Effets inter-milieux**

- consommation du carburant nécessaire (quand le processus ne peut pas être mis en œuvre de manière autothermique)
- génération de gaz résiduaires provenant de l'incinération (effluents gazeux de combustion pouvant contenir du HCl, du SO<sub>x</sub>, du NO<sub>x</sub>, etc.).

Pour obtenir des informations supplémentaires sur les effets inter-milieux, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Applicabilité**

La technique s'applique quand les eaux résiduaires contaminées :

- ne sont pas facilement biodégradables
- peuvent gêner le processus biologique dans une station d'épuration des eaux usées biologique en aval
- possèdent des propriétés trop nocives pour être libérées dans un réseau courant d'égouts.

### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Exemples d'usines

- production LANXESS de composés phosphorés à Leverkusen, Allemagne.

### Documentation de référence

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## 4.4.2 Techniques de traitement de gaz résiduaires

### 4.4.2.1 Techniques de traitement de gaz résiduaires pour réduire la matière particulaire

Il a été reconnu que les poussières constituent un problème environnemental clé dans la production de substances SCI (voir Section 1.3). Les principales sources de poussières dans la production de substances SCI et les principales techniques employées dans le secteur des SCI pour réduire les poussières sont présentées sur la Figure 4.2. Les caractéristiques des poussières ainsi que les propriétés du gaz transportant les poussières (toutes deux présentées sur la Figure 4.2) sont des facteurs déterminants à prendre en considération au moment du choix des techniques de réduction des poussières.

Source	Source
Mixing	Mélange
Grinding/milling	Moulage
Drying	Séchage
Temperature	Température
Humidity	Humidité
pH	pH
Combustion/calcination	Combustion/calcination
Temperature	Température
Storage and handling	Stockage et manipulation

includes conveying	comprend le transport
Dust characteristics	Caractéristiques des poussières
Morphology/size of particles	Morphologie/taille des particules
Particle weight	Poids des particules
Particle hardness	Dureté des particules
Stoking properties	Propriétés de stockage
Temperature of particles	Température des particules
Properties of the carrier gas	Propriétés du véhicule gazeux
Flowrate	Débit
Temperature	Température
Humidity	Humidité
pH	pH
Abatement (individual or in combination)	Réduction (individuelle ou en combinaison)
Fabric/filtre en céramique	Filtre en céramique/textile
ESP	PES
Cyclone	Cyclone
Scrubber	Laveur
(neutral or alkaline)	(neutre ou alcalin)

Figure 4.2 : Sources principales de poussière et techniques de réduction employées dans le secteur des SCI

#### 4.4.2.1.1 Séparateurs

## Description

Le flux gazeux résiduaire est passé dans une chambre dans laquelle les poussières, les aérosols et/ou les gouttelettes sont séparés du gaz sous l'influence de la gravité et de l'inertie de masse, l'effet étant augmenté en réduisant la vitesse du gaz par des moyens conceptuels, par exemple des chicanes, des lamelles ou d'une gaze métallique.

Un séparateur est généralement installé en tant que phase préliminaire par rapport à divers systèmes de filtres à poussière, laveurs, tours de refroidissement, etc. Il est employé, par exemple pour empêcher que le liquide de lavage ne soit entraîné avec les gaz résiduaire purifiés et/ou pour retirer les particules abrasives. Il n'est pas applicable pour traiter les particules dans les gaz d'évacuation.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Avantages environnementaux obtenus

- cette technique empêche que le liquide de lavage ne soit entraîné avec les gaz résiduaire purifiés
- retrait des particules abrasives pour protéger les systèmes de filtres à poussière.

### Effets inter-milieux

- les résidus sont les poussières séparées et/ou les gouttelettes séparées qui doivent être mises au rebut quand leur réutilisation ou leur remise en circulation ne s'avère pas possible. En fonction de sa source, la poussière séparée peut être contaminée par un contenu toxique et dangereux pour lequel il convient de considérer un traitement additionnel ou une mise au rebut
- consommation d'énergie pour le fonctionnement des ventilateurs.

### Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.4.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	Mg/l	
MP	10-90 <sup>1</sup>		En fonction de la taille du MP

<sup>1</sup> Source : document CWW BREF

Tableau 4.4 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de la technique des séparateurs

## **Applicabilité**

- généralement applicable.

## **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.2.1.2 Cyclones**

##### **Description**

Les cyclones utilisent l'inertie pour retirer les particules des courants gazeux, en transmettant des forces centrifuges, habituellement avec une chambre conique. Ils fonctionnent en créant un vortex double à l'intérieur du corps du cyclone. Le gaz entrant est forcé en un mouvement circulaire vers le bas du cyclone près de la surface interne du tube du cyclone. Au fond, le gaz tourne et remonte en spirale à travers le centre du tube et sort par la partie supérieure du cyclone. Les particules dans le courant gazeux sont forcées vers les parois du cyclone par la force centrifuge du gaz tournant mais elles s'opposent à la force de traînée fluide du gaz allant et venant à travers le cyclone et en sortant. Les grandes particules atteignent la paroi du cyclone et sont recueillies dans une trémie inférieure, alors que les petites particules quittent le cyclone avec le gaz sortant.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Avantages environnementaux obtenus**

Les cyclones sont utilisés pour contrôler le matériau particulaire, et essentiellement pour les MP >10 µm. Il existe cependant des cyclones très efficaces conçus pour être efficaces même pour des MP<sub>2,5</sub>.

Les cyclones eux-mêmes ne sont généralement pas adéquats pour satisfaire à la réglementation concernant la pollution de l'air, mais ils servent de pré-nettoyeurs pour des appareils de contrôle final plus onéreux tels que les filtres textiles (voir Section 4.4.2.1.5) ou les précipitateurs électrostatiques (voir Section 4.4.2.1.4). Ils sont largement utilisés après des opérations de séchage par pulvérisation et après des opérations de broyage, de moulage et de calcination.

##### **Effets inter-milieux**

- si elle n'est pas recyclée dans la production, la poussière récupérée est émise en tant que résidus et doit être mise au rebut. La quantité dépend de la charge de poussière dans le gaz résiduaire. En fonction de sa source, la poussière séparée peut être contaminée par des substances toxiques et/ou dangereuses.

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

##### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Exemples d'usines**

- usine COLOROBBIA, Italie.

### Documentation de référence

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### 4.4.2.1.3 Laveur de poussière en humide

##### Description

Le lavage humide de la poussière est une variante du lavage humide du gaz (voir Section 4.4.2.2.4), employant les mêmes techniques ou des techniques équivalentes pour réduire ou récupérer la matière particulaire outre les composés gazeux.

Les différents laveurs employés sont principalement :

- les laveurs à garniture fibreuse
- les laveurs à garnissage mobile
- les laveurs à plaques
- les laveurs à pulvérisation
- les laveurs à impact
- les laveurs venturi.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### Avantages environnementaux obtenus

- réduction ou récupération de la MP.

##### Effets inter-milieux

- consommation d'eau
- consommation d'énergie.

##### Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.5.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	Mg/l	

MP	50 - >99 <sup>1</sup>		En fonction du type de laveur
COV	50 - >99 <sup>1</sup>		En fonction du type de laveur
SO <sub>2</sub>	80 - >99 <sup>1</sup>		
HCl	90 <sup>1</sup>		Obtenu avec des laveurs venturi
HF	90 <sup>1</sup>		Obtenu avec des laveurs venturi
NH <sub>3</sub>	94 - 99 <sup>1</sup>		
<sup>1</sup> Source : document CWW BREF			

Tableau 4.5 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de laveurs de poussière en humide

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

### **Economie**

Voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Exemples d'usines**

- OMG à Harjavalta, Finlande.

### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### 4.4.2.1.4 Précipitateur électrostatique (PES)

##### Description

Un PES est un appareil destiné au contrôle des particules qui emploie des forces électriques pour mouvoir des particules entraînées à l'intérieur d'un courant gazeux résiduaire vers les plaques des collecteurs. Les particules entraînées reçoivent une charge électrique quand elles traversent une couronne dans laquelle circulent les ions gazeux. Les électrodes se trouvant au centre du parcours du cheminement sont maintenues à une tension élevée et génèrent un champ électrique qui force les particules vers les parois du collecteur.

La tension pulsatoire en CC requise se situe habituellement dans une fourchette de 20 à 100 kV. Les PES à jet d'ions fonctionnent typiquement dans une fourchette de 100 à 150 kV pour obtenir une meilleure efficacité de séparation— en particulier submicronique.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### Avantages environnementaux obtenus

Les PES sont employés pour retirer la matière particulaire jusqu'à MP<sub>2,5</sub> et les polluants de l'air de plus faible taille et dangereux, tels que la plupart des métaux (avec une exception remarquable, celle du mercure).

##### Effets inter-milieux

- consommation d'énergie.

##### Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.6.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	mg/Nm <sup>3</sup>	
MP	99-99,2 <sup>1</sup>		
MP <sub>10</sub>	97,1 - 99,4 <sup>1</sup>		
MP <sub>2,5</sub>	96 - 99,2 <sup>1</sup>		

Poussière		5-15 <sub>1</sub>	Pour PES bien conçus et correctement dimensionnés
<sup>1</sup> Source : document CWW BREF			

Tableau 4.6 : Données opérationnelles associées à l'utilisation d'un PES

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.2.1.5 Filtres en tissu et en céramique**

### **Description**

Dans le cas d'un filtre en tissu, le gaz résiduaire est passé à travers un tissu étroitement tissé ou feutré, de sorte que la matière particulaire est recueillie sur le tissu par tamisage ou par d'autres mécanismes. Les filtres en tissu peuvent se présenter sous la forme de feuilles, de cartouches ou de sacs (le type le plus courant) avec un certain nombre de filtres unitaires en tissu logés dans un groupe. La galette de poussière qui se forme sur le filtre peut significativement augmenter l'efficacité de la collecte.

Les filtres en tissu sont utiles pour recueillir la matière particulaire présentant des résistivités électriques soit trop faibles soit trop élevées pour les PES. On a trouvé que l'ajout d'une installation de filtres à sac en aval d'un PES donne lieu à des émissions particulières très faibles.

Lorsque les charges des gaz résiduaires se composent de particules relativement grandes, il peut être employé des collecteurs mécaniques en amont tels que des cyclones, des PES ou des refroidisseurs par pulvérisation pour réduire la charge du filtre en tissu, en particulier à des teneurs élevées d'admissions.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Avantages environnementaux obtenus

Le filtre en tissu est essentiellement employé pour retirer la matière particulaire jusqu'à  $<MP_{2,5}$  et les polluants dangereux de l'air sous une forme particulaire ( $MP_{HAP}$ ), tels que les métaux (à l'exception du mercure). En association avec les systèmes d'injection (y compris l'adsorption, l'injection de chaux sèche et de bicarbonate de soude et l'injection de chaux semi-sèche) en aval de l'installation de filtres à sac, il peut être également appliqué pour retirer les contaminants gazeux spécifiques.

### Effets inter-milieux

- consommation de tissu pour les filtres
- consommation d'énergie.

### Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.7.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	mg/Nm <sup>3</sup>	
MP	99 - 99,9 <sup>1</sup>	$<1 - 10^1$	

<sup>1</sup> Source : document CWW BREF

Tableau 4.7 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de filtres en tissu et en céramique

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Economie

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Exemples d'usines

- usine COLOROBRIA, Italie.

### Documentation de référence

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.2.1.6 Filtre dépoussiéreur à deux étages**

##### **Description**

Le filtre dépoussiéreur à deux étages contient une gaze métallique en tant que matériau filtrant. Une galette de filtre est construite lors de la première étape de filtration et la filtration en elle-même a lieu lors de la seconde étape. En fonction de la goutte de pression à travers le filtre, la seconde étape est nettoyée et le système inverse l'ordre des deux étapes (la première étape devient la seconde et vice versa). Un mécanisme pour retirer la poussière filtrée est intégré dans le système. La poussière tombe au fond de la chambre d'où elle doit être retirée.

Comme une gaze métallique possède une capacité de chargement plus importante qu'un filtre en tissu, il est requis une zone de filtration moins importante (c'est-à-dire moins de matériau de filtration). Cet avantage, cependant, est habituellement éliminé du fait du système à deux étages.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Avantages environnementaux obtenus**

Le filtre dépoussiéreur à deux étages est essentiellement utilisé pour retirer la matière particulaire. En combinaison avec les systèmes d'injection (y compris l'adsorption, l'injection de chaux semi-sèche), il peut être également employé pour retirer des contaminants gazeux spécifiques.

##### **Effets inter-milieux**

- si elle n'est pas recyclée dans la production, la poussière séparée doit être en conséquence mise au rebut. Ce type de poussière peut être classé comme résidu dangereux
- consommation de matériau pour les filtres
- consommation d'air comprimé pour le nettoyage
- consommation d'énergie.

## Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.8.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	mg/Nm <sup>3</sup>	
MP		≈1 <sup>1</sup>	Virtuellement indépendant de l'admission

<sup>1</sup> Source : document CWW BREF

Tableau 4.8 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de filtres dépoussiéreurs à deux étages

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Economie

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Documentation de référence

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.2.1.7 Filtre Haute Efficacité pour les Particules de l'Air (HEPA)**

##### **Description**

Le moyen de filtrage est constitué par du papier ou de la fibre de verre feutrée de forte densité. Le courant de gaz résiduaire est passé à travers le moyen de filtrage, dans lequel la matière particulaire est recueillie. La galette de poussière qui se forme sur le moyen de filtrage peut augmenter l'efficacité de la collecte.

Les filtres HEPA sont applicables à de la matière particulaire submicronique entre  $MP_{0,12}$  et  $MP_{0,3}$  ainsi qu'à des polluants dangereux de l'air qui se trouvent sous une forme particulaire, tels que les métaux lourds (à l'exception du mercure).

Les filtres HEPA sont mieux appliqués dans des situations dans lesquelles il est requis une efficacité de collecte très efficace de matière particulaire submicronique, et dans lesquelles la matière particulaire toxique et/ou dangereuse ne peut pas être nettoyée par d'autres filtres, par exemple par du matériel chimique et biologique. Ils sont installés en tant que composant final dans un système de collecte, en aval d'autres dispositifs tels que des PES ou des filtres à sac. Les filtres HEPA requièrent une pré-filtration pour retirer la matière particulaire de grande taille, tels que des cyclones ou des laveurs venturi pour réduire la MP de grande taille, et des filtres à sac ou à cartouche standards pour éliminer par filtration la  $>MP_{2,5}$ .

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Avantages environnementaux obtenus**

- la matière particulaire submicronique entre  $MP_{0,12}$  et  $MP_{0,3}$  est réduite avec les polluants dangereux de l'air qui se trouvent sous une forme particulaire, tels que les métaux lourds (à l'exception du mercure).

##### **Effets inter-milieux**

- si elle n'est pas recyclée dans la production, la poussière séparée doit être en conséquence mise au rebut. Ce type de poussière peut être classé comme résidu dangereux
- consommation de matériau pour les filtres
- consommation d'énergie.

## Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.9.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	mg/Nm <sup>3</sup>	
MP		>0,0001 <sup>1</sup>	
MP <sub>0,01</sub>	>99,99 <sup>1</sup>		
MP <sub>0,1</sub>	>99,9999 <sup>1</sup>		
<sup>1</sup> Source : document CWW BREF			

Tableau 4.9 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de filtres HEPA

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Economie

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Documentation de référence

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### 4.4.2.1.8 Filtre à Air de Haute Efficacité (HEAF)

##### Description

Un HEAF est un filtre à lit plat dans lequel les aérosols s'associent en gouttelettes. Des gouttelettes extrêmement visqueuses demeurent sur le filtre en tissu et peuvent éventuellement boucher le filtre. Quand une valeur préréglée de différence de pression est atteinte, le tissu du filtre doit être remplacé par un nouveau filtre propre, qui peut être changé pendant les opérations en continu, parce que le tissu du filtre est présenté sur un rouleau. Les gaz résiduels traités quittent le dispositif de traitement par un filtre à brouillard, qui doit séparer la couche entraînée de gouttelettes visqueuses.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### Avantages environnementaux obtenus

- les aérosols sont retirés, par exemple les COV condensables.

##### Effets inter-milieux

- consommation de matériau pour les filtres
- consommation d'énergie.

##### Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.10.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	mg/Nm <sup>3</sup>	
Gouttelettes	99 <sup>1</sup>		
Aérosols	99 <sup>1</sup>		
<sup>1</sup> Source : document CWW BREF			

Tableau 4.10 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de filtres HEAF

## **Applicabilité**

- généralement applicable.

## **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **4.4.2.1.9 Dévésiculeur**

#### **Description**

Les dévésiculeurs les plus courants (les débrouillardeurs, les débrumiseurs) sont des tampons à mailles. Les tampons filtres à mailles se composent habituellement d'un matériel monofilament métallique ou synthétique tissé ou réticulé en une configuration aléatoire ou spécifique et sont utilisés pour la filtration en profondeur, qui se fait sur toute la profondeur du filtre. Les particules solides de poussière demeurent dans le filtre jusqu'à ce que celui-ci soit saturé et doit donc être nettoyé par lessivage rapide. Quand le dévésiculeur est employé pour recueillir des gouttelettes et/ou aérosols, il est habituellement auto-nettoyant, drainé par le liquide. Ils fonctionnent par captage mécanique et dépendent de la vitesse. Des séparateurs d'angle de chicanes sont également employés comme dévésiculeurs.

La base de la dimension du filtre est constituée par le débit des gaz résiduaux, les teneurs de la vidange et la charge du filtre.

Les dévésiculeurs sont destinés à retirer les particules d'une taille spécifique. Du fait du risque d'obturation des tampons à mailles de haute efficacité, il est nécessaire de les nettoyer régulièrement. Si on néglige de les nettoyer, les contaminants peuvent se solidifier à l'intérieur des tampons et le lessivage rapide suivant des tampons se révèle inefficace.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- les polluants sous forme de brumes, tels que les gouttelettes et les aérosols, sont retirés. Quand le matériau des filtres est nettoyé sur place, les dévésiculeurs sont également applicables aux particules solides solubles dans les liquides. Du fait de l'obturation, ils sont moins adéquats pour les poussières solides et les vapeurs grasses. Ils protègent le matériel des particules de poussière

solides et liquides pour empêcher l'usure et la friction sur les supports et les logements des souffleurs.

Les dévésiculateurs de haute efficacité peuvent être employés en tant que dispositifs primaires. Ils constituent de plus en plus une option viable pour ce qui a trait à l'efficacité du retrait, aux économies d'eau et aux économies dans un grand nombre de processus qui développent des brumes tels que l'acide sulfurique, les composés à base de nickel, l'hydroxyde de sodium, l'acide nitrique et les composés à base de chrome.

### **Effets inter-milieux**

- consommation de matériau pour les filtres
- consommation de liquide de lavage
- consommation d'énergie.

### **Données opérationnelles**

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.11.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	mg/Nm <sup>3</sup>	
Gouttelettes	99 <sup>1</sup>		
Aérosols	99 <sup>1</sup>		

<sup>1</sup> Source : document CWW BREF

Tableau 4.11 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de dévésiculateurs

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **4.4.2.2 Techniques de traitement des gaz résiduaux destinées à réduire les COV et les composés inorganiques**

### **4.4.2.2.1 Séparation sur membrane**

#### **Description**

La séparation des gaz sur membrane prend en considération la perméabilité sélective des vapeurs organiques quand elles traversent une membrane. Les vapeurs organiques possèdent un taux de perméation considérablement plus élevé que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène ou le dioxyde de carbone (10 à 100 fois plus élevé). Le courant de gaz résiduaux est comprimé et passé à travers la membrane. Le perméat enrichi peut être récupéré par des procédés tels que la condensation (voir Section 4.4.2.2.2) ou l'adsorption (voir Section 4.4.2.2.3), ou il peut être réduit, par exemple par oxydation catalytique (voir Section 4.4.2.2.8). Le processus est surtout adéquat pour les concentrations plus élevées en vapeurs. Dans la plupart des cas, un traitement additionnel est nécessaire pour atteindre des niveaux de concentration suffisamment bas pour décharger.

Les séparateurs par membrane sont conçus comme des modules, par exemple comme des modules capillaires, fabriqués comme une couche polymère.

Un système de séparation par membrane séparation se compose :

- des modules des membranes
- d'un compresseur
- d'une unité de récupération (par exemple d'un condensateur, d'un adsorbent)
- de bouches d'air et de canalisations
- éventuellement d'un second niveau pour un traitement additionnel.

Pour créer la différence nécessaire de pression entre les côtés charge et perméat de la membrane (0,1 – 1 MPa), le système fonctionne soit par un moyen d'excès de pression du côté charge et de vide (environ 0,2 kPa) du côté perméat ou par les deux.

Pendant l'augmentation de la concentration de la vapeur à l'intérieur de l'unité de la membrane, le niveau de concentration peut s'élever d'une valeur inférieure à une valeur supérieure à la limite explosive et ainsi développer un mélange explosif. La sécurité est donc un problème crucial et des mesures doivent être prises pour éviter ces situations ou pour gérer le risque.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- récupération des COV

### Effets inter-milieux

- consommation d'énergie.

### Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.12.

Paramètre	Taux de performances %	Remarques
COV	Jusqu'à 99,9 <sup>1</sup>	Récupération des COV, unité de condensation en aval et en amont
Hydrocarbure	90 - 99 <sup>1</sup>	Processus de récupération des hydrocarbures, unité de condensation en aval
<sup>1</sup> Source : document CWW BREF		

Tableau 4.12 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de la séparation sur membrane

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Economie

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Documentation de référence

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.2.2.2 Condensation et condensation cryogénique**

##### **Description**

La condensation est une technique qui élimine les vapeurs de solvants d'un courant de gaz résiduaire en réduisant sa température en dessous de son point de rosée.

Il existe différents procédés de condensation, en fonction de la fourchette de température du fonctionnement :

- condensation par refroidissement, température de condensation abaissée à environ 25 °C
- condensation par réfrigération, température de condensation abaissée à environ 2 °C
- condensation par la saumure, température de condensation abaissée à environ -10 °C
- condensation par la saumure ammoniacale, température de condensation abaissée à environ -40 °C (une étape) ou -60 °C (deux étapes)
- condensation cryogénique, température de condensation abaissée à environ -120 °C, en pratique souvent mise en œuvre entre -40 et -80 °C dans le dispositif de condensation
- condensation par gaz inerte en circuit fermé.

La condensation est mise en œuvre par des moyens de refroidissement directs (c'est-à-dire par contact entre le gaz et le liquide de refroidissement) ou indirects (c'est-à-dire par un refroidissement par un échangeur de chaleur). La condensation indirecte est préférée parce que la condensation directe nécessite une étape supplémentaire de séparation. Les systèmes de récupération varient de simples condensateurs uniques à des systèmes plus complexes de multi-condensateurs conçus pour maximiser la récupération de l'énergie et des vapeurs.

La condensation cryogénique peut se charger de tous les COV et polluants inorganiques volatils, quelles que soient leurs tensions de vapeur individuelles.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction des composés inorganiques volatils et des substances odorantes.

##### **Effets inter-milieux**

- la génération d'eaux résiduaire (la quantité générée par l'installation de condensation est directement proportionnelle à la quantité de condensat, laquelle, à son tour, est directement proportionnelle à la teneur en humidité et à la température choisie de refroidissement)
- consommation de moyen de refroidissement (par exemple de l'air, de l'eau, de la saumure, de la saumure ammoniacale, de l'azote)
- consommation d'énergie.

## Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.13.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	mg/Nm <sup>3</sup>	
Odeur	60-90 <sup>1</sup>		
Ammoniac	20-60 <sup>1</sup>		
<sup>1</sup> Source : document CWW BREF			

Tableau 4.13 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de condensation

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Economie

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Documentation de référence

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### 4.4.2.2.3 Adsorption

##### Description

L'adsorption est une réaction hétérogène dans laquelle les molécules gazeuses sont retenues sur une surface solide (adsorbant) qui préfère les composés spécifiques aux autres et qui par conséquent les retire des courants d'effluents. Lorsque la surface a adsorbé presque autant qu'elle le peut, le contenu adsorbé est désorbé en tant que partie de la régénération de l'adsorbant. Quand ils sont désorbés, les contaminants se trouvent généralement à une concentration plus élevée et peuvent être soit récupérés soit réduits (détruits).

Les types majeurs de systèmes d'adsorption sont les suivants :

- adsorption à lit fixe
- adsorption à lit fluidisé
- adsorption à lit mobile en continu
- adsorption modulée en pression (PSA).

Les adsorbants typiques sont, par exemple

- le charbon actif granulaire (CAG), l'adsorbant le plus courant ayant une large gamme d'efficacité et non restreint à des composés polaires ou non polaires ; le CAG peut être imprégné avec, par exemple, des oxydants tels que le permanganate de potassium ou avec des composés de sulfure (améliorant ainsi la rétention des métaux lourds)
- les zéolites (dont les propriétés sont fonction de leur fabrication, fonctionnant en tant que tamis moléculaires, échangeurs d'ions sélectifs ou adsorbants de COV hydrophobes)
- les particules polymères macroporeuses, qui sont employées sous la forme de granules ou de perles, qui ne sont pas hautement sélectives vis-à-vis des COV
- le gel de silice
- les silicates de sodium et d'aluminium.

Outre les procédés de régénération continue et simultanée, il existe plusieurs procédés pour régénérer l'adsorbant des adsorbants à lit fixe :

- la régénération modulée en température
- la régénération sous vide
- la PSA.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### Avantages environnementaux obtenus

- récupération des COV
- réduction des polluants (substances dangereuses provenant des installations de production ou de traitement – par exemple une station d'épuration des eaux usées – tels que les COV, les odeurs, les traces de gaz, etc.) qui ne peuvent être remis en circulation ou utilisés d'une autre façon quelle qu'elle soit, éventuellement avec du CAG comme adsorbant, et qui ne sont pas régénérés mais incinérés.

L'application en tant que technologie de réduction n'est pas recommandée pour les gaz résiduels ayant des teneurs en COV très élevées, parce que les conditions nécessaires de régénération auraient des effets négatifs sur la rentabilité. Il existe normalement des techniques plus adéquates.

### Effets inter-milieux

- consommation d'adsorbants
- consommation d'énergie
- consommation d'eau de refroidissement.

### Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.14.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	mg/Nm <sup>3</sup>	
COV	80 - 95 <sup>1</sup>		CAG
Odeur	80 - 95 <sup>1</sup>		CAG, zéolite
Mercure		<0,01 - 0,05 <sup>1</sup>	CAG
Hydrogène sulfuré	80 - 95 <sup>1</sup>		CAG
<sup>1</sup> Source : document CWW BREF			

Tableau 4.14 : Données opérationnelles associées à l'utilisation d'adsorption

### Applicabilité

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Economie

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Documentation de référence

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### 4.4.2.2.4 Lavage des gaz en humide

##### Description

Le lavage en humide (ou absorption) est un transfert de masse entre un gaz soluble et un solvant – souvent de l'eau – au contact l'un de l'autre. Le lavage physique est préféré pour la récupération chimique, alors que le lavage chimique est restreint au retrait et à la réduction de composés gazeux. Le lavage physico-chimique joue un rôle intermédiaire. Le composant est dissous dans le liquide absorbant et impliqué dans une réaction chimique réversible, qui permet la récupération du composant gazeux.

En fonction des polluants à retirer, plusieurs liquides aqueux de lavage sont employés :

- de l'eau, pour retirer les solvants et les gaz tels que les halogénures d'hydrogène ou l'ammoniac, avec pour objectif principal la récupération et la réutilisation de ces contaminants
- des solutions alcalines, pour retirer les composants acides tels que les halogénures d'hydrogène, le dioxyde de soufre, les phénols, le chlore ; également employés pour le lavage de la deuxième étape pour retirer les halogénures d'hydrogène résiduels après l'absorption aqueuse de la première étape ; désulfuration des biogaz.
- des solutions alcalines et d'oxydation, c'est-à-dire des solutions alcalines avec de l'hypochlorite de sodium, du dioxyde de chlore, de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène
- des solutions de sulfite d'hydrogène de sodium, pour retirer l'odeur (par exemple des aldéhydes)
- des solutions de  $\text{Na}_2\text{S}_4$  pour retirer le mercure des gaz résiduels
- des solutions acides, pour retirer l'ammoniac.

Divers types de laveurs sont employés, par exemple

- les laveurs à garniture fibreuse
- les laveurs à garnissage mobile
- les laveurs absolus
- les laveurs à plaques
- les laveurs à pulvérisation.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### Avantages environnementaux obtenus

- retrait des polluants gazeux, tels que les halogénures d'hydrogène, le  $\text{SO}_2$ , l'ammoniac, le sulfure hydrogéné
- retrait du  $\text{SO}_2$  ou des halogénures d'hydrogène
- retrait de la poussière avec certains types de laveurs (voir Section 4.4.2.1.3).

## Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.15.

Paramètre	Taux d'émission	Niveau d'émission	Remarques
	%	mg/Nm <sup>3</sup>	
Fluorure d'hydrogène	>99 <sup>1</sup>	<50 <sup>1</sup>	Eau
		<1 <sup>1</sup>	Alcalin
Chlorure d'hydrogène	>99 <sup>1</sup>	<50 <sup>1</sup>	Eau
		<10 <sup>1</sup>	Alcalin
Acide chromique		<0,1-1 <sup>1</sup>	Eau
Ammoniac	>99,9 <sup>1</sup>	<1 <sup>1</sup>	Acide
Dioxyde de sulfure	80 - 99 <sup>1</sup>	<40 <sup>1</sup>	Alcalin
Sulfure d'hydrogène	90 - 95 <sup>1</sup>		Alcalin
Composés inorganiques	95 - 99 <sup>1</sup>		

<sup>1</sup> Source : document CWW BREF

Tableau 4.15 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de laveurs de gaz en humide

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Economie

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### Documentation de référence

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### 4.4.2.2.5 Retrait du HCN et du NH<sub>3</sub> des gaz résiduares

##### Description

Le cyanure d'hydrogène (HCN) et l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) sont retirés des gaz résiduares en employant un laveur alcalin avec une solution de NaOH et un laveur acide avec une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pour chaque laveur, la solution est mise en circulation entre un vase tampon et le laveur. Il est prélevé régulièrement un échantillon de la solution dans chaque laveur et la solution est changée si la teneur en OH libre est trop faible pour l'absorption du HCN du courant des gaz résiduares ou si la teneur en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> libre est trop faible pour l'absorption de l'ammoniac. Lorsque cela s'avère possible, la solution employée du laveur alcalin est recyclée dans le processus pour remplacer les matières premières. La solution de sulfate d'ammonium constituée dans le laveur acide peut être recyclée hors site (par exemple dans des usines de fabrication de fertilisants).

Pour des raisons de sécurité, le confinement secondaire du laveur acide est strictement séparé du confinement secondaire du laveur alcalin et du reste du bâtiment de production. Le but en est d'empêcher, en cas d'accident, que les acides viennent au contact de solutions contenant du cyanure, ceci créant une situation qui conduirait à l'émission de HCN dans l'environnement, essentiellement dans les régions où se déroulent des activités professionnelles.

Une vue d'ensemble schématique de cette technique est présentée sur la Figure 4.3.

Waste gas with traces of HCN and NH <sub>3</sub>	Gaz résiduares avec traces de HCN et de NH <sub>3</sub>
Recycled back into the process	Recyclé dans le processus
Alkaline scrubber	Laveur alcalin
Buffer	Tampon
NaCN solution	Solution de NaCN
NaOH solution	Solution de NaOH
Secondary containment only for alkaline substances	Confinement secondaire uniquement pour les substances alcalines
Acidic scrubber	Laveur acide
Buffer	Tampon
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution	Solution de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cleaned gas	Gaz nettoyé
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution	Solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Recycled off-site	Recyclé hors site

Secondary containment only for acidic substances	Confinement secondaire uniquement pour les substances acides
--	--

Figure 4.3 : Retrait du HCN et du NH<sub>3</sub> des gaz résiduaires

### Avantages environnementaux obtenus

- retrait du HCN et du NH<sub>3</sub> des gaz résiduaires
- pas d'eaux résiduaires du laveur alcalin (réutilisation de la solution du laveur alcalin dans le processus pour remplacer les matières premières)
- la séparation stricte du confinement acide et alcalin réduit le risque d'émissions dangereuses dans l'éventualité d'un accident.

Les niveaux obtenus d'émissions pour le retrait du HCN et du NH<sub>3</sub> des gaz résiduaires sont présentés dans le Tableau 4.16.

	Concentration	Débit	Référence
HCN	1 mg/m <sup>3</sup>	3 g/h	CyPlus, Allemagne
NH <sub>3</sub>	1,2 mg/m <sup>3</sup>	3 g/h	

Tableau 4.16 : Niveaux d'émissions obtenus pour le retrait du HCN et du NH<sub>3</sub> des gaz résiduaires

### Effets inter-milieux

- consommation d'énergie.

### Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.17.

	Débit et concentrations à l'admission du système de traitement	Référence

Capacité de traitement	Courant gazeux	3400 m <sup>3</sup> /h 50 mg/ m <sup>3</sup> HCN 20 mg/ m <sup>3</sup> NH <sub>3</sub>	CyPlus, Allemagne
Efficacité totale	99,2 %		

Tableau 4.17 : Données opérationnelles pour le retrait du HCN et du NH<sub>3</sub> des gaz résiduaire

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Economie**

- coûts d'exploitation faibles
- coût de la réduction pour les matières premières.

### **Motivation pour la mise en application**

- retrait des composés toxiques des gaz résiduaire.

### **Exemples d'usines**

- CyPlus, Allemagne.

#### 4.4.2.2.6 Systèmes d'oxydation à deux lits

##### Description

Un système de RTO (*OTR - Oxydation Thermique Régénératrice*) à deux lits fournit un mode de conversion du gaz chargé en solvant en vapeur de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O.

Le système d'oxydation comprend une chambre à deux lits renforcée et isolée remplie de milieux d'échangeur de chaleur en céramique. Le courant gazeux est automatiquement contrôlé par un mécanisme de distributeur à clapet sans fuites qui change la direction du courant gazeux à intervalles réguliers grâce à un système de Programmable Logic Control (PLC) (*Contrôle de Logique Programmable*) intégral avec des diagnostics par télémétrie à distance au moyen d'un modem. Du fait d'une teneur élevée en oxygène du gaz du processus, une combustion complète se produit facilement quand la température d'inflammation est atteinte dans le système d'oxydation (typiquement de 870 à 927 °C pour la OTR et de 316 à 427 °C pour la RCO (*OCR – Oxydation Catalytique Régénératrice*)). Les hydrocarbures du processus sont convertis en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. Avec une concentration suffisante en solvants dans le gaz entrant du processus (400+ PPM), l'exotherme de la libération de chaleur des solvants sera suffisant pour que la destruction des COV soit auto-entretenu et sans flammes (pas de NO<sub>x</sub>), sans énergie de chaleur auxiliaire supplémentaire requise du brûleur. Le haut degré de récupération de chaleur (typiquement récupération de chaleur primaire de 95 %) obtenu est le résultat du transfert de la chaleur régénératrice. L'air du processus chargé en COV entre dans un lit poreux rempli de milieux de transfert de la chaleur en céramique à haute température. L'air est préchauffé par le premier lit de récupération de la chaleur, passe à travers une chambre de combustion centrale dans laquelle les hydrocarbures sont oxydés en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau, puis il sort d'un deuxième lit de récupération de la chaleur dans lequel la chaleur est transférée de l'air chaud vers le lit. Afin d'éviter une distribution de température irrégulière à travers le système d'oxydation, la direction du courant gazeux est changée à intervalles réguliers par le mécanisme de changement du courant du distributeur à clapet automatique et les contrôles PLC pour maintenir un profil de température régulière entre les deux lits.

##### Avantages environnementaux obtenus

- réduction des COV >99 %
- récupération de la chaleur >95 %. Le niveau des NO<sub>x</sub> est négligeable.

##### Effets inter-milieux

- génération de CO<sub>2</sub> (et de vapeur de H<sub>2</sub>O).

##### Données opérationnelles

L'air du processus chargé en COV entre dans un lit poreux rempli de milieux de transfert de la chaleur en céramique à haute température. L'air est préchauffé par le premier lit de récupération de la chaleur, passe à travers une chambre de combustion centrale dans laquelle les hydrocarbures sont oxydés en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau, puis il sort d'un deuxième lit de récupération de la chaleur dans lequel la chaleur est transférée de l'air chaud vers le lit. Afin d'éviter une distribution de température irrégulière à travers le système d'oxydation, la direction du courant gazeux est changée à intervalles réguliers par le

mécanisme de changement du courant du distributeur à clapet automatique et les contrôles du PLC pour maintenir un profil de température régulière entre les deux lits.

### **Applicabilité**

Pour les sources des points de 1 680 à 136 200 m<sup>3</sup>/h, des unités mobiles existent également pour un usage temporaire.

#### 4.4.2.2.7 Incinération des effluents gazeux contenant des Composés Organiques Volatiles (COV)

##### Description

Les matières premières employées peuvent contenir de faibles quantités de Composés Organiques Volatiles (par exemple du benzène) qui peuvent être trouvés dans plusieurs courants gazeux du processus de production. Les courants gazeux contenant des COV sont identifiés et séparés des autres. Les COV sont incinérés dans un réchauffeur d'air fonctionnant au gaz naturel. L'énergie de l'incinération est récupérée. L'air de séchage en circulation est chauffé avec cette énergie. La Figure 4.4 présente un schéma de cette technique.

Combustion air natural gas	Air de combustion de gaz naturel
Air with traces of VOCs	Air avec des traces de COV
Moist product	Produit humide
Combustion air	Air de combustion
Incineration with heat recovery	Incinération avec récupération de la chaleur
Circulation of process air	Circulation de l'air du processus
Dryer and gas-solid separator	Séchoir et séparateur gaz-solides
Dry product	Produit sec

Figure 4.4 : Incinération de l'air du processus contenant des Composés Organiques Volatiles (COV)

Du fait du risque de la formation de dioxine et/ou de furane (PCDD/F) quand des composés chlorés sont incinérés, les conditions de fonctionnement suivantes sont généralement considérées adéquates pour l'incinération de substances organiques halogénées (ces conditions sont mentionnées dans plusieurs réglementations de l'UE sur l'incinération, par exemple la Directive 2000/76/CE sur l'incinération des résidus) :

- température >1 100 °C (850 °C pour l'incinération de résidus ayant moins de 1 % de substances organiques halogénées)
- temps de résidence >2 s
- teneur en oxygène >3 %.

En outre, les conditions qui favorisent la formation de dioxines et/ou de furanes de suite après la combustion doivent être évitées. Ceci s'obtient par un « bain rapide » des gaz de post-combustion en les refroidissant très rapidement de températures élevées à une température inférieure à la fenêtre de température de la re-formation des dioxines et/ou des furanes.

Ces mesures sont destinées à maintenir les émissions de PCDD/F en dessous de 0,1 ng TEQ/Nm<sup>3</sup>.

En cas de combustion de substances de COV halogénées, un laveur HCl est nécessaire.

### Avantages environnementaux obtenus

- retrait des COV (par exemple le benzène) des gaz résiduaux
- économies en gaz naturel pour faire fonctionner le réchauffeur d'air.

Les niveaux d'émission obtenus sont présentés dans le Tableau 4.18.

	Concentration en COV	Débit	Référence
Gaz résiduaux	<0,6 mg/m <sup>3</sup>	0,4 g/h	CyPlus, Allemagne

Tableau 4.18 : Niveaux d'émissions obtenus après l'incinération des COV

### Effets inter-milieux

- aucun.

### Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.19.

		Débit et concentrations à l'admission du système de traitement	Référence
Capacité de traitement	Courant gazeux	2500 m <sup>3</sup> /h Concentration en benzène variable	CyPlus, Allemagne
Efficacité totale	99,9 %		

Tableau 4.19 : Données opérationnelles pour l'incinération des COV

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Economie**

- réduction des coûts d'énergie
- coûts d'investissement comparativement faibles.

### **Motivation pour la mise en application**

- retrait des composés toxiques des gaz résiduaux.

### **Exemples d'usines**

CyPlus plant, Allemagne.

#### **4.4.2.2.8 Oxydation catalytique**

##### **Description**

Les systèmes oxydants catalytiques fonctionnent de manière très similaire à celle des systèmes oxydants thermiques, la différence principale étant que le gaz, après être passé à travers la zone de la flamme, traverse un lit catalytique. Le catalyseur a pour effet d'augmenter la vitesse de la réaction d'oxydation, permettant la conversion à des températures réactionnelles plus faibles que dans les unités d'oxydation thermique. Par conséquent, les catalyseurs permettent également l'emploi de systèmes oxydants de moindre taille.

Les gaz résiduels sont chauffés par des brûleurs auxiliaires à environ de 300 à 500 °C avant d'entrer dans le lit catalytique. La température d'échappement maximum conçue du catalyseur est typiquement de 500 à 700 °C.

Le procédé de mise en contact du courant gazeux avec le catalyseur sert à distinguer les systèmes d'oxydation catalytiques. Il est utilisé tant le système à lit fixe que le système à lit fluidisé.

Les catalyseurs pour l'oxydation des COV sont typiquement :

- soit les métaux précieux tels que le platine, le palladium et le rhodium, sur céramique
- soit les métaux ou les métaux de base, sur pellets de céramique
- soit des oxydes métalliques simples ou mélangés, souvent sur un véhicule mécaniquement fort, tels que les oxydes de cuivre, de chrome, de manganèse, de nickel, de cobalt, etc.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

##### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction d'émissions de COV
- réduction d'émissions de CO et de MP (ces dernières nécessitant des appareils de fonctionnement spéciaux).

##### **Effets inter-milieux**

- consommation d'énergie.

## Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.20.

Paramètre	Taux de performances %	Niveau d'émission (mg)
COV	90 - 99,9 <sup>1</sup>	<1 - 20 <sup>1</sup>
CO	>98 <sup>1</sup>	
MP <sub>10</sub>	50 - 99,9 <sup>1</sup>	
<sup>1</sup> Source : document CWW BREF		

Tableau 4.20 : Données opérationnelles associées à l'utilisation de l'oxydation catalytique

## Applicabilité

L'oxydation catalytique est surtout adéquate pour les systèmes ayant de plus faibles volumes d'échappement, quand il se produit une faible variation du type et de la concentration des COV, et lorsque les poisons catalytiques ou d'autres contaminants sont absents.

## Economie

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## Documentation de référence

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### 4.4.2.3 Techniques de traitement des gaz résiduaires destinées à réduire les polluants gazeux dans les effluents gazeux de combustion

#### 4.4.2.3.1 Injection de sorbant pour réduire les gaz acides et les fluorures

##### Description

Le principe de la réaction de l'injection de sorbant de la Flue-Gas Desulphurisation (DGC) (*Désulfuration des Gaz de Combustion*) est l'introduction de matériau réactif dans un courant de gaz résiduaires, et sa dispersion dans ceux-ci. Le matériau réagit avec des espèces de  $SO_x$  pour constituer un solide qui doit être retiré par la suite du courant de gaz résiduaires (en employant par exemple un PES ou un filtre à sac). Les sorbants les plus employés sont les suivants :

- la chaux
- l'hydrogénocarbonate de sodium (bicarbonate de soude)
- le carbonate de soude (la soude).

Le choix du sorbant dépend de sa disponibilité. Il s'agit, dans la plupart des cas, d'un matériau naturel, comme par exemple le calcaire, la dolomie ou des composés hydratés dérivés de ces matières premières. Ces sorbants sont également efficaces pour retirer d'autres gaz acides, en particulier le chlorure et le fluorure d'hydrogène. Si ces gaz acides sont destinés à être récupérés, il est nécessaire de pré-traiter les gaz résiduaires (lavage à l'eau, voir Section 4.4.2.2.4).

Il existe trois types de techniques d'injection de sorbants :

- injection de sorbant sec
- injection de sorbant semi-sec (ou semi-humide)
- injection humide de lait de chaux.

**Dans le cas de l'injection de sorbant sec**, le sorbant sec en fine poudre est soit injecté dans le courant des gaz de combustion soit ajouté dans une tour d'adsorption, cette dernière étant le procédé le plus efficace. Quand le sorbant est injecté dans le courant gazeux, cette opération peut être effectuée en diverses positions en fonction de la température et des conditions dans lesquelles il est le plus réactif.

**Dans le cas de l'injection de sorbant semi-sec**, le sorbant est ajouté sous la forme d'une suspension ou d'une solution (gouttelettes) dans une chambre de réaction de telle sorte que le liquide soit continuellement en cours d'évaporation pendant la réaction. Le résultat en est un produit sec, recueilli à la base de la chambre ou dans un appareil d'abaissement de particules.

**Dans le cas de l'injection de sorbant humide**, le  $SO_2$  est retiré des gaz de combustion dans l'absorbeur DGC par contact direct avec une suspension aqueuse de calcaire finement moulu (lait de chaux), après avoir quitté le système de contrôle des particules et être passé à travers un échangeur de chaleur. Le gaz de combustion lavé passe à travers un dévésiculateur et est déversé dans l'air par une cheminée ou une tour de refroidissement. Les produits réactionnels sont retirés de l'absorbeur et envoyés pour déshydratation et traitement supplémentaire.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- abaissement des gaz acides (par exemple SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HCl, HF) dans les gaz résiduels.

#### **Effets inter-milieux**

- dans le cas d'une sorption sèche ou semi-sèche, le résidu est un mélange du sorbant d'origine et des produits réactionnels qui, s'il ne peut pas être récupéré ou recyclé, doit être mis au rebut
- consommation de sorbant
- consommation d'énergie pour l'injection de sorbant sec et semi-sec
- consommation d'eau pour l'injection de sorbant humide et semi-sec.

#### **Données opérationnelles**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **Applicabilité**

- généralement applicable.

#### **Economie**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **Exemples d'usines**

- Colorobbia, Italie (voir également la Section 6.1.4.3).

#### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### 4.4.2.3.2 Réduction sélective de NO<sub>x</sub> (RCNS et SCR)

##### Description

La réduction sélective de NO<sub>x</sub> implique l'injection de composés de NH<sub>2</sub>-X (dans lesquels X = H, CN ou CONH<sub>2</sub>) dans le courant de gaz de combustion, en réduisant les oxydes d'azote en azote et en eau. L'agent de réduction le plus courant est une solution aqueuse à 25 % d'ammoniac ou de l'ammoniac pur. D'autres agents de réduction sont des solutions d'urée, de la nitrolime ou de la cyanamide.

Il existe différents variants de réduction sélective de NO<sub>x</sub> :

- réduction non catalytique sélective (RCNS)
- réduction catalytique sélective (RCS).

**Avec la RCNS**, l'agent de réduction est injecté dans la zone dans laquelle les effluents gazeux ont atteint une température de 930 à 980 °C, tandis que l'urée est injectée dans une zone où la température des gaz est de 950 à 1050 °C. L'injection a lieu après la combustion et avant tout autre traitement. La température, le rapport molaire NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> et le temps de résidence sont les principaux paramètres pour une efficacité de réduction optimum. Les températures se situant en dessous du niveau mentionné ci-dessus ont pour conséquence l'émission d'un ammoniac non converti (rejet d'ammoniac) ; les températures significativement supérieures au niveau oxydent l'ammoniac en NO<sub>x</sub>. La RCNS est mise en œuvre avec un rapport molaire NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> de 0,5 à 0,9. À des niveaux supérieurs (>1,2), un rejet d'ammoniac peut également se produire, ceci générant des aérosols de chlorure et de sulfate d'ammonium, qui passent à travers le filtre et provoquent des panaches blanches visibles au-dessus des cheminées des effluents gazeux. Le temps de résidence et la qualité du mélange sont décisifs pour l'efficacité de la réaction. Un temps de résidence trop court provoquera un rejet d'ammoniac.

**Avec la RCS**, le courant d'effluents gazeux et l'agent injecté sont passés à travers un catalyseur, à des températures de fonctionnement de 200 à 500 °C, selon le catalyseur. Le mélange optimum, c'est-à-dire le rapport molaire NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>, sur le catalyseur est vital. Le rapport molaire est habituellement maintenu en dessous de 1,1 afin de limiter le risque de rejet d'ammoniac.

Les températures considérablement plus faibles par rapport à la RCNS rendent possible l'installation de la RCS en aval d'autres dispositifs de traitement tels que l'abaissement de poussière et la DGC. Avec ce processus Denox « froid », un mélange d'air (pour contrôler la teneur optimum en oxygène) et d'ammoniac est ajouté après la DGC. Le courant de gaz de combustion désulfuré nécessite d'être réchauffé à la température de réaction nécessaire. L'avantage de cette procédure réside dans le fait que, du fait qu'il n'y a pas d'adsorption en poussière, il n'y a pas de risque de rejet d'ammoniac.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction de l'azote de processus tels que la production chimique, la combustion ou les fours des processus.

### **Effets inter-milieux**

- consommation d'ammoniac
- consommation de vapeur pour évaporer l'ammoniac
- consommation d'énergie.

### **Données opérationnelles**

- voir le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Economie**

- voir CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

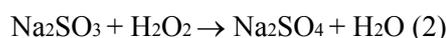
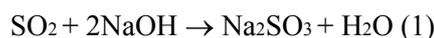
#### **4.4.2.3.3 Techniques de l'abaissement du SO<sub>2</sub> en humide**

##### **Description**

Des émissions de dioxyde de sulfure sont générées si du sulfure est ajouté en tant qu'agent de réduction au processus de la réaction. Il existe plusieurs procédés de traitement hors gaz pour l'élimination du SO<sub>2</sub> :

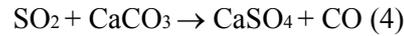
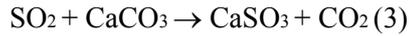
- lavage à la soude caustique.

Quand on lave à la soude caustique, le SO<sub>2</sub> est converti en sulfite de sodium. Dans certains cas, il peut être ajouté du peroxyde d'hydrogène à l'effluent, afin d'accélérer la génération de sulfate de sodium.



- lavage au carbonate de calcium – Désulfuration des Gaz de Combustion (DGC).

Quand on lave avec du carbonate de calcium, le SO<sub>2</sub> est converti en sulfite de calcium ou en une bouillie de sulfate de calcium.



La réaction (4) ne peut avoir lieu qu'à une température élevée (>900 °C) :

#### Avantages environnementaux obtenus

- abaissement du SO<sub>2</sub>.

Les niveaux d'émission atteints sont donnés dans le Tableau 4.21.

	Concentration	Débit	Référence
Gaz résiduaire	100 - 200 mg/Nm <sup>3</sup>		

Tableau 4.21 : Niveaux d'émissions obtenus après l'abaissement du SO<sub>2</sub>

### 4.4.3 Techniques de traitement combinées des eaux résiduaires et des gaz résiduaires

#### 4.4.3.1 Lavage et recyclage de cyanures de gaz résiduaires et d'eaux résiduaires en employant du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en tant qu'agent oxydant

##### Description

Les cyanures (sous la forme de gaz de HCN) sont retirés des gaz résiduaires en employant un laveur avec une solution de NaOH (ou une solution de KOH). La solution est mise en circulation entre un vase tampon et le laveur. Il est prélevé régulièrement un échantillon de la solution et la solution est changée si la teneur en OH libre est trop faible pour l'absorption du HCN du courant des gaz résiduaires. La solution épuisée chargée avec des cyanures est ensuite reconditionnée (le reconditionnement consiste en fait à mélanger la solution épuisée afin d'obtenir une concentration en CN assez constante et homogène) avec d'autres courants d'eaux résiduaires riches en CN pour remplacer les matières premières dans le processus de production (dans les cas où des composés de cyanure sont fabriqués). Un courant d'eaux résiduaires faible en CN sort de l'unité de reconditionnement. Le cyanure restant est détruit en même temps que les courants d'eaux résiduaires faibles en CN en employant un réglage du pH et une destruction oxydante avec du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Une vue d'ensemble schématique de cette technique est présentée sur la Figure 4.5.

Waste gas with traces of HCN	Gaz résiduaire avec traces de HCN
Water with high cyanide content	Eau à teneur élevée en cyanure
Return to process	Retour au processus
Scrubber	Laveur
Buffer	Tampon
Reconditionning	Reconditionnement
Water with low cyanide content	Eau à faible teneur en cyanure
NaOH/KOH or H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH/KOH ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cleaned gas	Gaz nettoyé
NaOH or KCN solution	Solution de NaOH ou KCN
Water with low cyanide content	Eau à faible teneur en cyanure
pH adjustment	Réglage du pH
Oxidation	Oxydation
Waste water to biological treatment	Eau résiduaire vers traitement biologique

Figure 4.5 : Lavage et recyclage des cyanures des gaz résiduaire et des eaux résiduaire

L'utilisation de la technologie basée sur l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (par opposition à l'hypochlorite, par exemple) ne génère pas de sels ni de sous-produits de composés halogènes organiques adsorbables.



#### Avantages environnementaux obtenus

- retrait du HCN/CN<sup>-</sup> des gaz résiduaire et des eaux résiduaire
- réutilisation des courants d'eaux résiduaire en tant que matières premières
- pas de composés halogènes organiques adsorbables dans les eaux résiduaire
- pas de résidus contaminés.

Les niveaux obtenus d'émission pour la décharge dans une station d'épuration des eaux usées biologique sont donnés dans le Tableau 4.22.

	Concentration	Débit	Référence
Gaz résiduaires	1 mg HCN/m <sup>3</sup>	3 g HCN/h	CyPlus, Allemagne
Eaux résiduaires	1,1 mg CN/l	2,3 g CN/h	

Tableau 4.22 : Niveaux d'émissions obtenus après lavage et recyclage des cyanures

### Effets inter-milieux

- consommation d'énergie.

### Données opérationnelles

Les données opérationnelles sont présentées dans le Tableau 4.23.

		Concentrations	Référence
Capacité de traitement	Courant gazeux	3400 m <sup>3</sup> /h 50 mg HCN/m <sup>3</sup>	CyPlus, Allemagne
	Eaux résiduares ayant une concentration élevée en CN	1 m <sup>3</sup> /h 5 % CN	
	Eaux résiduares ayant une faible concentration en CN	15 m <sup>3</sup> /h 700 mg HCN/m <sup>3</sup>	
Efficacité totale	99,9 %		

Tableau 4.23 : Données opérationnelles pour le lavage et le recyclage des cyanures

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Economie

Réduction des coûts pour le traitement des eaux résiduares du fait de l'absence de charge de composés halogènes organiques adsorbables. La technique est pratiquée dans certaines installations.

### Motivation pour la mise en application

- retrait des composés toxiques des gaz résiduares et des eaux résiduares.

### Exemples d'usines

- usine CyPlus, Allemagne.



## **4.4.4 Techniques de traitement de résidus liquides (non aqueux) et solides**

### **4.4.4.1 Epaissement et déshydratation**

#### **Description**

L'épaissement des boues et la déshydratation des boues sont des opérations destinées à augmenter la teneur en solides des boues et à retirer une partie de la fraction aqueuse. Leur avantage présente une diminution substantielle (d'environ cinq fois ou plus) du volume pour faciliter les opérations de traitement subséquentes ainsi que la baisse de la taille nécessaire et de la capacité du matériel de traitement. Les deux traitements ne diffèrent que de par le volume de l'eau retirée.

Les techniques courantes sont les suivantes :

- épaissement par gravité ou décantation, en employant un bac de décantation
- épaissement centrifuge (également une technique de déshydratation), idéal pour une capture importante de solides, mis en œuvre soit par centrifugeuse à bol plein pour solides ou par centrifugeuse à panier imperforé
- épaissement par flottation
- épaissement par tables d'égouttage, en employant une table d'égouttage se mouvant sur des rouleaux d'entraînement, la boue conditionnée ajoutée à une extrémité dans une boîte de charge et de distribution, la boue striée et ridée par une série de lames racleuses, permettant ainsi à l'eau libérée de passer à travers la table
- épaissement par tambours rotatifs, l'unité comprenant un système de conditionnement de boue avec une charge de polymère et des écrans cylindriques rotatifs dans lesquels le polymère et de la boue fine sont mélangés pour flocculer et sont ensuite séparés de l'eau dans les tambours à écrans rotatifs
- déshydratation par filtre presse à bande, dans laquelle la boue conditionnée est introduite dans une section de drainage par gravité pour être épaissie et séparée de l'eau par gravité, cette opération étant assistée sous vide, celui-ci améliorant simultanément le drainage et réduisant l'odeur ; puis de la pression est appliquée dans un secteur de basse pression, dans laquelle la boue est pressée entre des bandes poreuses opposées pour libérer davantage d'eau
- déshydratation par filtre presse, dans laquelle la séparation des solides et des liquides a lieu à haute pression, la boue étant forcée à travers une série de tissus filtres pour retenir les particules sous la forme d'une galette de filtre et le filtrat est recyclé dans l'usine de traitement des eaux résiduaires.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la description, l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction du volume des résidus destiné à faciliter les opérations de traitement subséquentes.

#### **Effets inter-milieux**

- consommation d'énergie
- consommation de produits chimiques (par exemple flocculants, polymères)
- consommation d'eau de lavage

- les effluents aqueux nécessitent d'être traités dans la station d'épuration des eaux usées
- le bruit et les odeurs peuvent constituer un problème.

### **Données opérationnelles**

Les niveaux obtenus d'émissions et les taux de performances sont présentés dans le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Economie**

- des informations économiques peuvent être trouvées dans le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **4.4.4.2 Stabilisation et conditionnement**

### **Description**

La stabilisation des boues des eaux d'égout est une opération de pré-traitement précédant l'épaississement et/ou la déshydratation.

Les techniques de stabilisation sont les suivantes :

- stabilisation chimique, employant surtout le calcaire en tant que pré-traitement, c'est-à-dire avant la déshydratation, ou en tant que post-traitement, c'est-à-dire après la déshydratation, pour augmenter le pH jusqu'à >12 et ainsi tuer les pathogènes
- stabilisation thermique, en chauffant les boues dans un appareil à pression à des températures allant jusqu'à 260 °C et des pressions allant jusqu'à 2,8 MPa pendant environ 30 minutes. Cette technique est également employée comme technique de conditionnement
- digestion aérobie, mise en œuvre dans une cuve – similaire au processus aérobie des boues activées pour le traitement des eaux résiduaires – avec de l'air ou de l'oxygène pur et une agitation adéquate, ayant pour résultat une réduction de 75 à 80 % de la teneur en boues activées ; cette technique est une option intéressante quand on considère la digestion des boues séparées
- digestion anaérobie, mise en œuvre dans une cuve sans air dans une gamme mésophile (de 30 à 38 °C) ou thermophile (de 49 à 57 °C) et produisant un mélange gazeux combustible (de 65 à 70 % de méthane, de 25 à 30 % de dioxyde de carbone, de faibles quantités d'azote, d'hydrogène, de sulfure hydrogéné, etc.) avec une faible valeur de chauffage d'environ 22 MJ/Nm<sup>3</sup>
- double stabilisation des boues, associant une digestion thermophile aérobie en amont et une digestion mésophile anaérobie en aval.

L'objectif du conditionnement des boues est d'améliorer les conditions de l'épaississement et/ou de la déshydratation. Les techniques de conditionnement sont les suivantes :

- utilisation du conditionnement chimique, par exemple le chlorure ferrique, la chaux, l'alun et les polymères organiques (coagulants et floculants)
- le conditionnement thermique, en chauffant les boues dans un appareil à pression.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur l'application, les avantages et les inconvénients, ainsi que sur les limites et les restrictions de la technique, nous vous invitons à consulter le document CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction ou élimination de la quantité des constituants odorants
- réduction de la quantité des solides biodégradables dans les boues
- amélioration de la déshydratation
- réduction des pathogènes
- réduction ou élimination du risque de putréfaction.

#### **Effets inter-milieux**

- consommation de produits chimiques (par exemple la chaux, les polymères)
- consommation d'énergie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable.

#### **Documentation de référence**

CWW BREF [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

#### **4.4.4.3 Réduction thermique des boues**

En général, la réduction thermique des boues n'est pas mise en œuvre dans une installation de SCI. Seuls les sites de plus grandes dimensions effectuent généralement ce type de traitement des boues, les autres sites sous-traitant leurs boues en externe.

Les raisons en sont qu'il est nécessaire de disposer de personnel compétent, que le capital et les coûts d'entretien sont considérables et que les avantages tirés de la chaleur générée ne concernent normalement que les usines de plus grande taille ou disposant déjà du matériel [21, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## 4.5 Infrastructure

### 4.5.1 Systèmes du Cleaning-In-Place (CIP) (*Nettoyage Sur Place*) du matériel pollué par des composés solides dangereux

#### Description

Au cours de la production, des composés solides dangereux (par exemple du cyanure solide) peuvent se développer dans les canalisations, dans les appareils et dans les cuves et peuvent finalement provoquer un dysfonctionnement ou un blocage du matériel. Un système de Nettoyage Sur Place (CIP) permet un nettoyage et un rinçage faciles du matériel en circuit fermé. Avec un tel système, les travailleurs ne sont pas exposés à des émissions nocives. L'eau de rinçage contenant le matériau dangereux est recueillie dans un système de canalisation fermé et stocké dans des cuves. L'eau de rinçage est recyclée dans la production lorsque ceci s'avère possible pour réduire l'utilisation d'eau douce en tant que matière première. Lorsque les composés solides dangereux sont des produits fabriqués dans l'installation, des produits hors spécification peuvent (s'ils sont solubles) être dissous dans les cuves qui recueillent l'eau de rinçage et recyclés dans le processus afin de réduire la quantité de résidus dangereux produits. Une vue d'ensemble de cette technique est présentée dans la Figure 4.6.

Rinsing water	Eau de rinçage
Off-specification solid hazardous compound	Composé solide dangereux hors spécification
Return to process	Retour au processus
Equipment with a CIP system	Matériel muni d'un système CIP
Water with hazardous compound content	Eau à teneur en composés dangereux
Closed collecting system for rinsing waters	Système de collecte en circuit fermé pour les eaux de rinçage
Recycling back into process	Recyclage vers le processus

Figure 4.6 : Système de Nettoyage Sur Place (CIP) d'un matériel pollué par des composés solides dangereux

### Avantages environnementaux obtenus

- pas de résidus solides contenant des composés dangereux
- recyclage des eaux résiduaires contenant des composés dangereux dans le processus
- réduction de la consommation de matières premières (c'est-à-dire d'eau douce)
- protection des travailleurs
- réduction d'émissions dans l'environnement et dans les zones de travail.

A titre d'exemple, les niveaux d'émission obtenus dans une usine produisant des cyanures en Allemagne sont présentés dans le Tableau 4.24.

	Concentration	Débit	Référence
Résidus solides		0 kg/an	CyPlus, Allemagne

Tableau 4.24 : Niveaux d'émission obtenus avec le CIP pour un matériel pollué par des cyanures

### Effets inter-milieux

- consommation d'énergie.

### Données opérationnelles

A titre d'exemple, les données opérationnelles pour une usine produisant des cyanures en Allemagne sont présentées dans le Tableau 4.25.

		Débit et concentration à l'admission du système de traitement	Référence
Capacité de traitement	Eau de rinçage	Concentration en cyanure variable de 15 m <sup>3</sup> /h	CyPlus, Allemagne
Efficacité totale		99,9 %	

<sup>1</sup> Le 1 % restant des cyanures se désagrège (hydrolyse) en sous-produits ou finit dans l'unité de détoxification des cyanures

Tableau 4.25 : Données opérationnelles pour le nettoyage d'un matériel pollué par des cyanures

## **Applicabilité**

- généralement applicable.

## **Economie**

- réduction des coûts de traitement des eaux résiduaires
- réduction des coûts des matières premières.

## **Motivation pour la mise en application**

- réduction d'émissions dans l'environnement et les zones de travail.

## **Exemples d'usines**

- CyPlus, Allemagne.

### **4.5.2 Utilisation d'un système de contrôle informatisé de gestion de l'usine**

#### **Description**

La gestion d'une usine de production de SCI requiert la surveillance fréquente de nombreux paramètres, et les réglages aux conditions du processus, en particulier pour assurer la sécurité et les contrôles environnementaux. Un système de contrôle informatisé peut permettre de surveiller des centaines de paramètres de processus et procéder aux ajustements automatiques requis pour assurer une gestion efficace, sûre et saine du point de vue environnemental. En utilisant un système de contrôle informatisé, des procédures automatiques peuvent être paramétrées pour empêcher le surremplissage des cuves ou pour minimiser la génération d'eaux résiduaires, par exemple. De même, il peut surveiller de manière précise les conditions nécessaires pour assurer le rendement le plus élevé en produits dans le réacteur.

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction d'émissions
- réduction d'eaux résiduaires contaminées
- préservation de la santé et de la sécurité des travailleurs
- réduction de la consommation en matières premières
- rendement plus élevé en produits.

#### **Effets inter-milieux**

- aucun.

#### **Applicabilité**

Cette technique peut ne pas être applicable dans certains cas. Par exemple, la production d'explosifs SCI repose sur des opérations manuelles parce que des risques de détonation sont fréquemment détectés au moyen d'une inspection visuelle par un personnel ayant une longue expérience et hautement qualifié.

## **Economie**

- légère réduction des coûts de production (par exemple énergie, traitement des résidus).

## **Motivation pour la mise en application**

- contrôle plus efficace des conditions des processus
- réduction d'émissions.

## **Exemples d'usines**

- CyPlus, Allemagne.

## **4.6 Énergie**

### **4.6.1 La méthodologie pinch**

#### **Description**

La méthodologie pinch est une méthodologie qui est employée dans l'industrie chimique afin d'optimiser le processus de production par rapport à l'utilisation d'énergie. La méthodologie consiste à considérer le processus de production (et même plusieurs processus de production dans différentes usines) en termes de courants chauds et froids et à dessiner des courbes de composites chauds et froids sur un diagramme enthalpique et de température qui représente les nécessités totales de chauffage et de refroidissement du ou des processus. Le point le plus proche du croisement des courbes des composites chauds et froids est connu comme étant le pinch qui indique la quantité possible maximum possible d'échange de chaleur de processus à processus.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur la technique, nous vous invitons à consulter le document OFC BREF [18, Bureau européen de l'IPPC, 2004].

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- optimisation de l'équilibre énergétique sur un site de production.

#### **Effets inter-milieux**

- aucun.

#### **Données opérationnelles**

La clé de l'application de la méthodologie pinch en un processus non continu est l'extraction de données.

Il n'y a pas de raccourcis ; les mesures et les temps détaillés de tous les courants des processus sont essentiels si des opportunités de réduction des coûts (= économies d'énergie) doivent être trouvés.

#### **Applicabilité**

L'application du pinch a souvent pour résultat l'installation de matériel d'usine dans des endroits différents de celui qui résulterait de la logique du flux de produits. La conception et l'agencement peuvent avoir pour conséquence un matériel supplémentaire (par exemple des pompes, des compresseurs, des échangeurs de chaleur) et des sections de canalisations qui entraîneraient des coûts additionnels. Il faut également remarquer que la complexité du système de contrôle peut augmenter considérablement les risques d'accidents. La compatibilité des substances (fluides) échangeant de la chaleur doit être prise en considération dans la conception du matériel d'échange de chaleur. Si les substances (fluides) sont très incompatibles (par exemple risque d'explosion si les deux substances viennent au contact l'une de l'autre – du fait de problèmes de corrosion) alors il peut se révéler nécessaire que d'autres techniques

d'économie d'énergie, par exemple un échange d'énergie par un fluide intermédiaire, soient évaluées à leur place pour des raisons de sécurité.

La méthodologie pinch peut être mieux utilisée lors de la conception d'installations nouvelles et de grandes dimensions. La méthodologie pinch n'est habituellement pas applicable dans des installations existantes. L'application du pinch peut se révéler difficile dans des installations fonctionnant en mode non continu (ce qui est le cas pour la vaste majorité des installations produisant des pigments inorganiques par exemple).

### **Economie**

Le coût du capital supplémentaire par rapport à une usine « classique » devrait être contrebalancé par des économies suffisantes d'énergie.

### **Documentation de référence**

OFC BREF [18, Bureau européen de l'IPPC, 2004]

## **4.7 Techniques transfrontalières**

### **4.7.1 Protection du sol**

#### **Description**

Les installations dans lesquelles des substances (habituellement des liquides) représentant un risque de contamination pour le sol, pour les eaux de surface et pour la nappe phréatique sont construites, exploitées et entretenues de telle sorte qu'il ne se produise pas de débordement. Elles sont fermées, stables et suffisamment résistantes contre une éventuelle contrainte mécanique, thermique ou chimique. Les fuites sont reconnues rapidement et de manière fiable.

Les fuites de substances sont retenues de manière sûre et traitées et/ou mises au rebut. Ceci est mis en œuvre en mettant en application une zone de rétention imperméable et stable en fonction de la quantité de substance qui pourrait se déverser avant que d'autres mesures n'interviennent. En outre, il peut être employé un matériel à doubles parois avec un dispositif de détection de fuites.

Le document ESB BREF [8, Bureau européen de l'IPPC, 2003] décrit les techniques employées pour empêcher les émissions dans l'environnement à partir du stockage et de la manipulation de solides, de liquides et de gaz liquéfiés.

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- prévention de la contamination dans le sol, les eaux de surface et la nappe phréatique.

## Effets inter-milieux

- pas de problèmes.

## Données opérationnelles

Les mesures destinées à la protection du sol dépendent du danger provenant de la manipulation d'une substance.

Les volumes de rétention employés dans certaines usines de SCI sont présentés dans le Tableau 4.26.

Volumes de rétention		
Le plus grand des deux facteurs		
Usine A	110 % de la capacité de la plus grande cuve ou du plus grand fût	25 % de la capacité totale de stockage
Usine B	110 % de la capacité de la plus grande cuve ou du plus grand fût	10 % de la capacité totale de stockage

Tableau 4.2.6 : Exemples d'usines de SCI pour des volumes de rétention

Les mesures de fonctionnement suivantes peuvent être mises en application :

- l'intégrité et l'étanchéité de toutes les frontières structurelles et leur résistance à la pénétration par l'eau ou par toute autre substance sont testées et démontrées
- la charge et la décharge de matériaux ne sont effectuées que dans des zones définies protégées contre les fuites. En l'attente de leur mise au rebut, tous les matériaux sont recueillis et stockés dans des zones définies protégées contre les fuites
- tous les bassins d'aspiration par pompes et toutes les autres chambres de l'usine destinées à des traitements à partir desquels des fuites pourraient se produire sont munis d'alarmes activées par de hauts niveaux de liquides
- un programme destiné à tester et à inspecter les cuves et les canalisations est établi et mis en œuvre
- des inspections sont réalisées en termes de fuites sur tous les joints et les valves sur les canalisations utilisées pour transporter les matériaux autres que de l'eau. Il est tenu à jour un carnet de bord de ces inspections
- un système de captage est fourni pour recueillir toutes les fuites à partir des joints et des valves sur les canalisations utilisées pour transporter les matériaux autres que de l'eau, sauf quand la construction des joints et des valves est techniquement étanche
- il est maintenu une fourniture adéquate de barrière de confinement contre la pollution et de matériau absorbant adéquat
- tous les bouchons sont testés au moins une fois tous les trois à cinq ans.

## **Applicabilité**

- généralement applicable.

## **Motivation pour la mise en application**

- prévention de la contamination au sol, aux eaux de surface et à la nappe phréatique.

Réglementairement, toutes les installations chimiques en France, en Allemagne et aux Pays Bas doivent disposer de mesures de protection du sol.

## **Exemples d'usines**

- usine UEB à Galdácano, Espagne
- usines Thermphos, Allemagne.

## **Documentation de référence**

ESB BREF [8, Bureau européen de l'IPPC, 2003].

## **4.7.2 Haut niveau de formation initiale et de formation continue du personnel**

### **Description**

Le processus complexe de production des SCI, l'utilisation de technologies modernes, le fait que des substances hautement toxiques peuvent être produites et que des cas d'urgence peuvent se présenter sont une source de stress pour le personnel des usines, en particulier pour les opérateurs des usines. On prévient les accidents pour s'assurer que ceux-ci sont maintenus à un niveau minimum, et, pour réduire le risque d'erreur dans les cas d'urgence, une formation initiale spécifique et des programmes d'entraînement sont mis en application. Outre une solide formation initiale en génie et en opérations chimiques, le personnel de l'usine est en permanence en formation continue sur leurs fonctions. Leurs compétences peuvent être régulièrement évaluées et leurs performances peuvent être enregistrées à la suite d'examens écrits ou pratiques. En outre, tous les opérateurs sont entraînés régulièrement quant à la manière de réagir en cas d'urgence, pour des situations sanitaires et de sécurité au travail, et sur les réglementations concernant la sécurité du produit et du transport.

Il faut souligner que les techniques présentées dans les Sections 4.7.3 et 4.7.6 concernent également la formation initiale et la formation continue du personnel.

### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction des risques d'incidents et d'accidents pouvant conduire à des émissions dans l'air, dans l'eau et dans le sol.

### **Effets inter-milieux**

- aucun.

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Economie**

Une meilleure formation initiale et une formation continue permanente du personnel conduisent à une meilleure prise de décisions lorsqu'on est confronté à des problèmes (y compris des incidents et des cas d'urgence) et finalement à une réduction des coûts de production.

### **Motivation pour la mise en application**

- meilleurs standards de sécurité conduisant à des risques environnementaux réduits.

### **Exemples d'usines**

- CyPlus, Allemagne.

## **4.7.3 Application d'un Code d'Industrie (IC)**

### **Description**

Les Codes d'Industrie (par exemple le Code de Gestion International du Cyanure) sont développés pour assurer de très hauts standards de sécurité, des aspects environnementaux et de qualité de la production, du transport et de l'utilisation de produits chimiques (par exemple des cyanures) afin de protéger les personnes et l'environnement. L'application des codes dans les usines de production des SCI entraîne des activités telles que l'audit, la certification, la formation continue du personnel des usines.

### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction de l'impact environnemental total de la production.

### **Effets inter-milieux**

- aucun.

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Economie**

L'application du code n'entraîne pas d'économies. Les coûts dépendent des standards qu'un producteur de SCI a déjà en place – cela signifie donc des coûts inférieurs pour les producteurs disposant d'un système de gestion environnementale saine, et des coûts supérieurs pour ceux qui n'en disposent pas.

L'audit peut prendre un jour, les préparations internes pour l'audit peuvent prendre plusieurs jours à plusieurs semaines et entraînent des frais respectifs, par exemple de personnel.

### **Exemples d'usines**

- CyPlus, Allemagne.

#### **4.7.4 Collecte et traitement de l'eau de pluie**

##### **Description**

Du fait que le matériel et les sols utilisés pour la production des substances SCI ne sont pas toujours protégés de la pluie (c'est-à-dire en plaçant le matériel dans des bâtiments fermés), il peut se révéler nécessaire de recueillir l'eau de pluie, afin de vérifier si elle a été polluée par le lessivage du matériel et des sols et, le cas échéant, de l'envoyer pour traitement avant de la libérer dans les eaux réceptrices.

L'eau de pluie non polluée peut être directement déchargée dans les eaux réceptrices sous réserve que les conditions d'une surveillance adéquate aient été respectées.

Les paramètres de surveillance et les techniques de prévention de la pollution à appliquer en fonction des résultats de la surveillance dépendront en particulier des activités menées à bien dans l'installation et de leur caractère significatif vis-à-vis des eaux réceptrices ainsi que de la durée et de l'intensité des pluies, qui présentent des variations régionales majeures. Les paramètres typiques pouvant être surveillés rapidement pendant les périodes de pluies sont, par exemple, le pH, la turbidité, le COT, la couleur, le matériau flottant. La fréquence de la surveillance (par exemple continue, régulière) dépend d'une combinaison de plusieurs facteurs tels que la fréquence des pluies, la taille de l'installation (les PME sont généralement moins susceptibles d'utiliser une surveillance continue et ont plus de difficultés à stocker l'eau de pluie), ainsi que les activités développées dans l'installation et leur caractère significatif vis-à-vis des eaux réceptrices.

Quelques exemples de techniques de prévention de la pollution sont présentés ci-dessous.

En fonction de la charge de polluants, de l'eau de pluie contaminée est souvent traitée dans une usine de traitement des eaux résiduaires (biologique) centrale ou en employant un bassin de décantation des eaux d'orage (traitement mécanique). Les boues et les mousses résultantes sont mises au rebut. Une autre option est de recueillir les premières eaux d'orage dans une cuve de stockage et de les diriger lentement vers l'usine de traitement, le trop-plein étant déchargé vers les eaux réceptrices. Dans le cas de cours d'eau sensibles, le débit de la décharge ou du trop-plein des eaux d'orage doit être limité pour prévenir l'érosion du lit des cours d'eau.

Afin de prévenir la libération de contamination sur le site chimique de Marl en Allemagne, l'eau de pluie directement libérée dans les eaux réceptrices (qui sont censées ne pas être contaminées) est surveillée en continu en termes de contamination à titre de procédure de précaution. Si une contamination est détectée, la décharge directe dans les eaux réceptrices est arrêtée et l'eau de pluie est stockée avant d'être dirigée vers le traitement.

##### **Avantages environnementaux obtenus**

- réduction d'émissions diffuses vers les eaux réceptrices
- prévention de déversements majeurs.

##### **Effets inter-milieux**

- aucun.

## **Données opérationnelles**

Sur le site chimique de Marl, il a été mis en place une surveillance continue des paramètres suivants dans l'eau de pluie et dans les conduites d'eau de refroidissement :

- le pH
- le COT (mesuré en employant un analyseur de processus ayant une fréquence d'échantillonnage d'un échantillon toutes les trois à cinq minutes)
- le matériau flottant
- la turbidité (mesurée dans une cellule à flux continu)
- la toxicité vis-à-vis des poissons (mesurée dans un bassin à poissons à flux continu avec des Golden Orfs comme espèces tests)
- les Composés Organiques Volatiles (de leur propre initiative).

Quand on trouve des valeurs élevées (même pour la turbidité dans les premières eaux d'orage), l'eau de pluie est stockée et traitée à la station centrale d'épuration des eaux usées avant d'être déchargée dans le fleuve Lippe.

## **Applicabilité**

Une surveillance continue peut ne pas être rentable pour des installations de petite taille avec de faibles volumes d'eau de pluie par rapport au volume total des eaux résiduaires à traiter. Ces installations peuvent choisir de conduire systématiquement l'eau de pluie au traitement sans tenir compte du fait qu'elle soit contaminée ou non.

## **Exemples d'usines**

- site chimique de Marl en Allemagne.

### **4.7.5 Evaluation de la sécurité**

L'évaluation de la sécurité figure dans le présent document car elle peut permettre d'éviter des accidents pouvant avoir des conséquences environnementales significatives. Cependant, ce sujet n'a pas pu être entièrement traité dans le présent document. Le domaine de la sécurité des processus est bien plus large que ce qui est présenté ici et la présente section doit être considérée comme ne fournissant qu'une vue d'ensemble générale.

#### **4.7.5.1 Evaluation de la sécurité physico-chimique des réactions chimiques**

##### **Description**

Une évaluation de la sécurité structurée d'une réaction dans un certain processus dans une usine donnée peut être réalisée selon le schéma présenté sur la Figure 4.7. L'évaluation est réalisée pour une opération

normale (voir la Figure 4.8) et prend en considération les effets dus aux déviations du processus chimique et les déviations du fonctionnement de l'usine (voir Tableau 4.27).

Start	Début
Process plant	Usine de processus
Change process or change plant	Changement du processus ou changement d'usine
Assessment of normal operation (*)	Evaluation d'opération normale (*)
Identification of a possible failure	Identification d'une éventuelle défaillance
Reaction under control ?	Réaction sous contrôle ?
no	non
Technical and/or organisational measures	Mesures techniques et/ou organisationnelles
Assessment	Evaluation
yes	oui
Identification of further failures	Identification d'autres défaillances
Reaction under control ?	Réaction sous contrôle ?
Documentation	Documentation
End	Fin

Figure 4.7 : Procédure d'évaluation de la sécurité

Note : (\*) voir Figure 4.8

Assessment of the substances under process conditions	Evaluation des substances dans les conditions du processus
Process or plant requires modification	Le processus ou l'usine requiert des modifications
Are all substances used and produced adequately stable ?	Toutes les substances utilisées et produites présentent-elles une stabilité adéquate ?
no	non
yes	oui
Assessment of the required reaction as well as ancillary and secondary reactions	Evaluation de la réaction requise ainsi que des réactions accessoires et secondaires
Gas production ?	Production de gaz ?
Can the gas be adequately removed ?	Le gaz peut-il être retiré de manière adéquate ?
Assessment of the chemical reaction output	Evaluation de la production de la réaction chimique
Assessment of the reaction output $dQ/dt=Q_R$ /metering time for semi batch reaction	Evaluation de la production de la réaction $dQ/dt=Q_R$ /durée de mesure pour une réaction semi-continue
	Surchauffe sous contrôle ?

Overheating under control ?  Assessment of possible failures	Evaluation de défaillances éventuelles
--	--

Figure 4.8 : Stratégie d'évaluation itérative pour des opérations normales

Défaillance causée par	$\Delta H_g$	$dM/dt$	( $sQ_g/dt$ ) - ( $dQ_k/dt$ )	$T_{exo}$	$\Delta n$ subst.
Effets dus aux déviations des processus chimiques					
Matériaux de départ (spécification, nature, propriétés), par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>contamination avec effet catalytique</li> <li>concentration augmentée/réduite</li> <li>résidus provenant d'une utilisation précédente</li> <li>décomposition d'activateurs/inhibiteurs (par exemple en conséquence d'un stockage prolongé)</li> </ul>					
Présence de matériaux de départ/matériaux auxiliaires, par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>solvant employé</li> <li>promoteur de solution</li> <li>activateur/inhibiteur</li> </ul>					
Mesure, par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>substance erronée, quantités/ratios erronés</li> <li>séquence de mesure modifiée</li> <li>vitesse de mesure erronée</li> </ul>					
Conditions réactionnelles, par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>changement de la valeur du pH</li> <li>augmentation/diminution de la température</li> <li>augmentation des sous-produits/résidus</li> </ul>					
Mélange, par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>agitation no adéquate</li> <li>séparation des solides/catalyseurs</li> </ul>					
Effets dus aux déviations du fonctionnement de l'usine					
Disponibilité d'énergie auxiliaire, par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>air comprimé, azote</li> <li>courant électrique</li> <li>moyens de chauffage, moyens de refroidissement</li> <li>ventilations</li> </ul>					
Moyens de chauffage/refroidissement, par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>augmentations/baisses de la température définie pour un fonctionnement en processus sûr</li> </ul>					
Matériel de processus, par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>défaillance</li> </ul>					
Flux de matériau, par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>défaillances des pompes/valves</li> </ul>					

<ul style="list-style-type: none"> <li>• mauvais fonctionnement des valves</li> <li>• blocage des lignes/valves/pièces de fixation (en particulier les conduits de ventilation)</li> <li>• retour d'eau d'autres secteurs de l'usine</li> </ul>					
Niveau de remplissage, par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>• surremplissage</li> <li>• fuite d'une valve</li> <li>• inondation des condensateurs (échangeurs de chaleur)</li> </ul>					
Agitation, par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>• défaillance</li> <li>• augmentation de la viscosité</li> <li>• introduction mécanique de chaleur</li> </ul>					
Intégrité des composants, par exemple <ul style="list-style-type: none"> <li>• corrosion (en particulier avec l'inondation du matériau résultant de/vers les systèmes de transfert de chaleur)</li> <li>• dommages mécaniques</li> </ul>					

Tableau 4.27 : Modèle d'analyse des effets dus aux déviations des processus chimiques ou au fonctionnement de l'usine

Toutes les données physico-chimiques correspondantes de sécurité des substances et des réactions doivent être évaluées par rapport au matériel nécessaire et également aux précautions de sécurité techniques et organisationnelles. Les paramètres physico-chimiques importants à prendre en considération sont, par exemple :

- des enthalpies des réactions ( $aH_R$ ) à la fois pour la réaction concernée et pour les réactions potentielles secondaires (par exemple la décomposition)
- une évolution éventuelle des gaz ( $M$ ) et le rapport de l'évolution des gaz ( $dM/dt$ ) ou les paramètres dérivés correspondants à partir de la réaction ou de la décomposition éventuelle
- le taux de production de chaleur ( $dQ_R/dt$ ), le cas échéant en tant que fonction de la température
- capacité de retrait total de la chaleur du système ( $dQ_K/dt$ )
- température limite ( $T_{exo}$ ) pour la stabilité thermique des substances concernées et pour les mélanges de réactions dans les conditions des processus
- formation de nouveaux produits non désirés ou de sous-produits ( $\Delta n \text{ subst.}$ ), conduisant à une augmentation de l'enthalpie des réactions ou de la formation de gaz ou à une réduction de la température limite ( $T_{exo}$ ).

Les mesures pour s'assurer qu'un processus peut être contrôlé de manière adéquate comprennent (sans classification) :

Mesures préventives	Mesures liées à la conception
(préférées) <ul style="list-style-type: none"> <li>– mesures organisationnelles</li> <li>– concepts impliquant le contrôle des techniques d'ingénierie</li> <li>– bouchons de réactions</li> <li>– refroidissement d'urgence</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– construction résistant à la pression</li> <li>– baisse de la pression comprenant un volume de prise suffisant</li> </ul>

### Avantages environnementaux obtenus

- prévention d'accidents majeurs et de libérations de substances.

## **Applicabilité**

- similaire aux réactions chimiques et également applicable à d'autres opérations, par exemple au séchage ou à la distillation
- des exemples importants de sécurité sont la manipulation de poussières organiques ou de vapeurs de solvants.

## **Economie**

- coûts additionnels des mesures de sécurité
- coûts élevés dans le cas d'une construction résistante à la pression.

## **Motivation pour la mise en application**

- sécurité du processus.

## **Documentation de référence**

OFC BREF [18, Bureau européen de l'IPPC, 2004].

### **4.7.5.2 Prévention des réactions d'emballement**

#### **Description**

Les conséquences d'une réaction d'emballement peuvent être graves. Par conséquent, les installations doivent cibler la prévention des conditions favorables pour une excursion de la réaction à travers un contrôle de la conception du processus, une instrumentation, et des enclenchements pour empêcher la récurrence de tels événements. Les installations doivent prendre les mesures suivantes pour empêcher des réactions d'emballement :

- modifier le processus pour améliorer la sécurité inhérente. Considérer de manière inhérente un processus plus sûr pour réduire la dépendance vis-à-vis des contrôles administratifs
- minimiser les risques d'erreur humaine
- comprendre les événements pouvant conduire à une surpression et éventuellement à la rupture de la cuve
- utiliser les leçons apprises. Aller au-delà des problèmes du contrôle de la qualité et de l'erreur de l'opérateur et identifier les causes originelles réelles
- évaluer les Standard Operating Procedures (SOP) (*Procédures d'Utilisation Normalisées*)
- évaluer la formation continue et la surveillance des salariés
- évaluer les mesures destinées à inhiber une réaction d'emballement (par exemple la neutralisation, le refroidissement)
- évaluer l'efficacité du système de secours d'urgence.

#### **Avantages environnementaux obtenus**

- prévention des réactions d'emballement et des conséquences résultantes.

## **Applicabilité**

- généralement applicable, en particulier dans le cas de réactions exothermes
- également pertinente pour les produits stockés présentant un risque d'auto-réaction.

## **Motivation pour la mise en application**

- prévention d'accidents et émissions conséquentes pour l'environnement.

## **Littérature de référence**

OFC BREF [18, Bureau européen de l'IPPC, 2004].

### **4.7.6 Outils de gestion environnementale**

#### **Description**

Les meilleures performances environnementales sont habituellement obtenues par l'installation de la meilleure technologie et par son fonctionnement de la manière la plus efficace. Ceci est reconnu par la définition de la Directive IPPC du terme « techniques » comme étant « à la fois les techniques employées et la manière dont l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et mise à l'arrêt ».

Pour les installations IPPC, un Environmental Management System (EMS) (*Système de Gestion Environnementale*) est un outil que les opérateurs peuvent utiliser pour aborder ces questions de conception, de construction, d'entretien, d'exploitation et de mise hors service de manière systématique et démontrable. Un EMS comprend la structure organisationnelle, des responsabilités, des pratiques, des procédures, des processus et des ressources destinés à développer, mettre en application, entretenir, revoir et surveiller la politique environnementale. Les Systèmes de Gestion Environnementale sont très efficaces lorsqu'ils constituent une partie inhérente de l'ensemble de la gestion et de l'exploitation d'une installation.

A l'intérieur de l'Union Européenne, un grand nombre d'organisations ont décidé de leur propre initiative de mettre en application des systèmes de gestion environnementale en se fondant sur l'EN ISO 14001: 2004 ou sur l'Eco-gestion et le schéma audit de l'UE EMAS. L'EMAS comprend les conditions du système de gestion du EN ISO 14001, mais insiste sur la conformité juridique, les performances environnementales et l'implication des salariés ; il requiert également une vérification en externe du système de gestion et de la validation d'une déclaration publique sur l'environnement (dans l'EN ISO 14001 une auto-déclaration est une alternative à une vérification en externe). Il existe également nombre d'organisations qui ont décidé de mettre en place des EMS non normalisés.

Alors que les deux systèmes normalisés (EN ISO 14001: 2004 et EMAS) et des systèmes non normalisés (« customisés ») prennent en principe l'organisation comme l'entité, le présent document affiche une approche plus étroite, n'incluant pas toutes les activités de l'organisation par exemple pour ce que est de

ses produits et services, du fait que l'entité réglementée dans le cadre de la Directive IPPC est l'installation (comme le définit l'Article 2).

Un système de gestion environnementale (EMS) pour une installation IPPC peut contenir les composants suivants :

- (a) définition d'une politique environnementale
- (b) planification et établissement d'objectifs et de cibles
- (c) application et fonctionnement de procédures
- (d) action de vérification et corrective
- (e) bilan de gestion
- (f) préparation d'un énoncé environnemental régulier
- (g) validation par un organisme de certification ou par un vérificateur de EMS externe
- (h) considérations de conception pour la mise hors service d'une usine en fin de vie
- (i) développement de technologies plus propres
- (j) classification professionnelle.

Ces caractéristiques sont expliquées ci-dessous plus en détail. Pour obtenir des informations détaillées sur les composants (a) à (g), qui sont tous compris dans l'EMAS, le lecteur est invité à consulter la documentation de référence indiquée ci-dessous.

#### (a) Définition d'une politique environnementale

La haute Direction est responsable de la définition d'une politique environnementale dans une installation et de s'assurer :

- qu'elle est adéquate pour la nature, les effets d'échelle et environnementaux des activités
- qu'elle comprend un engagement de prévenir et de contrôler la pollution
- qu'elle comprend un engagement de se conformer à toutes les réglementations et à toutes les législations environnementales applicables pertinentes, et aux autres conditions auxquelles souscrit l'organisation
- qu'elle fournit un cadre pour disposer et pour examiner les objectifs et les cibles environnementales
- qu'elle est documentée et communiquée à tous les salariés
- qu'elle est mise à la disposition du grand public et de toutes les parties intéressées.

#### (b) Planification, c'est-à-dire :

- procédures destinées à identifier les aspects environnementaux de l'installation, afin de déterminer les activités qui ont ou qui peuvent avoir des effets significatifs sur l'environnement, et à maintenir ces informations à jour
- procédures destinées à identifier et à accéder aux conditions légales et autres auxquelles l'organisation souscrit et qui sont applicables aux aspects environnementaux de ses activités
- établissement et examen des objectifs et des cibles environnementaux documentés, en tenant compte des conditions légales et autres et les vues des parties intéressées
- établissement et mise à jour régulière d'un programme de gestion environnementale, comprenant la désignation des responsabilités pour atteindre les objectifs et les cibles à chaque fonction et niveau pertinent ainsi que les moyens pour les obtenir et le calendrier auquel il conviendra de se conformer pour les atteindre.

### (c) Mise en application et fonctionnement des procédures

Il est important de disposer de systèmes en place pour s'assurer que les procédures sont connues, comprises et respectées, et par conséquent une gestion environnementale efficace comprend :

#### (i) Structure et responsabilité

- définition, documentation et communication des rôles, des responsabilités et des autorités, ce qui comprend de nommer un représentant spécifique de la gestion
- fourniture de ressources essentielles pour la mise en application et le contrôle du système de gestion environnementale, y compris les ressources humaines et les compétences spécialisées, la technologie et les ressources financières.

#### (ii) Formation continue, conscience et compétences

- identification des besoins en formation continue pour s'assurer de ce que la totalité du personnel dont le travail peut significativement affecter les impacts environnementaux de l'activité a reçu une formation continue adéquate.

#### (iii) Communication

- établissement et conservation des procédures pour la communication interne entre les divers niveaux et fonctions de l'installation, ainsi que des procédures qui favorisent le dialogue avec des procédures et des parties intéressées externes pour recevoir, documenter et, lorsque cela semble raisonnable, répondre à la communication pertinente des parties intéressées externes.

#### (iv) Implication des salariés

- impliquer les salariés dans le processus ciblé pour obtenir un niveau élevé de performances environnementales en appliquant des formes adéquates de participation telles que le système du livre des suggestions ou les travaux de groupe sur la base d'un projet ou les comités environnementaux.

#### (v) Documentation

- établissement et maintien des informations à jour, sur papier ou sous forme informatique, pour décrire les éléments centraux du système de gestion et leur interaction et pour fournir une direction à la documentation pertinente.

#### (vi) Contrôle efficace du processus

- contrôle adéquat du processus dans tous les modes d'opération, c'est-à-dire préparation, démarrage, opération en routine, fin et conditions anormales
- identification des indicateurs et des procédés clés de performance pour mesurer et contrôler ces paramètres (par exemple le flux, la pression, la température, la composition et la quantité)
- documentation et analyse des conditions anormales de fonctionnement pour identifier les causes originelles et pour aborder celles-ci pour s'assurer que les événements ne se répèteront pas (ceci peut être facilité par une culture du « non reproche » dans laquelle l'identification des causes est plus importante que le fait de faire des reproches à des individus).

(vii) Programme d'entretien

- établissement d'un programme structuré pour l'entretien, sur la base des dispositions techniques, du matériel, des normes, etc. ainsi que concernant toutes les défaillances du matériel et leurs conséquences
- soutien du programme d'entretien par des systèmes de registre adéquats et des tests de diagnostic
- attribution claire de responsabilités pour la planification et l'exécution de l'entretien.

(viii) Etat de préparation et réponse en cas d'urgence

- établissement et maintien des procédures pour identifier le risque d'accidents et de situations d'urgence et les réactions à ceux-ci, et pour prévenir et atténuer les impacts environnementaux pouvant être associés à ceux-ci.

(d) Vérification et action corrective, c'est-à-dire :

(i) Surveillance et mesures

- établissement et maintien des procédures documentées pour surveiller et mesurer, sur une base régulière, les caractéristiques clés des opérations et des activités pouvant avoir un effet significatif sur l'environnement, y compris l'enregistrement d'informations pour dépister les performances, les contrôles opérationnels pertinents et la conformité avec les objectifs et les cibles environnementaux de l'installation (voir également le document de référence sur la Surveillance des émissions)
- établissement et maintien d'une procédure documentée pour évaluer périodiquement la conformité avec les législations et les réglementations environnementales pertinentes.

(ii) Action corrective et préventive

- établissement et maintien des procédures pour définir la responsabilité et l'autorité pour la manipulation et la recherche de la non conformité avec les conditions de l'autorisation, d'autres conditions légales ainsi que les objectifs et les cibles, prenant les dispositions nécessaires pour atténuer tous les effets causés et pour initier et achever les actions correctives et préventives qui sont adéquates eu égard à la magnitude du problème et proportionnelles à l'impact environnemental rencontré.

(iii) Registres

- établissement et maintien des procédures pour l'identification, le maintien et la disposition de registres environnementaux lisibles, identifiables et traçables, y compris les registres des formations continues et les résultats des audits et des examens.

#### (iv) Audit

- établissement et maintien d'un ou de programme(s) et de procédures pour des audits de systèmes de gestion environnementale périodique qui comprennent des discussions avec le personnel, l'inspection des conditions de fonctionnement et du matériel et l'examen des registres et de la documentation et qui résultent en un rapport écrit, devant être menés à bien impartialement et objectivement par les salariés (audits internes) ou des parties externes (audits externes), recouvrant la portée de l'audit, la fréquence et les méthodologies, ainsi que les responsabilités et les conditions pour mener à bien les audits et les résultats des rapports, afin de déterminer si le système de gestion environnementale est conforme aux dispositions prévues et a été correctement appliqué et entretenu
- mener à bien l'audit ou le cycle d'audits, de manière adéquate, à des intervalles non supérieurs à trois ans, en fonction de la nature, de l'échelle et de la complexité des activités, du caractère significatif des impacts environnementaux associés, de l'importance et de l'urgence des problèmes détectés par des audits précédents et de l'historique des problèmes environnementaux – les activités plus complexes ayant un impact environnemental plus significatif font l'objet d'audits plus fréquents
- avoir des mécanismes adéquats en place pour s'assurer que les résultats de l'audit font l'objet d'un suivi.

#### (v) Evaluation périodique de la conformité juridique

- revoir la conformité avec la législation environnementale applicable et avec les conditions de l'autorisation ou des autorisations détenues par l'installation
- documentation de l'évaluation.

#### (e) Examen de la gestion, c'est-à-dire :

- examen, par la Direction, à des intervalles déterminés par cette dernière, du système de gestion environnementale, pour s'assurer du fait qu'il convient et qu'il est adéquat et efficace
- s'assurer que les informations nécessaires sont recueillies pour permettre à la Direction de mener à bien cette évaluation
- documentation de l'examen.

#### (f) Préparation d'une déclaration périodique sur l'environnement :

- préparation d'une déclaration sur l'environnement soulignant particulièrement les résultats obtenus par l'installation par rapport à ses objectifs et à ses cibles environnementales. Elle est produite périodiquement – d'une fois par an à moins fréquemment en fonction du caractère significatif des émissions, de la génération de résidus, etc. Elle tient compte des besoins en informations des parties intéressées pertinentes et elle est mise à la disposition du public (par exemple dans des publications informatiques, des bibliothèques, etc.).

Lors de la production d'une déclaration, l'opérateur peut employer des indicateurs pertinents existants de performances environnementales, en s'assurant que les indicateurs choisis :

- i. donnent une appréciation exacte des performances de l'installation
- ii. sont compréhensibles et non ambigus
- iii. permettent de procéder à des comparaisons d'une année sur l'autre pour évaluer le développement des performances environnementales de l'installation
- iv. permettent de procéder à des comparaisons avec le secteur, les classifications nationales ou régionales le cas échéant
- v. permettent de procéder à des comparaisons avec des conditions réglementaires le cas échéant.

(g) Validation par l'organisme de certification ou le vérificateur externe de l'EMS :

– l'examen et la validation du système de gestion, de la procédure d'audit et de la déclaration sur l'environnement par un organisme de certification accrédité ou par un vérificateur externe de EMS peut, si ces opérations sont réalisées correctement, augmenter la crédibilité du système.

(h) Considérations de conception pour la mise hors service d'usines en fin de vie :

– il convient de tenir compte, lors de la conception d'une nouvelle usine, de l'impact environnemental que peut avoir la mise hors service future de l'unité, car la prévoyance rend la mise hors service plus facile, plus propre et moins onéreuse

– la mise hors service entraîne des risques environnementaux pour la contamination du sol (et de la nappe phréatique) et génère des quantités élevées de résidus solides. Les techniques de prévention sont spécifiques aux processus mais des considérations générales peuvent comprendre :

- i. le fait d'éviter des structures souterraines
- ii. l'incorporation des caractéristiques facilitant le démantèlement
- iii. le choix de la finition de surfaces qui soient facilement décontaminées
- iv. l'utilisation d'une configuration de matériel qui minimise le piégeage des produits chimiques et facilite l'évacuation par drainage ou lavage
- v. la conception d'unités flexibles et autonomes qui permettent une fermeture par tranches
- vi. l'utilisation de matériaux biodégradables et recyclables lorsque cela s'avère possible.

(i) Développement de technologies plus propres :

– la protection de l'environnement doit être une caractéristique inhérente de toutes les activités de conception de processus réalisées par l'opérateur, car les techniques incorporées le plus tôt possible au cours de l'étape de la conception sont à la fois plus efficaces et moins onéreuses. Le fait de tenir compte du développement de technologies plus propres peut se produire par exemple à travers d'activités ou d'études de R&D. En tant qu'alternative à des activités internes, des dispositions peuvent être prises pour se tenir au courant – le cas échéant – des travaux des commissions d'autres opérateurs ou dans des instituts de recherche actifs dans le domaine pertinent.

(j) Classification, c'est-à-dire :

– réalisation de comparaisons systématiques et périodiques avec les classifications du secteur, régionales ou nationales, y compris dans le domaine de l'efficacité de l'énergie et de la conservation de l'énergie, du choix des matériaux d'admission, des émissions dans l'air et des décharges dans l'eau (en employant par exemple le European Pollutant Emission Register, EPER - le *Registre Européen des Emissions Polluantes*), de la consommation d'eau et de la génération de résidus.

## **EMS normalisé et non normalisé**

Un EMS peut prendre la forme d'un système normalisé ou non normalisé (« customisé »). L'application d'un système normalisé internationalement accepté tel que le EN ISO 14001: 2004, et l'adhésion audit système, peut attribuer une crédibilité plus élevée à l'EMS, en particulier quand il est soumis à une vérification en externe correctement menée à bien. L'EMAS fournit une crédibilité additionnelle du fait de l'interaction avec le public à travers la déclaration sur l'environnement et le mécanisme destiné à assurer une conformité avec la législation environnementale applicable. Cependant, les systèmes non normalisés peuvent être en principe aussi efficaces sous réserve qu'ils soient correctement conçus et mis en application.

## **Avantages environnementaux obtenus**

La mise en application d'un EMS et l'adhésion à celui-ci attire l'attention de l'opérateur sur les performances environnementales de l'installation. En particulier, le maintien de procédures claires de fonctionnement, et la conformité avec celles-ci, à la fois pour des situations normales et anormales, et les lignes associées de responsabilité doivent assurer que les conditions de l'autorisation de l'installation et d'autres cibles et objectifs environnementaux sont satisfaites en permanence.

Les systèmes de gestion environnementale assurent typiquement l'amélioration continue des performances environnementales de l'installation. Plus le point de départ est faible, plus on peut s'attendre à des améliorations significatives à court terme. Si l'installation dispose déjà de bonnes performances environnementales d'ensemble, le système permet à l'opérateur de maintenir un niveau élevé de performances.

## **Effets inter-milieux**

Les techniques de gestion environnementale sont destinées à aborder l'impact environnemental dans son ensemble, ce qui est cohérent avec l'approche intégrée de la Directive IPPC.

## **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique n'a été rapportée.

## **Applicabilité**

Les composants décrits ci-dessus peuvent être typiquement appliqués à toutes les installations IPPC. La portée (par exemple le niveau de détail) et la nature de l'EMS (par exemple normalisé ou non normalisé) concerneront généralement la nature, l'échelle et la complexité de l'installation, et la gamme d'impacts environnementaux qu'elle peut avoir.

## **Economie**

Il est difficile de déterminer les coûts et les avantages économiques de l'introduction et du maintien d'un bon EMS. Un certain nombre d'études sont présentées ci-dessous. Cependant, il ne s'agit là que

d'exemples et leurs résultats ne sont pas totalement cohérents. Ils pourraient ne pas être représentatifs pour tous les secteurs à travers l'UE et doivent donc être manipulés prudemment.

Une étude suédoise réalisée en 1999 a porté sur toutes les entreprises certifiées ISO-360 et enregistrées EMAS en Suède. Avec un taux de réponses de 50 %, elle a conclu entre autres que :

- les frais d'introduction et de fonctionnement d'EMS sont élevés mais non déraisonnables, sauf dans le cas de très petites entreprises. On espère que ces frais diminuent à l'avenir
- un niveau plus élevé de coordination et d'intégration d'EMS avec d'autres systèmes de gestion est considéré comme une manière possible de réduire les coûts
- le retour sur investissement de la moitié des cibles et des objectifs environnementaux se situe dans l'année du fait d'économies de coûts et/ou d'augmentations des recettes
- les économies de coûts les plus importantes ont été réalisées du fait d'une réduction des dépenses en énergie, en traitement des résidus et en matières premières
- la plupart des entreprises pensent que leur position sur le marché a été renforcée par l'EMS. Un tiers des entreprises rapportent une augmentation des recettes grâce au EMS.

Dans certains Etats membres, des droits de surveillance réduits sont encaissés si l'installation dispose d'une certification.

Un certain nombre d'études montrent qu'il existe un rapport inversement proportionnel entre la taille de l'entreprise et le coût de l'application d'un EMS. Un rapport inversement proportionnel similaire existe pour la période de retour sur investissement du capital investi. Les deux éléments impliquent un rapport coût-avantage moins favorable pour l'application d'un EMS dans les PME par rapport à des entreprises plus importantes.

Selon une étude suisse, le coût moyen de construction et de fonctionnement ISO 14001 peut varier :

- pour une entreprise ayant de 1 à 49 salariés : CHF 64 000 (EUR 44 000) pour construire l'EMS et CHF 16 000 (EUR 11 000) par an pour son fonctionnement
- pour un site industriel site ayant plus de 250 salariés : CHF 367 000 (EUR 252 000) pour construire l'EMS et CHF 155 000 (EUR 106 000) par an pour son fonctionnement.

Ces chiffres moyens ne représentent pas nécessairement le coût réel pour un site industriel donné parce que ce coût dépend également beaucoup du nombre d'éléments significatifs (polluants, énergie consommation...) et de la complexité des problèmes à étudier.

Une récente étude allemande (Schaltegger, Stefan et Wagner, Marcus, Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis, Février 2002, p. 106) présente les coûts suivants pour l'EMAS dans différents secteurs. On peut remarquer que ces chiffres sont bien inférieurs à ceux de l'étude suisse précitée. Ceci confirme la difficulté de déterminer les coûts d'un EMS.

Coûts de construction (EUR) :

minimum – 18 750  
maximum – 75 000  
moyen – 50 000

Coûts de validation (EUR) :

minimum – 5 000  
maximum – 12 500  
moyen – 6 000

Une étude de l'Institut allemand des entrepreneurs (Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, Umweltmanagementbefragung – Öko-Audit in der mittelständischen Praxis – Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis, Bonn.) présente des informations concernant les économies moyennes réalisées pour l'EMAS par an et le temps de retour sur investissement moyen. Par exemple, pour des coûts d'application de EUR 80 000 ils ont trouvé des économies moyennes de EUR 50 000 par an, correspondant à une période de retour sur investissement d'environ un an et demi.

Les coûts externes concernant la vérification du système peuvent être estimés à partir de directives établies par l'International Accreditation Forum (*Forum International de l'Accréditation*) (<http://www.iaf.nu>).

### **Forces motrices pour l'application**

Les systèmes de gestion environnementale peuvent fournir un certain nombre d'avantages, par exemple :

- un meilleur aperçu des aspects environnementaux de l'entreprise
- une meilleure base pour la prise de décisions
- une meilleure motivation du personnel
- des opportunités supplémentaires pour la réduction des coûts d'exploitation et l'amélioration de la qualité des produits
- de meilleures performances environnementales
- une meilleure image de l'entreprise
- des coûts réduits de responsabilité, d'assurance et de non-conformité
- un plus grand attrait pour les salariés, pour la clientèle et pour les investisseurs
- une confiance accrue des régulateurs, pouvant conduire à une surveillance réglementaire réduite
- de meilleurs rapports avec les groupes environnementaux.

### **Exemples d'usines**

Les caractéristiques décrites dans les paragraphes (a) à (e) ci-dessus sont des éléments du EN ISO 14001: 2004 et du European Community Eco-Management et Audit Scheme (EMAS), alors que les caractéristiques (f) et (g) sont spécifiques du EMAS. Ces deux systèmes normalisés sont appliqués dans un grand nombre d'installations IPPC. A titre d'exemple, 357 entreprises de l'industrie chimique et des produits chimiques de l'UE (code NACE 24) étaient enregistrées EMAS en juillet 2002, dont la plupart opèrent des installations IPPC.

Au Royaume Uni, la Environment Agency of England and Wales (*Agence Environnementale d'Angleterre et du Pays de Galles*) a réalisé une étude parmi les installations à réglementation IPC (le précurseur de l'IPPC) en 2001. Elle a démontré que 32 % des entreprises ayant répondu à l'étude étaient certifiées ISO 14001 (correspondant à 21 % de la totalité des installations IPC) et que 7 % étaient enregistrées EMAS. Toutes les cimenteries du Royaume Uni (environ une vingtaine) sont certifiées ISO 14001 et la majorité d'entre elles sont enregistrées EMAS. En Irlande, où l'établissement d'un EMS (pas nécessairement normalisé) est requis dans les autorisations IPC, environ 100 sur 500 installations disposant d'une autorisation ont établi un EMS conformément à l'ISO 14001, les 400 autres installations ayant opté pour un EMS non normalisé.

## **Documentation de référence**

(Réglementation (EC) N° 761/2001 du Parlement européen et du Conseil permettant la participation volontaire d'organisations dans une éco-gestion communautaire et un schéma d'audit (EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, [http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm))

(EN ISO 14001 : 2004, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html> ;

<http://www.tc207.org>)

## 5 LES MEILLEURES TECHNIQUES GÉNÉRIQUES DISPONIBLES

Pour comprendre ce chapitre et son contenu, le lecteur doit se reporter à la préface de ce document et en particulier à sa cinquième section : « Comment comprendre et utiliser ce document ». Les techniques et les niveaux (ou gammes de niveaux) de consommation et/ou d'émission associés qui sont présentés dans ce chapitre ont été évalués à l'aide d'un procédé itératif impliquant les étapes suivantes :

- identification des principaux problèmes environnementaux dans le secteur
- examen des techniques les plus appropriées pour aborder ces principaux problèmes
- identification des meilleurs niveaux de performance environnementale, basés sur les données disponibles au sein de l'Union Européenne et au niveau mondial
- examen des conditions dans lesquelles ces niveaux de performance ont été obtenus ; comme par exemple les coûts, les effets croisés et les principales forces motrices impliquées pour la mise en œuvre des techniques
- choix des meilleures techniques disponibles (MTD) et des niveaux de consommation et/ou d'émission associés pour ce secteur en général, conformément à l'article 2 (11) et Annexe IV de la directive.

Le jugement d'expert rendu par le bureau PRIP Européen et le groupe de travail technique (GTT) approprié a joué un rôle essentiel lors de chacune de ces étapes et dans la façon dont les informations sont présentées ici.

En se basant sur cette évaluation, les techniques, et dans la mesure du possible les niveaux de consommation et d'émission liés à l'utilisation des MTD qui sont présentées dans ce chapitre sont considérés comme étant appropriés au secteur dans son ensemble et dans de nombreux cas reflètent les performances actuelles de quelques installations du secteur. Quand les niveaux de consommation ou d'émission « associés aux meilleures techniques disponibles » sont présentés, cela signifie que ces niveaux représentent les performances environnementales qui pourraient être anticipées à la suite de l'application des techniques décrites dans ce secteur, en gardant à l'esprit l'équilibre des coûts et des avantages inhérents à la définition des MTD. Cependant, ils ne correspondent pas à des valeurs limites de consommation ou d'émission et ne doivent pas y être assimilés. Dans certains cas, il peut être possible sur un plan technique d'obtenir de meilleurs niveaux de consommation ou d'émission mais en raison des coûts impliqués ou des considérations croisées, ils ne sont pas considérés comme appropriés en tant que MTD pour le secteur dans son ensemble. Cependant, de tels niveaux peuvent être considérés comme étant justifiés dans des cas plus spécifiques, pour lesquels il existe des forces motrices spéciales.

Les niveaux de consommation et d'émission liés à l'utilisation des MTD doivent être abordés en combinaison avec toute condition de référence indiquée (périodes moyennes).

Le concept des « niveaux associés aux MTD » décrit ci-dessus doit être distingué du terme « niveau réalisable » utilisé ailleurs dans ce document. Quand un niveau est décrit comme « réalisable » en utilisant une technique ou une combinaison particulière de techniques, cela signifie qu'il peut être prévu que le niveau soit obtenu sur une période substantielle, avec une installation ou un procédé bien entretenu et en bon état de fonctionnement, et qui utilise ces techniques.

Quand elles sont disponibles, les données associées aux coûts ont été fournies avec la description des techniques présentées dans le chapitre précédent. Celles-ci donnent une indication approximative de

l'importance des coûts impliqués. Cependant, le coût réel d'application d'une technique dépendra fortement de la situation spécifique concernant par exemple, les taxes, les honoraires, et les caractéristiques techniques de l'installation concernée. Il est impossible d'évaluer complètement ces facteurs spécifiques dans ce document. En l'absence de données au sujet des coûts, des conclusions sur la viabilité économique des techniques sont tirées à partir des observations faites sur les installations existantes.

La MTD générale de ce chapitre est destinée à être un point de référence par rapport auquel seront jugées les performances actuelles d'une installation existante ou une proposition de nouvelle installation. De cette façon, elle aidera à déterminer les conditions « basées sur la MTD » appropriées pour l'installation, ou à établir des règles générales obligatoires en vertu de l'article 9 (8). Il est prévu que les nouvelles installations puissent être conçues pour accomplir des performances équivalentes à ou même meilleures que celles des niveaux de la MTD générale présentés ici. Il est également considéré que les installations existantes pourraient parvenir aux niveaux de la MTD générale ou les dépasser, en fonction de l'applicabilité technique et économique des techniques dans chaque cas.

Même si les documents MTD de référence n'établissent pas de normes exécutoires, ils sont censés fournir des conseils au secteur, aux Etats Membres et au public sur les niveaux de consommation et d'émission réalisables en utilisant les techniques indiquées. Les valeurs limites appropriées pour un cas spécifique devront être déterminées en tenant compte des objectifs de la directive du PRIP et des considérations locales.

Recommandations pour aider les utilisateurs/lecteurs de ce document

Les problèmes suivants sont considérés comme importants pour les lecteurs de ce document :

- Il est fortement recommandé de lire le chapitre 5 en même temps que le chapitre 4. Pour aider le lecteur dans cette tâche, des références au chapitre 4 ont été incluses dans le chapitre 5.
- Outre la MTD référencée dans ce chapitre, la MTD pour une installation SIC contiendra également des éléments issus d'autres documents PRIP. Dans ce contexte, une attention particulière est portée aux documents MTD de référence suivants :
  - Emissions issues du stockage (ESB BREF, [8, Bureau PRIP Européen, 2003])
  - Systèmes de refroidissement industriels (CV BREF, [31, Bureau PRIP Européen, 2000])
  - Systèmes de gestion/de traitement des eaux usées et des gaz résiduels dans le secteur chimique (CWW BREF, [21, Bureau PRIP Européen, 2003])
  - Incinération des déchets (WI BREF, [34, Bureau PRIP Européen, 2004])
  - Traitements des déchets (WT BREF, [35, Bureau PRIP Européen, 2004])
  - Principes généraux de surveillance (MON BREF, [36, Bureau PRIP Européen, 2003]).

Concernant le CWW BREF [21, Bureau PRIP Européen, 2003], il convient de noter les points suivants:

- Ce document SIC permet d'avoir un regard plus approfondi sur l'application de certaines techniques bénéfiques d'un point de vue environnemental et identifiées dans le CWW BREF [21, bureau PRIP Européen, 2003] pour la production SIC.
- Afin de réduire le besoin du lecteur de ce document de consulter le CWW BREF [21, bureau PRIP Européen, 2003], le chapitre 4 de ce document présente brièvement les techniques qui sont décrites en plus de détails dans le CWW BREF [21, bureau PRIP Européen, 2003]. Ceci offre également l'avantage d'inclure des données de fonctionnement dérivées du secteur SIC pour chaque technique considérée, et qui y sont spécifiques.

Dans ce document, les conclusions sur les MTD pour le secteur SIC sont présentées sur deux niveaux. Le chapitre 5 présente des conclusions sur les MTD génériques, c.-à-d. celles qui sont généralement applicables au secteur tout entier. S'il existe des exceptions, c'est-à-dire quand la MTD n'est pas applicable dans certaines circonstances ou certains cas, ce problème est mentionné dans la conclusion au sujet des MTD. Les sections 6.X.5 (c.-à-d. section 6.1.5, section 6.2.5, section 6.3.5, section 6.4.5, section 6.5.5) contiennent des conclusions plus spécifiques au sujet des MTD, c.-à-d. celles pour les familles des substances SIC qui entrent dans ce cadre.

#### Approvisionnement, stockage, manipulation et préparation des matières premières et auxiliaires

La MTD :

5.1 réduira la quantité de matériaux d'emballage éliminés, par exemple lors du recyclage de matériaux d'emballage usagés « durs » et « mous » (voir sections 4.2.1 et 4.2.2), à moins que des considérations sur la sécurité et les risques ne l'empêchent.

#### Synthèse/réaction/calcinations

La MTD :

5.2 réduira les émissions et la quantité de résidus produits grâce à la mise en œuvre d'une ou plusieurs des mesures suivantes :

- a. utilisation de stocks d'alimentation de pureté élevée (voir section 4.3.1)
- b. amélioration de l'efficacité des réacteurs (voir section 4.3.2)
- c. amélioration des systèmes catalytiques (voir section 4.3.3).

Pour les procédés discontinus, la MTD :

5.3 optimisera les rendements, diminuera les émissions et réduira les déchets en séquençant l'addition des réactants et des réactifs (voir section 4.3.4).

Pour les procédés discontinus, la MTD :

5.4 réduira au minimum les opérations de nettoyage en optimisant les séquences d'addition des matières premières et auxiliaires (voir section 4.3.4).

#### Manipulation et stockage des produits

La MTD :

5.5 réduira la quantité de résidus produits, par exemple grâce à l'utilisation de conteneurs/fûts consignés pour le transport des produits (voir section 4.2.1).

#### Réduction des émissions de gaz résiduaux

La MTD :

5.6 réduira au minimum les émissions de poussière totale dans les gaz résiduaux et permettra d'atteindre des niveaux d'émission de 1 à 10 mg/Nm<sup>3</sup> en utilisant une ou plusieurs des techniques suivantes :

- a. un cyclone (voir section 4.4.2.1.2)
- b. un filtre en tissu ou en céramique (voir section 4.4.2.1.5)
- c. un dépoussiéreur par voie humide (voir section 4.4.2.1.3)

d. un ESP (dépoussiéreur électrostatique) (voir section 4.4.2.1.4).

La limite inférieure de la fourchette peut être atteinte en utilisant des filtres en tissu combinés avec d'autres techniques de réduction. Cependant, la fourchette peut être plus élevée, selon les caractéristiques des gaz porteurs et des particules (voir section 4.4.2.1). L'utilisation des filtres en tissu n'est pas toujours possible, par exemple quand d'autres polluants doivent être réduits (par exemple SO<sub>x</sub>) ou quand les gaz résiduels présentent des conditions humides (par exemple en présence d'acide liquide).

Les matières particulaires récupérées/éliminées sont recyclées dans la production quand ceci est réalisable. Le milieu de lavage est réutilisé quand ceci est réalisable.

La MTD :

5.7 réduira les émissions d'HCN et permettra d'atteindre des niveaux d'émission <1 mg/m<sup>3</sup> en lavant avec une solution basique. Le milieu de lavage est réutilisé quand ceci est réalisable (voir section 4.4.2.2.5).

La MTD :

5.8 réduira les émissions de NH<sub>3</sub> et permettra d'atteindre des niveaux d'émission <1,2 mg/m<sup>3</sup> à l'aide d'un lavage avec une solution acide. Le milieu de lavage est recyclé quand ceci est réalisable (voir section 4.4.2.2.5).

La MTD :

5.9 réduira les émissions d'HCl, par exemple à l'aide d'une purification des gaz par voie humide dans des conditions basiques (voir section 4.4.2.2.4). Si HCl est le polluant principal à traiter et qu'un lavage basique est utilisé, la MTD permettra d'atteindre des niveaux d'HCl de 3 à 10 mg/Nm<sup>3</sup>.

#### Gestion des eaux usées et réduction des émissions dans l'eau

Le traitement des eaux usées dans le secteur SIC adopte au moins trois stratégies différentes :

- prétraitement sur les lieux de l'installation SIC et traitement(s) final(ux) dans la station d'épuration des eaux usées (SEEU) d'un site plus grand où l'installation SIC est située
- prétraitement et/ou traitement(s) final(ux) sur les lieux de l'installation SIC
- prétraitement sur les lieux de l'installation SIC et traitement(s) final(ux) dans une station d'épuration des eaux usées (SEEU) municipale

Ce document ne donne aucune préférence à l'une de ces stratégies. Chacune d'entre elles est considérée comme la MTD quand elle est correctement appliquée à la situation réelle concernant les eaux usées, à condition d'être en conformité à l'article 2 (6) concernant les libérations indirectes dans l'eau.

L'approche suit une voie de décision pour arriver à des conclusions MTD qui correspond à un traitement approprié des eaux usées pour un site chimique, et ceci est illustré dans le schéma 4.1.

Aucune conclusion au sujet de la MTD générique sur la réduction des métaux lourds dans les eaux usées n'en a découlée. Cependant, les conclusions MTD sur la réduction des métaux lourds, de manière spécifique à trois des cinq familles caractéristiques des substances SIC abordées dans ce document ont été tirées : pour les pigments inorganiques spécialisés (voir section 6.1.5, MTD 6.1.11 et MTD 6.1.12), pour les silicones (voir section 6.3.5, MTD 6.3.14) et pour les explosifs inorganiques (voir section 6.4.5, MTD

6.4.7). Pour obtenir des informations sur la réduction des métaux lourds dans la production des substances qui ne sont pas abordées dans les sections de ce document concernant les familles caractéristiques, il est recommandé de se reporter au CWW BREF [21, Bureau PRIP Européen, 2003].

En tant que mesure générale, la MTD :

5.10 attribuera les courants d'eaux usées contaminées selon leur charge polluante. Les eaux usées inorganiques ne contenant pas les composants organiques concernés sont isolées des eaux usées organiques et conduites vers des équipements de traitement spéciaux (voir section 4.4.1 et schéma 4.1).

Pour les eaux de pluie, la MTD :

5.11 restreindra la pollution aux cours d'eau récepteurs en appliquant toutes les mesures suivantes :

- a. réduction au minimum de la contamination dans les eaux de pluie issues des activités effectuées dans l'installation en particulier en appliquant des mesures destinées à réduire les émissions fugitives et diffuses (voir MTD 5.12 et MTD 5.13 et MTD 5.17)
- b. canalisation et stockage des eaux de pluie (voir section 4.7.4) dont l'on prévoit qu'elles soient contaminées à la suite d'activités effectuées dans l'installation et traitement si nécessaire. Les autres eaux de pluie peuvent être directement rejetées (voir section 4.7.4)
- c. surveillance du rejet de ces autres eaux de pluie conformément à la section 4.7.4. Les eaux de pluie détectées comme étant contaminées sont traitées comme dans b. ci-dessus (voir section 4.7.4).

Dans certains cas, l'utilisation des eaux de pluie en tant qu'eaux de traitement pour réduire la consommation d'eau douce peut être bénéfique d'un point de vue environnemental.

### Infrastructure

Pour les émissions diffuses, la MTD :

5.12 réduira au minimum les émissions diffuses de poussière aux endroits où la poussière peut survenir (en particulier celles issues du stockage et de la manipulation des matériaux/produits) en appliquant une ou plusieurs des techniques suivantes :

- a. stockage des matériaux dans des systèmes fermés (par exemple des silos, voir section 6.3.4.1)
- b. utilisation de zones couvertes protégées de la pluie et du vent (voir section 6.3.4.1)
- c. mise à disposition d'équipements de production, par exemple des convoyeurs, totalement ou partiellement fermés (voir section 2.2)
- d. mise à disposition d'équipements conçus avec capots et canalisation pour capturer les émissions diffuses de poussière (par exemple pendant le chargement dans la zone de stockage) et les réduire (par exemple à l'aide d'un filtre en tissu, voir section 6.3.4.1)
- e. mise en œuvre d'un entretien régulier des locaux, par exemple en passant l'aspirateur (voir section 4.7.6).

5.13 réduira au minimum les émissions fugitives de gaz et de liquide en appliquant (en fonction des substances qui pourront nécessiter un contrôle) une ou plusieurs des techniques suivantes :

- a. mise en œuvre de programmes de détection et de réparation des fuites (voir sections 4.7.1 et 2.6.6)
- b. fonctionnement des équipements légèrement en dessous de la pression atmosphérique (voir section 6.3.4.16)
- c. remplacement des brides par des raccords soudés (voir section 2.6)

- d. utilisation de pompes étanches et de soupapes à soufflet (voir section 2.6)
- e. utilisation de systèmes d'étanchéité à haute performance (par exemple des joints statiques et des brides efficaces, des soupapes et des pompes avec un emballage à haute intégrité, voir section 2.6)
- f. mise en œuvre d'un entretien régulier des locaux (voir section 4.7.6).

Pour les nouvelles installations, la MTD :

5.14 utilisera un système de commande automatisé pour faire fonctionner l'usine (voir section 4.5.2). Cependant, ceci ne s'applique pas aux endroits où il n'est pas possible de mener des opérations automatiques pour des raisons de sécurité (par exemple, dans la production d'explosifs SIC).

Pour les installations dans lesquelles des composés solides dangereux peuvent s'accumuler dans les canalisations, les machines et les cuves, la MTD :

5.15 disposera d'un système de nettoyage et de rinçage fermé (voir section 4.5.1).

### Énergie

La MTD :

5.16 réduira la consommation de l'énergie en optimisant la conception, la construction et le fonctionnement de l'usine, par exemple en utilisant la méthodologie « Pinch », sauf si cela n'est possible pour des raisons de sécurité (voir section 4.6.1).

### Techniques croisées

La MTD :

5.17 réduira au minimum la pollution des sols et des eaux souterraines en concevant, en construisant, en exploitant et en entretenant les équipements dans lesquels des substances (habituellement liquides) qui représentent un risque potentiel de contamination du sol et des eaux souterraines sont manipulées, afin que les dégagements de matériaux soient réduits au minimum (voir section 4.7.1). Ceci inclut tous les points suivants :

- a. disposer d'équipements hermétiques, stables et suffisamment résistants contre de possibles contraintes mécaniques, thermiques ou chimiques. Ceci est particulièrement important pour les substances hautement toxiques - par exemple les cyanures, les composés phosphorés
- b. fournir des volumes de rétention suffisants pour retenir sans risque les déversements et les fuites de substance, afin de permettre le traitement ou l'élimination
- c. fournir un volume de rétention suffisant pour retenir sans risque l'eau d'extinction d'incendie et les eaux de surface contaminées
- d. effectuer le chargement et le déchargement uniquement dans des secteurs désignés qui sont protégés contre l'écoulement des fuites
- e. stocker et collecter les matériaux en attente d'être éliminés dans des secteurs désignés, qui sont protégés contre l'écoulement des fuites
- f. équiper tous les bassins d'aspiration de pompe ou d'autres chambres de l'usine de traitement, à partir desquels un déversement pourrait se produire, d'alarmes indiquant un niveau de liquide élevé ou faire inspecter régulièrement les bassins d'aspiration de pompe par le personnel
- g. établir des programmes pour tester et inspecter les réservoirs et les canalisations, y compris les brides et les soupapes
- h. fournir l'équipement de contrôle de déversement, comme par exemple des barrages de retenue et un matériel absorbant approprié

- i. tester et démontrer l'intégrité des digues
- j. équiper les réservoirs d'une protection contre le débordement
- k. stocker les matériaux/produits dans des zones couvertes afin d'empêcher les eaux de pluie de pénétrer.

La MTD :

5.18 disposera d'un personnel avec un niveau de connaissance élevé, et bénéficiant d'une formation continue (voir section 4.7.2).

Ceci inclut tous les points suivants :

- a. disposer d'un personnel qui possède une formation de base en génie chimique et en exploitation
- b. constamment former le personnel de l'usine sur les travaux
- c. régulièrement évaluer et enregistrer les performances du personnel
- d. régulièrement former le personnel sur la façon dont ils doivent réagir aux situations d'urgence, sur la santé et la sécurité au travail, et sur les règlements de sécurité concernant les produits et le transport.

La MTD :

5.19 appliquera, s'ils sont disponibles, les principes d'un code d'industrie (voir section 4.7.3). Ceci inclut tous les points suivants :

- a. appliquer des normes très élevées pour les questions de sécurité, d'environnement et de qualité pour la production des substances SIC
- b. mener des activités comme l'audit, la certification et la formation du personnel de l'usine (en fonction du numéro MTD 5.18 et 5.22).

La MTD :

5.20 effectuera une évaluation structurée de la sécurité pour un fonctionnement normal et afin de tenir compte des effets dus aux déviations du procédé chimique et aux déviations dans le fonctionnement de l'usine (voir section 4.7.5).

Afin de s'assurer qu'un procédé peut être contrôlé de manière adéquate, la MTD :

5.21 appliquera une ou une combinaison des techniques suivantes (sans ordre de préférence, voir section 4.7.5) :

- a. mesures organisationnelles
- b. concepts impliquant des techniques de commande
- c. bloqueurs de réaction (par exemple neutralisation, désactivation)
- d. refroidissement d'urgence
- e. construction résistante à la pression
- f. limiteur de pression.

Un certain nombre de techniques de gestion environnementale sont déterminées comme étant des MTD. La portée (par exemple le niveau du détail) et la nature du SGE (par exemple normalisé ou non normalisé) seront généralement associées à la nature, à l'échelle et à la complexité de l'installation, ainsi qu'à la gamme des incidences sur l'environnement qu'elles peuvent avoir.

La MTD :

5.22 mettra en œuvre et adhèrera à un système de gestion environnemental (SGE) qui incorpore, en fonction de circonstances propres à chaque cas, les dispositifs suivants (voir section 4.7.6) :

- a. la définition par les cadres supérieurs d'une politique environnementale pour l'installation (l'engagement des cadres supérieurs est considéré comme une condition préalable à l'application réussie d'autres dispositifs du SGE)
- b. la planification et l'établissement des procédures nécessaires
- c. la mise en œuvre des procédures, tout en prêtant une attention particulière :
  - à la structure et la responsabilité
  - à la formation, la sensibilisation et la compétence
  - à la communication
  - à la participation des employés
  - à la documentation
  - à un contrôle de procédé efficace
  - aux programmes d'entretien
  - à la préparation et à la réaction aux situations d'urgence
  - au contrôle de la conformité à la législation environnementale
- d. la vérification des performances et la conduite d'actions correctives, tout en prêtant une attention particulière :
  - à la surveillance et aux mesures (voir également le document de référence sur les principes généraux de surveillance)
  - aux actions correctives et préventives
  - à la tenue des documents
  - à l'audit interne indépendant (quand cela est réalisable) afin de déterminer si le système de gestion environnementale est conforme aux arrangements prévus et a été mis en œuvre et continué de manière adéquate
- e. l'examen par les cadres supérieurs.

Trois dispositifs supplémentaires, qui peuvent servir de complément aux étapes ci-dessus, sont considérés en tant que mesures de soutien. Cependant, leur absence n'est généralement pas contradictoire avec la MTD. Ces trois étapes supplémentaires sont :

- f. l'examen et la validation du système de gestion et de la procédure d'audit par un organe de certification accrédité ou par un vérificateur externe de SGE
- g. la préparation et la publication (et si possible la validation externe) d'un rapport environnemental régulier décrivant tous les aspects environnementaux significatifs de l'installation, permettant ainsi une comparaison année par année par rapport aux objectifs et aux cibles environnementaux ainsi qu'aux références dans le secteur si nécessaire
- h. la mise en œuvre et l'adhérence à un système volontaire internationalement reconnu comme par exemple EMAS et EN ISO 14001:1996. Cette étape volontaire pourrait fournir une crédibilité plus élevée au SGE. L'EMAS en particulier, qui représente tous les dispositifs mentionnés ci-dessus, fournit ce gain de crédibilité. Cependant, les systèmes non normalisés peuvent également en principe être efficaces à condition qu'ils soient correctement conçus et mis en œuvre.

De manière spécifique au secteur SIC, il est également important de considérer les dispositifs de SGE potentiels suivants :

- i. l'incidence sur l'environnement du déclassement final de l'unité pendant l'étape de conception d'une nouvelle usine
- j. le développement de technologies plus propres
- k. quand cela est réalisable, l'application de tests de performance pour le secteur de façon régulière, y compris des activités d'efficacité énergétique et de conservation d'énergie, le choix des matériaux d'entrée, les émissions dans l'air, les rejets dans l'eau, la consommation d'eau et la production des déchets.

## 6 FAMILLES CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS CHIMIQUES INORGANIQUES SPÉCIALISÉS

### 6.1 Pigments inorganiques spécialisés

À l'exception notable du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et du noir de charbon, les pigments inorganiques produits industriellement par des procédés chimiques (c'est à dire la plupart des pigments inorganiques utilisés) sont considérés comme des produits chimiques spécialisés selon la définition adoptée pour les travaux SIC BREF. Le dioxyde de titane (un pigment blanc qui est le pigment inorganique le plus produit au niveau mondial) et le noir de charbon sont considérés comme des substances chimiques produits en grand volume et sont donc abordés dans le LVIC-S BREF [24, bureau PRIP Européen, 2004].

Par conséquent, dans cette section, les termes « pigments inorganiques » et « pigments inorganiques spécialisés » sont utilisés de manière interchangeable et sont associés à la famille des pigments inorganiques produits industriellement par des procédés chimiques à l'exclusion du dioxyde de titane et du noir de charbon.

La production industrielle des pigments et des colorants organiques par des procédés chimiques (les pigments sont définis comme des agents de coloration qui sont pratiquement insolubles dans un milieu d'application, tandis que les colorants sont des agents de coloration qui sont solubles dans un milieu d'application) est abordée dans le document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour la fabrication des produits de chimie organique fine [18, bureau PRIP Européen, 2004].

Les informations contenues dans ce document se concentrant sur les pigments inorganiques produits industriellement par des procédés chimiques, la production des pigments (extraits) naturels (par exemple les colorants d'oxyde de fer comme l'hématite et la goëthite) ne sont pas abordés dans ce document.

#### 6.1.1 Généralités

[10, ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSOM/VdMi, 1998] [17, Rudolph and Köppke, 2003]

Les pigments inorganiques sont des colorants insolubles, solides, particuliers et fins, dont les effets optiques sont basés sur une absorption sélective de la lumière (ainsi que non sélective dans le cas des pigments blancs) et sur la diffusion de la lumière. Ils sont physiquement et chimiquement stables et ne sont pas affectés par le milieu de suspension ou le substrat dans lequel ils sont incorporés.

Les pigments inorganiques peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leur utilisation en tant que colorants :

- **pigments blancs** : par exemple les pigments à base de sulfure de zinc (c.-à-d. sulfure de zinc pur et lithopone - composés d'un mélange de sulfate de baryum et de sulfure de zinc), de sulfate de baryum et d'oxyde de zinc
- **pigments colorés** : par exemple oxydes de fer (rouge, orange, jaune, brun), bleu de cobalt, sulfure de cadmium, jaune de chrome, pigments colorés à base de complexes inorganiques (*Complex Inorganic Coloured (CIC)*), pigments à base de vanadate de bismuth
- **pigments noirs** : par exemple oxyde de fer noir, noir de fer-chrome.

Au-delà de leur fonction de coloration des matériaux, ils peuvent également être classifiés comme suit:

- pigments pour le stockage magnétique de données : par exemple oxydes de fer (dopés ou non dopés), oxyde de chrome, pigments à base de fer métallique, pigments à base de ferrite de baryum
- **pigments inhibiteurs de la corrosion** : par exemple pigments à base de phosphate, pigments à base de borate, pigments à base de chromate
- **pigments interférentiels** : par exemple à base de mica et de dioxyde de titane
- **pigments transparents** : par exemple oxyde de fer, bleu de cobalt
- **pigments phosphorescents** : par exemple sulfures alcalinoterreux
- **matières de remplissage** : par exemple carbonate de calcium, silice amorphe synthétique.

Presque tous les pigments inorganiques sont des oxydes, des sulfures, des hydroxydes d'oxyde, des silicates, des sulfates ou des carbonates. Ils se composent généralement de particules dont la composition chimique est uniforme, à l'exception des pigments à effet et des mélanges de différents pigments.

### 6.1.1.1 Utilisations

Les propriétés suivantes sont importantes afin de déterminer l'utilisation des pigments :

- propriétés physico-chimiques générales : structure chimique, teneur en humidité, teneur en sel, teneur en substances solubles dans l'eau et/ou l'acide, distribution granulométrique, densité et dureté
- résistance à la lumière, à la chaleur, aux conditions atmosphériques et aux produits chimiques (maintien de propriétés optiques et anticorrosives stables)
- propriétés en combinaison avec le système de couches (par exemple la capacité de dispersion, la compatibilité avec certains agents liants).

Le tableau 6.1 fournit les principaux domaines d'application pour quelques pigments inorganiques en Europe Occidentale.

Domaines d'application	Oxydes de fer	Oxydes de chrome	CIC
Peintures et vernis	29 %	50 %	30 %
Matériaux de construction	60 %	25 %	5 %
Plastiques	6 %	10 %	45 %
Encres pour le papier	2 %	-	-
Céramique et émaux	1 %	7 %	20 %
Autres	2 %	8 %	-

**Tableau 6.1 : Principaux domaines d'application pour quelques pigments inorganiques en Europe Occidentale**

En Europe, les pigments inorganiques sont principalement produits dans des installations situées en Allemagne, en Italie et en Espagne. On signale également une production de pigments en France, au Portugal, au Royaume-Uni et aux Pays Bas.

#### **6.1.1.1.1 Pigments à base d'oxyde de fer**

Les pigments à base d'oxyde de fer représentent le principal groupe de pigments colorés. En 1995, la production mondiale s'élevait à 600 000 tonnes de pigments synthétiques (pigments produits par des procédés chimiques) et d'environ 110 000 à 120 000 tonnes de pigments (extraits) naturels. L'importance croissante des pigments à base d'oxyde de fer est basée sur leur stabilité chimique, leur grande variété de teinte (jaune, orange, rouge, brun, noir) et leurs prix compétitifs par rapport aux pigments CIC et organiques. Les oxydes de fer sont constitués de substances colorantes très différentes d'un point de vue chimique, comme :

- $\alpha$ -FeOOH (jaune)
- $\gamma$ -FeOOH (jaune-orange)
- Magnétite (noir)
- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (brun)
- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rouge).

La demande élevée en pigments dans les secteurs de la peinture et des matériaux de construction peut pratiquement être entièrement satisfaite avec les pigments synthétiques à base d'oxyde de fer. Ils possèdent la pureté chimique requise et peuvent être produits avec diverses tailles de particules, ce qui permet de varier à la fois le pouvoir masquant et les teintes. Les pigments à base d'oxyde de fer atteignent leur pouvoir diffusant maximal à une taille de particules d'environ 0,2  $\mu$ m, le pouvoir masquant étant inférieur pour des particules plus grandes et plus petites. Des particules dont la taille est inférieure à 0,01  $\mu$ m perdent tout leur pouvoir diffusant et sont utilisés pour les pigments transparents. Les teintes des pigments synthétiques à base d'oxyde de fer peuvent être ajustées en choisissant diverses qualités et diverses tailles de particules.

#### **6.1.1.1.2 Les pigments colorés à base de complexes inorganiques (*Complex Inorganic Coloured (CIC)*)**

Autrefois appelées « pigments d'oxyde métallique à phases mixtes », les pigments colorés à base de complexes inorganiques (*Complex Inorganic Coloured (CIC)*) ont été renommés afin d'exprimer le fait que ces pigments ne sont pas un mélange, mais consistent en un réseau cristallin stable de différents cations métalliques. Les réseaux hôtes les plus importants sont le rutile, le spinelle, le zircon et l'hématite/corindon, mais d'autres structures stables existent.

Divers pigments CIC sont indiqués dans le tableau 6.2.

Système de pigments CIC	Nom usuel du pigment CIC	Formule du pigment CIC
Pigments rutilés	Jaune de chrome-antimoine	$(\text{Ti},\text{Cr},\text{Sb})\text{O}_2$
	Jaune de nickel-antimoine	$(\text{Ti},\text{Ni},\text{Sb})\text{O}_2$
	Brun de manganèse-antimoine	$(\text{Ti},\text{Mn},\text{Sb})\text{O}_2$
	Brun de chrome-tungstène	$(\text{Ti},\text{Cr},\text{W})\text{O}_2$
	Jaune/orange de titane	$(\text{Ti},\text{Sb})\text{O}_2$
	Gris de vanadium-antimoine-titane	$(\text{Ti},\text{V},\text{Sb})\text{O}_2$
Pigments spinelles	Bleu de cobalt-alumine	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$
	Bleu de cobalt-zinc	$(\text{Co},\text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
	Bleu vert de cobalt-chrome	$\text{Co}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$
	Vert de chromite de cobalt	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$
	Brun de fer-zinc	$\text{Zn}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
	Brun de fer-chrome	$\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
	Brun de fer-chrome-manganèse	$(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Fe},\text{Cr},\text{Mn})\text{O}_4$
	Noir de chromite de cuivre	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$
	Noir de chrome-cobalt-fer	$(\text{Co},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
	Rose de chrome-zinc-alumine	$\text{Zn}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$
	Vert de cobalt-nickel-zinc-titane	$(\text{Co},\text{Ni},\text{Zn})_2\text{TiO}_4$
	Noir de manganèse-fer	$(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4$
	Brun de chrome-fer-manganèse-zinc	$(\text{Zn},\text{Fe},\text{Mn})(\text{Fe},\text{Cr},\text{Mn})\text{O}_4$
	Noir de fer-titane	$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$
	Bleu de cobalt-étain	$\text{Co}_2\text{SnO}_4$
	Brun de nickel-fer	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	Noir de fer-cobalt	$(\text{Fe},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
	Brun de zinc-fer	$(\text{Zn},\text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
	Noir de chrome-fer-nickel	$(\text{Ni},\text{Fe})(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$
	Brun de chrome-manganèse-zinc	$(\text{Zn},\text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$
Noir de chrome-fer-nickel	$(\text{Ni},\text{Mn})(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$	
Bleu de zinc-chrome-cobalt-aluminium	$(\text{Zn},\text{Co})(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$	
Pigments zircon	Turquoise de zirconium-vanadium	$(\text{Zr},\text{V})\text{SiO}_4$
	Jaune de zirconium-praséodyme	$(\text{Zr},\text{Pr})\text{SiO}_4$
	Rose de zirconium-fer	$(\text{Zr},\text{Fe})\text{SiO}_4$
	Gris de zirconium-silicium	$(\text{Zr},\text{Fe})\text{SiO}_4$
Pigments hématites/corindons	Rose de manganèse-alumine	$(\text{Mn},\text{Al})_2\text{O}_3$
	Rose de chrome-alumine	$(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$
	Noir de fer-chrome	$(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_3$
	Vert de chrome	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
	Brun de fer-hématite	$(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
Périclase	Gris de cobalt-nickel	$(\text{Co},\text{Ni})\text{O}$
Phénacite	Bleu de cobalt-zinc-silicate	$(\text{Co},\text{Zn})_2\text{SiO}_4$
Olivine	Bleu de cobalt-silicate	$\text{Co}_2\text{SiO}_4$
Baddelényite	Jaune de zirconium-vanadium	$(\text{Zr},\text{V})\text{O}_2$
Cassitérite	Jaune d'étain-vanadium	$(\text{Sn},\text{V})\text{O}_2$
	Orchidée de chrome-étain	$(\text{Sn},\text{Cr})\text{O}_2$
	Gris d'étain-antimoine	$(\text{Sn},\text{Sb})\text{O}_2$
Sphène	Rose de chrome-étain	$\text{CaO}:\text{SnO}_2:\text{SiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$
Grenat	Vert Victoria	$3\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:3\text{SiO}_2$
Pyrochlore	Jaune de plomb-antimoine	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

Tableau 6.2: Exemples de pigments colorés à base de complexes inorganiques (CIC)

Dans la fabrication des pigments rutilés, le réseau rutile du dioxyde de titane absorbe l'oxyde de nickel (II), l'oxyde de chrome (III), l'oxyde de manganèse (II) ou l'oxyde de vanadium (III) en tant que composants colorants et l'oxyde d'antimoine (V), l'oxyde de niobium (III) ou l'oxyde du tungstène (III) (ou d'autres modificateurs) pour maintenir une valence moyenne du cation de quatre, semblable au titane. L'incorporation de ces oxydes dans le pigment colorant à base d'un complexe inorganique conduit à la perte de leur identité chimique et par conséquent de leurs propriétés chimiques, physiques et physiologiques d'origine. Dès lors, ces pigments rutilés ne sont pas considérés comme des composés par exemple de nickel, de chrome ou d'antimoine, mais comme des composés de titane. La plupart de ces pigments rutilés sont bien définis en termes de toxicité et de comportement environnemental par leur numéro CAS et EINECS. La même chose peut être dite au sujet des autres systèmes de pigments CIC.

L'importance des pigments CIC est en constante augmentation en raison de leur stabilité extrêmement élevée et de leur résistance aux hautes températures.

#### **6.1.1.1.3 Pigments à base de sulfure et de sulfate de baryum précipité (blanc fixe)**

**Les pigments à base de sulfure de zinc (sulfure de zinc pur et lithopone)** sont des pigments avec une très forte blancheur. Ce sont des produits chimiques spécialisés importants qui trouvent un nombre croissant d'applications dans les peintures et les revêtements ainsi que dans les matières plastiques et les fibres synthétiques. Le sulfure de zinc est particulièrement approprié pour une incorporation dans les matières plastiques renforcées par des fibres de verre car il est sensiblement moins dur que le dioxyde de titane. Par conséquent, le sulfure de zinc n'endommage pas les fibres de verres sensibles incorporées dans le plastique. Les consommateurs finaux sont par exemple les industries du bâtiment, de l'automobile et du textile. Les matières plastiques renforcées par des fibres de verre sont utilisées, entre autres, pour la construction de yachts de navigation de haute technologie, de caisses de carrosserie de voiture en plastique et d'équipements sportifs conçus de manière attrayante. Le lithopone est un mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryum précipité, et contient également une certaine quantité d'oxyde de zinc.

**Du sulfate de baryum précipité à haut degré de pureté** (également appelé « blanc fixe ») est utilisé comme un additif fonctionnel dans les peintures, les revêtements, les matières plastiques et le papier. Dans les peintures et les revêtements, il augmente l'efficacité des pigments colorés en agissant en tant qu'espaceur entre les particules de pigment ; il est utilisé, par exemple, dans des couches de finition de haute qualité dans l'industrie automobile. Dans les revêtements en poudre, il améliore la rhéologie ainsi que les paramètres de performance mécaniques et permet d'obtenir des valeurs de brillance optimales. Les tailles de particules et les géométries définies avec précision sont la raison pour de nombreuses utilisations spécialisées du blanc fixe dans des applications de matière plastique. En moulage par injection, par exemple, des pigments à base de blanc fixe facilitent le retrait du composant en plastique du moule, tout en augmentant simultanément la résistance des matériaux. Dans les feuilles en plastique translucides, des classes spéciales de blanc fixe assurent une diffusion systématique de la lumière. Utilisé dans la production de papier, le blanc fixe a un effet bénéfique sur l'éclat et la photostabilité du papier, ce qui mène à des performances d'impression améliorées. Le sulfate de baryum à haut degré de pureté est utilisé dans le domaine de la médecine, lors de l'examen aux rayons X du tractus gastro-intestinal en tant que produit de contraste.

### **6.1.1.2 Toxicité**

En raison de leur faible solubilité (dans l'eau ainsi que dans les acides et les bases), la biodisponibilité et la toxicité des pigments inorganiques est très faible.

La plupart des pigments inorganiques sont des matières particulaires fines inhalables et contiennent des métaux lourds, dès lors des précautions doivent être prises pour protéger la santé des ouvriers sur le site de production.

Bien que certaines des matières premières utilisées pour la fabrication des pigments CIC soient classées comme dangereuses, il se produit pendant le procédé de calcination à des températures élevées (autour de 1200°C) une réaction qui forme une nouvelle substance dont la solubilité dans l'eau, ainsi que dans les acides et les bases, est extrêmement faible, et dont les propriétés physiques, chimiques et toxicologiques sont très différentes des propriétés présentées par les matières premières d'origine. Des éléments chimiques ont été fixés à l'intérieur d'une structure cristalline très stable. Par conséquent, pour la plupart des pigments CIC, la calcination à des températures élevées agit en tant que procédé d'inertisation dans lequel le produit final obtenu ne présente aucun danger.

### 6.1.1.3 Production et consommation de pigments inorganiques spécialisés en Europe et au niveau mondial

L'augmentation impressionnante de la fabrication de produits colorés a conduit à une croissance significative de la demande en colorants lors de ces dernières décennies. Les pigments (extraits) naturels n'ayant pas pu satisfaire cette demande, la production de pigments inorganiques a fortement augmenté.

La production mondiale de pigments inorganiques en 1995 (y compris  $\text{TiO}_2$  et noir de charbon) s'élevait à environ cinq millions de tonnes pour le secteur de la coloration. Les principaux producteurs sont les Etats-Unis et l'Europe Occidentale (chacun représentant environ 30 % de la production mondiale).

La production mondiale estimée des pigments inorganiques en 1995 est indiquée dans le tableau 6.3 (certains des volumes publiés peuvent varier en fonction de la source d'information).

Pigments inorganiques	Production en kilotonnes/an	Part de marché en %
Dioxyde de titane	3170	66
Oxydes de fer (naturel et synthétique)	720	15
Noir de charbon	530	11
Lithopone et sulfure de zinc	190	4
Chromate	145	3
Oxyde du chrome (III)	48	1
Oxyde de zinc	<48	<1
Molybdate	<48	<1
Pigments de lustre	<48	<1
Pigments colorés à base de complexes inorganiques (CIC)	<48	<1
Bleu de fer	<24	<0,5
Outremer	<24	<0,5

**Tableau 6.3: Production mondiale estimée de pigments inorganiques en 1995**

Le plus grand fabricant de pigments synthétiques à base d'oxyde de fer au niveau mondial dans le monde entier est situé en Allemagne, avec une production annuelle de 300 000 tonnes.

En 2002, la consommation mondiale annuelle de pigments rutilés s'élevait à 30 000 tonnes. La consommation mondiale annuelle de pigments spinelles et zircon était d'environ 20 000 tonnes. La consommation de pigments CIC à base d'hématite/de corindon était estimée à environ 15 000 tonnes.

En 2002, la production mondiale de sulfate de baryum précipité était d'environ 150 000 tonnes, dont 110 000 tonnes étaient produites en Europe.

Le producteur mondial exclusif de pigments à base de sulfure de zinc est situé à Duisbourg, Allemagne.

À l'usine de Duisbourg, la production de sulfure de zinc, de sulfate de baryum et de lithopone est intégrée avec une capacité de 20 000 tonnes de sulfure de zinc et de 75 000 tonnes de sulfate de baryum et de lithopone (composé d'un mélange de sulfate de baryum et de sulfure de zinc). Alors que la production de lithopone a été déplacée en Chine (à l'exception des produits spécialisés), l'usine de Duisbourg se concentre sur la production des pigments à base de sulfate de zinc et de sulfate de baryum.

Il convient de noter que la production de pigments à base de cadmium a fortement diminué ces dernières années, en partie en raison de la législation européenne qui encourage la substitution. Il n'existe aucune

production de ces pigments en Allemagne, alors qu'il a été rendu compte de l'existence d'une production en France et au Royaume-Uni.

En Europe, une installation de pigments inorganiques spécialisés produit entre quelques tonnes et 100 000 tonnes de pigments par an.

#### **6.1.1.4 Caractéristiques de l'industrie européenne des pigments inorganiques spécialisés**

En Europe, les grosses entreprises (plus de 250 employés), les moyennes entreprises (entre 50 et 249 employés) et les petites entreprises (moins de 50 employés) fabriquent des pigments inorganiques spécialisés. Au sein de ces entreprises, la main d'œuvre utilisée pour faire fonctionner une installation de production de pigments est généralement inférieure à 50 personnes. La production est effectuée dans des installations de taille variable en utilisant un fonctionnement continu ou discontinu. La production est mise en œuvre dans des installations autonomes ou dans des installations qui font partie d'un plus complexe chimique plus grand.

#### **6.1.1.5 Données économiques**

L'industrie des pigments inorganiques spécialisés est une industrie qui arrive à maturité. La plupart des procédés ont été développés et adaptés au cours des 200 dernières années. La concurrence naissante venant de l'extérieur de l'UE rend une expansion supplémentaire de ce secteur au sein de l'UE difficile. Les pigments à base de sulfure de zinc, de sulfate de baryum et la majorité des pigments à base de lithopone sont déjà produits en dehors de l'UE.

#### **6.1.2 Procédés et techniques appliqués**

En raison de la grande variété de produits de pigmentation inorganiques, les procédés de production ont été dans de nombreux cas développés individuellement en utilisant le savoir-faire spécifique de diverses entreprises. Naturellement, ce savoir-faire est confidentiel et des informations détaillées (par exemple concernant les conditions des procédés, les matières premières et des additifs) ne sont pas publiées dans ce document. Néanmoins, les principes et techniques de fabrication généraux utilisées pour produire les pigments inorganiques sont décrits dans cette section.

Bien que de nombreux procédés de production aient été développés afin de fabriquer une très grande variété de pigments inorganiques, la production peut être décomposée en deux activités principales :

- la synthèse des pigments
- le traitement des pigments.

Le schéma 6.1 indique les principales étapes de la synthèse et du traitement des pigments inorganiques.

Pigment synthesis	Synthèse des pigments
Raw material A + purity check	Matière première A + contrôle de pureté
Raw material B + purity check	Matière première B + contrôle de pureté
Raw materials + purity check	Matières premières + contrôle de pureté
Off-gas	Gaz de dégagement
Dissolution of raw material A	Dissolution de la matière première A
Dissolution of raw material B	Dissolution de la matière première B
Mixing	Mélange
Calcination (dry phase)	Calcination (phase sèche)
Precipitation (wet phase)	Précipitation (phase humide)
Energy	Énergie
Product isolation	Isolation du produit
Leachate	Lixiviat
Pigment processing	Traitement des pigments
Washing	Lavage
Water	Eau
Wash-water	Eaux de lavage
Residues	Résidus
Séchage	Séchage
Calcination	Calcination
Product	Produit
Mixing/Broyage(dry)	Mélange/broyage (sec)
Fractionating/screening (dry)	Fractionnement/tamissage (sec)
Mixing/Broyage (wet)	Mélange/broyage (humide)
Fractionating/screening (wet)	Fractionnement/tamissage (humide)
Sludge	Boue
Separation (i.e. filtration)	Séparation (c.-à-d. filtration)
Waste water	Eaux usées

## Schéma 6.1: Synthèse et traitement des pigments

### 6.1.2.1 Synthèse des pigments

Il existe deux voies possibles pour la synthèse des pigments :

- le procédé chimique par voie humide (voie humide)
- le procédé de calcination sèche (voie sèche).

### 6.1.2.1.1 Procédé par voie humide

Le procédé chimique par voie humide est basé sur une réaction de précipitation des matières premières dissoutes suivie de l'isolation du produit. Après une étape de purification parfois nécessaire (par exemple pour la production des pigments à base de sulfure de zinc), les matières premières sont dissoutes individuellement dans des solutions aqueuses, acides, basiques ou salines. Les solutions sont alors mélangées et dirigées vers un réservoir de précipitation pour la réaction. La solubilité du produit de réaction est nettement inférieure à la solubilité des produits de départ. Après l'étape de réaction, le produit est déshydraté dans des filtres-presses à chambre. L'étape de déshydratation forme un lixiviat contenant quelques résidus des matières premières de départ, les sous-produits de la réaction (principalement des sels) et également dans certains cas une partie dissoute du produit de pigmentation désiré.

Le procédé chimique par voie humide est utilisé quand les matières premières sont solubles, ce qui est le cas pour les sulfates, les chlorures ou les hydroxydes métalliques. Dans le cas des oxydes, qui sont solubles en petite quantité ou insolubles, le procédé de calcination par voie sèche est utilisé à la place.

Dans la plupart des technologies, la dissolution et/ou de précipitation des (pré)pigments nécessitent une solution avec une acidité/basicité donnée (gamme de pH optimale). Par conséquent, la valeur du pH des eaux usées résultant de la production des pigments inorganiques utilisant un procédé chimique par voie humide peut avoir une importance au niveau environnemental.

### 6.1.2.1.2 Procédé de calcination par voie sèche

La calcination peut être divisée en **la décomposition/conversion thermique** et **la réaction à haute température**.

**Dans la décomposition/conversion thermique**, la matière première est décomposée à haute température (environ entre 150 et 1300°C), par exemple lors de l'oxydation du sulfate de fer avec de l'oxygène pour former  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{SO}_3$ . Ce procédé nécessite une surveillance stricte de la température/courbe en fonction du temps de la réaction.

**Dans la réaction à haute température**, les matières premières réagissent les unes avec les autres dans une réaction appelée réaction en phase solide, qui mène à la formation des pigments désirés. La réaction a lieu à des températures entre 500 et 1400°C, en dessous des différentes températures de fusion des matières premières. Les matières premières utilisées sont essentiellement des oxydes, des hydroxydes ou des carbonates métalliques, et seulement dans des cas exceptionnels d'autres composés métalliques. Dans certains cas, des minéralisateurs (tels que des sulfates, des chlorures et des fluorures) sont utilisés en quantités mineures, qui ce qui donne lieu à des émissions de ces substances dans l'air.

Les produits de réaction gazeux quittent la chambre de réaction par le même point d'émission (pas nécessairement en même temps) sous la forme de gaz de dégagement, à la fois dans la décomposition/conversion thermique et dans les procédés de réaction à haute température.

### 6.1.2.1.3 Impact de la synthèse des pigments sur l'environnement

Les procédés chimiques par voie humide et de calcination par voie sèche ont différentes incidences sur l'environnement.

Le procédé chimique par voie humide nécessite une grande quantité d'eau et produit une grande quantité d'eaux usées, tandis que le procédé de calcination par voie sèche nécessite moins d'eau mais plus d'énergie. Dans le procédé chimique par voie humide, une réduction des émissions peut être obtenue

principalement par des méthodes de traitement des eaux usées appropriées, alors que dans la calcination par voie sèche, les mesures environnementales se concentrent sur la minimisation des émissions de gaz de dégagement et de l'utilisation d'énergie. Il est rare que les deux voies puissent être utilisées pour fabriquer le même produit de pigmentation désiré. Les spécifications de qualité du produit imposent souvent une voie de production à utiliser.

### 6.1.2.2 Traitement des pigments

On retrouve les étapes de procédé suivantes dans le traitement des pigments :

- **lavage** du produit pour éliminer les sous-produits solubles (par exemple les sels)
- **séchage** (après les étapes de traitement par voie humide)
- **calcination** pour restructurer les particules de pigment
- **mélange/broyage** pour adapter la dimension des particules (le broyage peut être effectué par des procédés par voie humide ou sèche) suivie d'une **filtration**/d'un **tamissage** et d'un **séchage** dans le cas d'un broyage par voie humide.

Toutes ces étapes ne sont pas nécessairement appliquées pour produire chaque type de pigment ; le choix d'appliquer toutes ou certaines ces étapes dépend des conditions suivantes :

- la qualité requise du produit final
- les matières premières utilisées
- le procédé de synthèse de pigment utilisé (procédé chimique par voie humide ou calcination par voie sèche).

Quelque soit le procédé de synthèse de pigment utilisé, dans certains cas les pigments nécessitent une étape de lavage afin d'éliminer les sels solubles. L'étape de lavage produit des eaux usées fortement chargées en sels. Après le lavage, les colorants doivent être séchés thermiquement. Le séchage génère des gaz de dégagement et des condensats. Les particules très fines de pigment se combinent pour former de plus grandes unités (connues sous le nom d'agrégats, qui, en se refroidissant, flocculent pour former des agglomérats) à la sortie du séchoir, le produit doit être broyé après l'étape de séchage afin d'obtenir la dimension de particules très fine requise. Le broyage à sec peut causer des émissions de poussière.

Les étapes de production que sont le lavage, le séchage et le broyage sont effectués pour la production de pigments comme le jaune de chrome, l'orange de molybdate, le bleu de fer, le jaune de cadmium, le vanadate de bismuth et le chromate de plomb ainsi que des pigments anticorrosifs comme le chromate de zinc-potassium, le chromate de zinc ou de strontium, le phosphate de zinc et de chrome.

Pour la production de certains pigments (par exemple les pigments à base de cadmium), une étape supplémentaire de calcination est nécessaire afin de restructurer les particules de pigment.

### **6.1.2.3 Mesures pour la réduction des émissions**

Alors qu'il n'est pas nécessaire d'analyser les procédés de la fabrication de pigments en plus de détails, la classification systématique des procédés possibles décrits précédemment indique déjà les principes de base pour le traitement des gaz résiduaux et des eaux usées dans la production des pigments inorganiques.

#### **6.1.2.3.1 Principe de traitement des gaz résiduaux**

Les principales sources d'émission de gaz d'échappement sont des fours (fours rotatifs, à chambre, tunnels), ainsi que les séchoirs et les broyeurs (lors du broyage des pigments). Le choix d'un traitement des gaz de dégagement particulier dépend des constituants de ces gaz de dégagement.

Le tableau 6.4 donne des exemples des traitements des gaz de dégagement en fonction des polluants qu'ils contiennent.

Polluant	Source	Production de pigment	Traitement des gaz d'échappement
Poussière et métaux lourds	Four Broyeur (broyage à sec) Séchoir	Pigments CIC Pigments à base d'oxyde de chrome (III) Pigments à base d'oxyde de fer Pigments à base de sulfure de zinc	- cyclone - dépoussiéreur électrostatique - lavage neutre ou basique - filtre en tissu
SO <sub>2</sub>	Four	Pigments CIC Pigments à base d'oxyde de chrome (III) Pigments à base de sulfure de zinc	- oxydation du SO <sub>2</sub> en SO <sub>3</sub> et lavage du H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - lavage basique
NO <sub>x</sub>	Four	Pigments CIC	
Fluorure	Four	Pigments CIC (c.-à-d. pigments zircon)	- lavage à la chaux
Composés organiques	Réacteur	Oxydes de fer par le procédé Laux	- combustion - condensation (pour les concentrations de COV élevées) - oxydation catalytique (pour les concentrations de COV faibles)

**Tableau 6.4: Traitements des gaz de dégagement pour la production de pigments inorganiques**

#### 6.1.2.3.1.1 Poussière (y compris les métaux lourds contenant de la poussière)

Selon la qualité désirée du produit, la dimension des particules de pigment requise doit être entre 0,01 et 30 µm, ce qui entraîne généralement des émissions de métaux lourds contenant de la poussière (la plupart des pigments produits contiennent des métaux lourds) issue des procédés de production de pigments.

Pour réduire les émissions de poussière totale, les courants de gaz de dégagement issus des fours de calcination sont dirigés vers un cyclone. Dans une deuxième étape, les producteurs de pigment utilisent principalement d'autres procédés par voie sèche comme des filtres en tissu ou des dépoussiéreurs électrostatiques pour diminuer encore plus la poussière totale (les techniques de traitement choisies - filtres en tissu ou dépoussiéreurs électrostatiques - dépendent en grande partie de la température des gaz d'échappement et du poids des particules). Les substances particulières réduites peuvent être recyclées dans le procédé. Alternativement, un lavage peut être utilisé, mais il forme cependant des effluents qui doivent être traités. Les procédés de lavage sont uniquement privilégiés dans les cas où d'autres polluants que la poussière doivent également être éliminés.

La calcination des pigments dans des cazettes en céramique produit normalement des niveaux de poussière totale très bas, et aucun traitement supplémentaire des gaz de dégagement (autre que le cyclone) n'est nécessaire, car les cazettes sont étroitement empilées dans le four, ce qui ne laisse qu'une très petite quantité de poudre de pigment en contact avec l'atmosphère du four. En temps normal, du gaz naturel est utilisé comme source d'énergie pour le four et le séchoir.

Le schéma 6.2 montre un traitement de gaz d'échappement pour réduire la poussière totale issue des gaz d'échappement d'un séchoir et les gaz d'échappement issu d'un broyeur.

Pigment suspension from pigment manufacturing	Suspension de pigment issue de la fabrication de pigment
Dust	Poussière
Energy	Énergie
Dryer	Séchoir
Cyclone	Cyclone
Filter	Filtre
Off-gas	Gaz de dégagement
Miller/grinder	Broyeur
Product	Produit

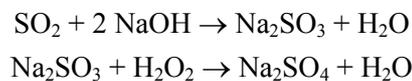
**Schéma 6.2: Traitement des gaz d'échappement pour réduire la poussière totale issue des gaz d'échappement d'un séchoir et d'un broyeur**

*6.1.2.3.1.2 Dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>)*

Les émissions de dioxyde de soufre sont générées si le soufre est ajouté comme agent de réduction au procédé de réaction ou comme impureté de matière première (par exemple dans la production de pigments à base d'oxyde de chrome (III)). Deux méthodes de traitement différentes des gaz de dégagement sont utilisées dans la production des pigments inorganiques pour l'élimination du SO<sub>2</sub> :

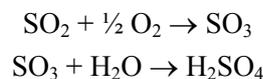
- lavage basique avec de la soude caustique

lors du lavage avec de la soude caustique, le SO<sub>2</sub> est converti en sulfite de sodium. Dans certains cas, le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) peut être ajouté à l'effluent, afin d'accélérer la production du sulfate de sodium :



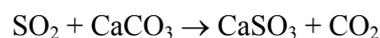
- conversion du SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> avec récupération ultérieure d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tandis que le lavage basique des gaz de dégagement entraîne la formation d'eaux usées, l'oxydation du SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> conduit à la génération d'acide sulfurique, qui peut être recyclé :



Une autre technique a été publiée comme étant applicable :

- Fluidisation par voie sèche utilisant de la chaux en poudre :



### 6.1.2.3.2 Principe de traitement des eaux usées

Dans la production des pigments inorganiques, les eaux usées proviennent principalement :

- du lavage des gaz de dégagement
- des eaux-mères
- du lavage du produit (pigments)
- du nettoyage des cuves et des sols.

Les effluents d'eau issus de la fabrication des pigments inorganiques, principalement dans le cas des procédés chimiques par voie humide, sont chargés des polluants suivants :

- composés de métaux lourds dissous (par exemple plomb, chrome, cobalt, cuivre, nickel-cadmium, zinc)
- pigments en suspension et sous-produits insolubles de la réaction (par exemple  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )
- sels basiques des acides minéraux utilisés
- matériaux individuels (selon le procédé de production) comme des sulfures issus de la production des pigments à base de sulfure de zinc, nitrate et nitrite issus de la production de pigments à base de chromate de plomb, de vanadate de bismuth, de cadmium, et fluorure et vanadium issus de la production des pigments de zircon.

Ces compositions d'effluent d'eau déterminent quel traitement des eaux usées doit être appliqué :

- concentration des volumes d'eaux usées (par exemple évaporation, séchage)
- prétraitement, dans le cas de charges élevées de polluant avec récupération des matériaux (par précipitation et floculation) et recyclage dans la production de pigment
- traitement par des mesures individuelles (par exemple réduction du chrome (VI))
- neutralisation et précipitation/floculation de toutes les eaux usées.

Le schéma 6.3 montre un organigramme du traitement des effluents d'eau (dans certains cas un prétraitement n'est pas nécessaire). La production des pigments par des procédés chimiques par voie humide étant habituellement discontinuée, les lixiviats sont dirigés vers un réservoir tampon avant d'être traités.

Afin d'éviter des problèmes de toxicité pour les poissons dans les complexes d'usines chimiques, les effluents issus de certains procédés de production peuvent être mélangés à d'autres effluents moins chargés avant d'être rejetés dans les eaux réceptrices (dans le cas de grandes installations de production de pigments SIC) ou avant d'être déchargées dans des stations municipales d'épuration des eaux usées (dans le cas de plus petites installations de production de pigments SIC).

Leachate from wet chemical processes	Lixiviat des procédés chimiques par voie humide
Buffer tank	Réservoir tampon
Pretreatment	Prétraitement
Conversion by reduction	Conversion par réduction
NaOH Ca(OH) <sub>2</sub> Soda	NaOH Ca(OH) <sub>2</sub> soude
Neutralisation+ precipitation/ flocculation	Neutralisation+ précipitation/ floculation
Sedimentation+ dehydration	Sédimentation+ déshydratation
Residues back to production process or to disposal	Résidus recyclés dans le procédé de production ou éliminés
Wash-water	Eaux de lavage
Rinsing and cleaning water	Eaux de rinçage et de nettoyage
Mixing unit	Unité de mélange
Residues to disposal	Résidus éliminés
To receiving water, central WWTP or biological treatment	Vers les eaux réceptrices, la SEEU centrale ou le traitement biologique

### Schéma 6.3 : Schéma de procédé du traitement des effluents d'eau

Dans la précipitation/floculation, la valeur du pH est ajustée en ajoutant de l'hydroxyde de sodium (NaOH), du lait de chaux (Ca(OH)<sub>2</sub>) ou de la soude, et les métaux lourds précipitent en tant qu'hydroxydes. Après sédimentation et déshydratation, les résidus de filtration peuvent être recyclés dans le procédé quand ils n'ont pas d'effets indésirables sur la qualité du pigment, par exemple dans la fabrication des pigments à base de cadmium, de lithopone, de sulfate de baryum précipité, d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer. Pour le chromate de plomb, le recyclage des boues n'est pas viable.

Les effluents prétraités peuvent être mélangés à d'autres courants d'eau issus du procédé de production (par exemple les eaux de rinçage et de nettoyage) et sont amenés à nouveau à la précipitation/floculation, où la valeur du pH est ajustée, afin de réaliser une séparation optimisée des polluants.

Les résidus solides sont filtrés, déshydratés, recyclés dans le procédé ou éliminés. Les effluents d'eau peuvent être déchargés dans les eaux réceptrices ou être dirigés vers une station d'épuration des eaux usées (SEEU) dans le cas de grandes usines de production. Un traitement biologique pour l'élimination des traces organiques est nécessaire pour le procédé de Laux dans la fabrication des pigments à base d'oxyde de fer, qui est un procédé spécial décrit à la section 6.1.2.4.2. Seule une entreprise en Europe et des entreprises en Inde rendent compte d'une utilisation du procédé de Laux en tant que procédé unique. Il ne possède donc aucune validité générale. Le traitement biologique (dénitrification) est également nécessaire pour les courants chargés en nitrate issus de la production des pigments à base de vanadate de bismuth et de chromate de plomb.

Au-delà du traitement des effluents d'eau, des mesures pour réduire les volumes d'eaux usées peuvent être appliquées, comme par exemple :

- l'optimisation des procédés de lavage par l'utilisation multiple du lixiviat afin de concentrer les sels et de faciliter ainsi l'élimination
- des méthodes de traitement utilisées pour les gaz résiduaux secs.

Si les gaz résiduaux sont traités par lavage (en raison de la fiabilité et des bons résultats de nettoyage des laveurs), les eaux usées produites par l'opération de lavage sont traitées comme décrit ci-dessus.

#### 6.1.2.4 Pigments à base d'oxyde de fer

Les pigments à base d'oxyde de fer se composent principalement d'oxydes de fer ou d'hydroxydes d'oxyde de fer comportant différentes modifications du cristal. Plusieurs procédés chimiques sont utilisés industriellement en Europe pour produire des pigments à base d'oxyde de fer :

- Procédé de précipitation (pigments jaunes, rouges, oranges et noirs)
- Procédé de Penniman-Zoph (pigments jaunes, rouges, oranges, et noirs)
- Procédé de Laux (pigments noirs, bruns, jaunes et rouges).

Des informations supplémentaires sur la production des pigments à base d'oxyde de fer peuvent être trouvées dans le LVIC-S BREF [24, bureau PRIP Européen, 2004].

##### 6.1.2.4.1 Procédés de précipitation et de Penniman-Zoph

Grâce à l'oxydation des solutions de sulfate du fer (II) dans certaines conditions de réaction et à l'utilisation de certains germes, les pigments jaunes, noirs et rouges peuvent être fabriqués, les plus importants étant les pigments jaunes ( $\alpha$ -FeOOH).

Les germes cristallins de  $\alpha$ -FeOOH sont très fins et peuvent être utilisés en tant que pigments transparents. Afin d'obtenir des pigments possédant un fort pouvoir masquant, ces germes doivent se développer à une certaine taille qui est nécessaire à la teinte. Le procédé de précipitation ou le procédé de Penniman-Zoph peut être employé pour développer les particules de pigment.

Les procédés d'oxydation en milieu aqueux comportent généralement deux phases :

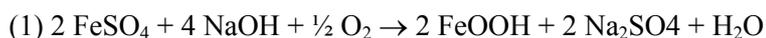
- génération des germes définis
- croissance à une certaine dimension de particules.

Le schéma 6.4 indique les étapes des procédés d'oxydation en milieu aqueux.

Steam	Vapeur
Air	Air
NaOH	NaOH
FeSO <sub>4</sub> solution* + purity check	Solution de FeSO <sub>4</sub> * + contrôle de pureté
Germ reactor	Réacteur à germes
Off-gas	Gaz de dégagement
Precipitation process	Procédé de précipitation
Penniman-Zoph process	Procédé de Penniman-Zoph
Germ solution	Solution de germe
Scrap iron	Ferraille
Pigment reactor	Réacteur de pigmentation
Pigment reactor with iron receptor	Réacteur de pigmentation avec récepteur de fer
Scrap iron separation	Séparation de la ferraille
Product isolation	Isolation du produit
Pigment preparation	Préparation du pigment
Dropping water	Eaux déversées
Leachate	Lixiviat
* TiO <sub>2</sub> -process by-product	* Sous-produit du procédé TiO <sub>2</sub>

**Schéma 6.4 : Procédés par voie humide pour la production des pigments à base d'oxyde de fer et mesures pour la réduction des émissions**

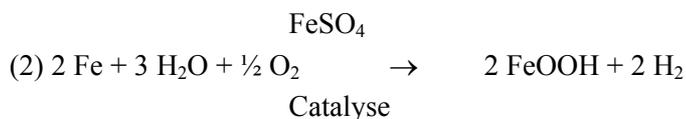
Dans le procédé de précipitation, une solution de sulfate du fer (II), de l'hydroxyde de sodium et de l'air sont ajoutés pour réaliser la croissance de particules. L'oxydation du fer est effectuée dans un réacteur à une température d'environ 70° C avec addition de vapeur. L'équation de réaction est la suivante :



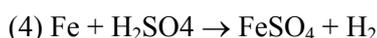
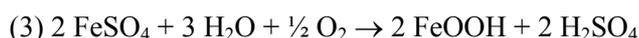
Les solutions de sulfate du fer (II) sont des résidus provenant d'autres industries, comme la production de dioxyde de titane ou les lessives provenant du décapage du fer et de l'acier. Afin de garantir une qualité de produit constante, ces résidus de production peuvent seulement être utilisés s'ils ne contiennent aucun ion colorant, comme le manganèse (II) ou le chrome (III), en raison de leur effet indésirable sur la qualité des pigments à base d'oxyde de fer.

Le procédé de Penniman-Zoph (la méthode de production la plus communément utilisée pour les pigments jaunes à base d'oxyde de fer) consiste en l'addition de la ferraille, qui est dissoute et oxydée avec de l'air dans le réacteur de pigmentation sans n'ajouter aucune autre substance chimique. Pour un état de rouille donné de la ferraille, une suspension de pigment ayant une valeur du pH légèrement acide est obtenue. L'avantage du procédé de Penniman-Zoph par rapport au procédé de précipitation est qu'il réduit considérablement la quantité de sels neutres (par exemple  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ) formés comme sous-produits car l'acide sulfurique produit par hydrolyse-oxydation du sulfate du fer (II) (réaction (3) ci-dessous) réagit avec la ferraille pour produire du sulfate du fer de produit (II) (réaction (4) ci-dessous) :

Réaction récapitulative :



Réactions de base :



Pour accélérer la réaction, la température est maintenue à environ 80°C en ajoutant de la vapeur. La quantité d'air doit être contrôlée pour réduire au minimum le risque d'explosion, mais également les émissions de chaleur et de gaz résiduaux. Une solution pour y parvenir est de fonctionner au-dessus de la température à laquelle la pression de vapeur de l'eau est assez élevée pour isoler le dôme du réacteur.

Des résidus de ferraille provenant d'autres industries sont utilisés.

Dans le procédé de Penniman-Zoph pour la production de l'oxyde de fer jaune, différentes teintes jaunes peuvent être obtenues en faisant varier les paramètres du procédé (taille de germe différente).

Le même procédé peut également être utilisé pour la fabrication des pigments noirs à base d'oxyde de fer. En revanche, le procédé de précipitation est privilégié pour la croissance du pigment. Pour obtenir des pigments noirs, des solutions de sel de fer (II) sont neutralisées en ajoutant de la base et sont oxydées par addition d'air à des températures comprises entre 90 et 100°C, jusqu'au point où un rapport fer (II)/fer (III) de 0,5 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) est obtenu. Dans des conditions appropriées pour la croissance de germe et une fois que l'oxydation est complète, un procédé semblable peut également être utilisé pour produire des germes très

fins de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nécessaires pour les pigments rouges au  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  facilement dispersibles, et avec un haut pouvoir colorant.

Les procédés par voie humide pour la fabrication des pigments à base d'oxyde de fer ainsi que les mesures pour la réduction des émissions sont présentés dans le schéma 6.5.

Iron (II) sulphate solution	Solution de sulfate de fer (II)
NaOH + purity check	NaOH+ contrôle de pureté
Scrap iron	Ferraille
Air	Air
Steam	Vapeur
Synthesis	Synthèse
Off-gas	Gaz de dégagement
Separation	Séparation
Mother liquor	Eau-mère
Water	Eau
Tank	Réservoir
Wash-water	Eaux de lavage
Sedimentation	Sédimentation
Pigments back into production	Pigments recyclés dans la production
Cyclone	Cyclone
Drying/calcination	Séchage/calcination
Electrostatic precipitator	Dépoussiéreur électrostatique
Alkali sulphates, iron (II) salts, suspended pigments	Sulfates alcalins, sels de fer (II), pigments en suspension
Textile filter	Filtre en textile
Mixing/milling/packaging	Mélange/broyage/emballage
Rinse-water	Eaux de rinçage
Product	Produit
Waste	Déchet
Precipitation/flocculation	Précipitation/floculation
Flocculant	Floculant
Lime milk or NaOH	Lait de chaux ou NaOH
Waste water to receiving water or WWTP	Eaux usées vers eaux réceptrices ou SEEU
Washing	Lavage

### **Schéma 6.5 : Étapes des procédés d'oxydation en milieu aqueux dans la production des pigments à base d'oxyde de fer**

La synthèse de pigments effectuée via le procédé de précipitation (solution de  $\text{FeSO}_4$  et NaOH) ou le procédé de Penniman-Zoph (ferraille) est suivie de la séparation des pigments. Comme déjà décrit ci-dessus, les pigments sont lavés, séchés et au besoin calcinés et broyés.

#### *6.1.2.4.1.1 Traitement des gaz résiduaire*

Les étapes des procédés thermiques comme le séchage, la calcination ou le broyage à sec sont des sources potentielles d'émission de poussière. Dans de nombreux cas, le premier traitement des gaz de dégagement a lieu dans des cyclones, mais leurs performances de nettoyage sont généralement insuffisantes, car ils peuvent seulement séparer les grosses particules. D'autres traitements des gaz de dégagement sont choisis en fonction de différents paramètres. En raison de la petite taille des particules de pigment, des dépoussiéreurs électrostatiques ou des filtres en tissu doivent être utilisés. Alors que les filtres en tissu peuvent facilement être bloqués dans des conditions humides, les dépoussiéreurs électrostatiques sont souvent préférés pour le nettoyage des gaz résiduaire provenant des séchoirs. Dans les procédés de broyage qui produisent des gaz de dégagement avec une faible teneur en humidité, les filtres en textile peuvent être avantageux.

#### *6.1.2.4.1.2 Traitement des eaux usées*

Comme illustré dans le schéma 6.5, les courants effluents d'eau se composent du lixiviat, des eaux de lavage et des eaux de rinçage. Les pigments insolubles dans l'eau sont séparés dans un bassin de sédimentation et recyclés dans la production, si possible. Les effluents résiduels du procédé de précipitation ou du procédé de Penniman-Zohp sont relativement différents.

**Dans le procédé de précipitation**, comme indiqué par l'équation de réaction (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est généré en tant que sous-produit. Le  $\text{FeSO}_4$  résiduel est également rejeté avec les effluents d'eau, afin que les eaux usées contiennent des concentrations élevées en sels et en matériaux solides en suspension.

**Dans le procédé de Penniman-Zoph**, de la ferraille est ajoutée et convertie en le produit désiré par addition d'eau et d'oxygène. Dans la réaction chimique, l'acide sulfurique est obtenu comme produit intermédiaire - équation (3) - qui est immédiatement consommé - équation (4) -. Des sels alcalins ne sont pas ajoutés ou ne sont pas générés dans ce procédé. Par conséquent, les effluents du procédé de Penniman-Zoph contiennent moins de sels que les eaux usées du procédé de précipitation.

Pour le procédé de Penniman-Zoph, comme pour le procédé de précipitation, le traitement de l'effluent d'eau se compose d'une étape d'oxydation - pour transformer le fer (II) en fer (III) par aération avec de l'oxygène - suivie d'une étape de précipitation/floculation (avec addition d'une base et de soude comme substances chimiques de précipitation si nécessaire). Dans certains cas, un agent anti-mousse et/ou un floculant sont ajoutés aux eaux usées.

La teneur en fer (II) peut également être réduite dans une phase de neutralisation après l'étape de réaction : une solution alcaline et de l'oxygène/de l'air réagissent avec le fer (II) pour générer l'oxyde du fer (III).

#### **6.1.2.4.2 Procédé de Laux**

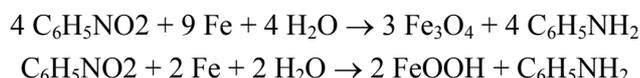
Un autre procédé d'oxydation en milieu aqueux pour la production des pigments à base d'oxyde de fer est le procédé de Laux, présenté dans le schéma 6.6. En ajoutant des solutions de chlorure du fer (II) ou de chlorure d'aluminium, de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique (agissant en tant que catalyseurs), Laux a modifié l'ancien procédé d'aniline (réduction des dérivés aromatiques nitrés avec du fer métallique) pour éviter la formation de résidus d'oxyde de fer et pour fournir des pigments à base d'oxyde de fer de haute qualité avec un haut pouvoir colorant. Les pigments à base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peuvent être utilisés directement ou peuvent être convertis en pigments rouges à base de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de haute qualité par calcination. L'addition du chlorure d'aluminium (au lieu du chlorure de fer (II)) mène à la formation de pigments jaunes à base de  $\alpha\text{-FeOOH}$  de haute qualité. L'addition supplémentaire d'une solution de chlorure du fer (II) ou aluminium et d'acide phosphorique peut modifier les propriétés des pigments à base d'oxyde de fer.

Nitrobenzene	Nitrobenzène
Iron	Fer
Water	Eau
FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>
Additives	Additifs
Steam	Vapeur
Reactor	Réacteur
Condenser	Condensateur
Cooling water	Eau de refroidissement
Traces of hydrogen et aniline	Traces d'hydrogène et d'aniline
Aniline	Aniline
To combustion	Vers la combustion
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> paste	Pâte de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
FeOOH paste	Pâte de FeOOH
Classifier	Classeur-trieur
Excess scrap iron	Excès de ferraille
Cement/steel industry or disposal	Industrie cimentière/sidérurgique ou éliminés
Thickeners	Épaississants
Leachates	Lixiviats
Air	Air
FHM	FHM
Ca(OH) <sub>2</sub> or NaOH	Ca(OH) <sub>2</sub> ou NaOH
Precipitation/flocculation	Précipitation/floculation
Biological treatment	Traitement biologique
Dehydration	Déshydratation
Waste to disposal	Déchets à éliminer
To receiving water	Vers les eaux réceptrices
Rotary vacuum filters	Filtres rotatifs sous vide
Washwater	Eaux de lavage
Dehydration	Déshydratation
Back into process	Recyclage dans le procédé
Dust	Poussière
Cyclone	Cyclone
Filter	Filtre
Off-gas	Gaz de dégagement
Energy	Énergie
Dryer	Séchoir
Rotary kiln	Four rotatif
Mill	Broyeur
Black pigments	Pigments noirs
Yellow pigments	Pigments jaunes
Red pigments	Pigments rouges

### Schéma 6.6 : Production des pigments à base d'oxyde de fer par le procédé de Laux

Les matières premières ferreuses pour le procédé de Laux sont principalement du fer broyé qui provient de pièces de fer fondues ou forgées, et qui doit être pratiquement exempt d'huile et de graisse. La taille des particules de fer, l'état métallurgique et le taux d'addition du fer et de nitrobenzène (ou tout autre dérivé nitré) déterminent la qualité des pigments résultants. Les solutions de chlorure de fer (II) proviennent notamment des usines d'altération de l'acier.

Les équations de réaction chimique pour la production des pigments noirs à base de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et des pigments jaunes à base de α-FeOOH sont respectivement :



Les pigments noirs ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et les pigments jaunes ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) sont formés en absence de base, et le nitrobenzène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) est utilisé en tant qu'agent d'oxydation. À la fin de la réaction, la majorité de l'aniline ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) est séparée par condensation, le résidu étant distillé par entraînement à la vapeur. Les gaz de dégagement issus du condensateur contenant de l'hydrogène et les traces d'aniline sont dirigés vers une centrale afin d'être brûlés.

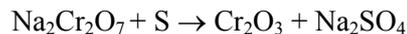
Le pigment dans le réacteur est une pâte, qui outre le  $\text{FeCl}_2$ , contient également du fer résiduel. Les copeaux de fer en excès sont séparés du pigment dans un classeur-trieur. Ils peuvent être réutilisés dans l'industrie cimentière/sidérurgique ou doivent être éliminés. Après séparation du fer, la pâte de pigment est lavée et dirigée, exempte de sel, vers des épaisseurs puis vers des filtres rotatifs sous vide. Alors que l'aniline contenant des lixiviats issus des épaisseurs est introduite dans la station centrale d'épuration des eaux usées, les eaux de lavage issues de la filtration sont dirigées vers la station centrale de précipitation des eaux usées.

En fonction du produit désiré, la pâte de pigment est ultérieurement séchée et broyée (pigments noirs ou jaunes) ou calcinée dans un four rotatif et broyée (pigments rouges). Les gaz de dégagement issus du séchoir et du four rotatif sont amenés sur les cyclones pour une séparation totale de la poussière puis dans les dépoussiéreurs électrostatiques.

#### **6.1.2.5 Pigments à base d'oxyde de chrome (III)**

Une usine en Allemagne produit des oxydes de chrome par un procédé à l'état solide. Le procédé de fabrication et les procédés de préparation de pigment suivants sont indiqués dans le schéma 6.7.

Dans ce procédé à l'état solide, le dichromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) est réduit avec du soufre en mélangeant intensivement les composants et par calcination ultérieure dans un four rotatif à disques entre 800 et 1000 °C.



Le sous-produit de calcination est le sulfate de sodium. La réaction génère des émissions de  $\text{SO}_2$ .

Après la réaction, les sels hydrosolubles sont séparés par lavage-filtration. Le produit est alors séché, broyé puis emballé afin d'être transporté.

La matière première à base de dichromate de sodium est produite avec le chromate de sodium par un procédé dans lequel la chromite et le carbonate de sodium sont mélangés (la chaux et/ou le calcinat lixivié sont parfois également ajoutés), calcinées dans une atmosphère oxydante et lixiviées avec des eaux à faible teneur en chromate ou de l'eau. Le chromate de sodium impur résultant de ces opérations est ensuite neutralisé, filtré et converti en dichromate de sodium.

### 6.1.2.5.1 Traitement des gaz résiduaire

Les principales sources d'émission de gaz résiduaire proviennent de l'étape de mélange, du four rotatif à disques, de l'étape de séchage et de broyage du produit. Les gaz résiduaire chargé en poussière issu du mélange sont purifiés par un laveur, ce qui génère des eaux usées chargées en polluants qui sont retirés des gaz résiduaire.

Les gaz résiduaire issu du four rotatif à disques sont principalement chargé en poussière, en métaux lourds et en dioxyde de soufre. La teneur totale en poussière des gaz de dégagement est complètement éliminée dans un laveur, dans lequel l'eau de réduction est celle utilisée précédemment dans le laveur (voir schéma 6.7). Le  $\text{SO}_2$  est oxydé en  $\text{SO}_3$ , ce dernier étant converti dans un laveur en acide sulfurique 10 - 20 % par addition d'eau. Les eaux de lavage obtenues sont utilisées pour l'acidification des eaux usées avant la réduction du chromate.

Les courants de gaz résiduaire issu du séchoir et du procédé de broyage sont soumis aux traitements des gaz de dégagement pour la séparation comme décrit ci-dessus.

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Sulphur	Soufre
Water	Eau
Off-gas	Gaz de dégagement
Mixer	Mélangeur
Washer	Laveur
Energy	Énergie
Rotary disc kiln	Four rotatif à disque
$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$
Chromate reduction	Réduction du chromate
Slurry	Boue
Filtrate	Filtrat
NaOH	NaOH
FHM	FHM
Precipitation/flocculation	Précipitation/floculation
Sedimentation/Dehydration	Sédimentation/déshydratation
Dryer	Séchoir
ESP or bag filter	ESP ou filtre à manches
Dust	Poussière
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ back into process	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ recyclé dans le procédé
Residues to disposal	Résidus éliminés
To receiving water	Eaux réceptrices
Waste water	Eaux usées
Mill	Broyeur
Cyclone	Cyclone
Packaging	Emballage
Washing filtration	Filtration de lavage

**Schéma 6.7: Production de pigments à base d'oxyde de chrome (III)**

### 6.1.2.5.2 Traitement des eaux usées

Les principaux courants d'effluents d'eau et leur composition sont récapitulés dans le tableau 6.5.

Étape du procédé	Source effluente	Polluants
Mélange	Eaux de lavages issues du laveur de gaz de dégagement	Dichromate de sodium
Lavage du produit	Eaux de lavage	Sulfate de sodium Dichromate de sodium Pigments en suspension
Mélange/broyage, emballage	Eaux de rinçage	Pigments en suspension

**Tableau 6.5: Principaux courants d'effluents d'eau pour la production des pigments à base d'oxyde de chrome (III)**

Le chrome (VI) doit être séparé des eaux usées. Par conséquent, le dichromate de sodium qui n'a pas réagi est réduit tout d'abord en chrome (III) par addition de dioxyde de soufre ou d'hydrogénosulfite de sodium. Un léger excès d'agent de réduction est dosé afin de parvenir à une réaction complète. Ceci cause une charge de sulfite et une DCO dans les eaux usées. La réduction du chromate est effectuée dans des conditions légèrement acides. Afin d'obtenir la valeur de pH nécessaire, l'acide sulfurique issu du traitement des gaz résiduels de la calcination est ajouté.

Après la réduction du chromate, le chrome (III) est précipité avec une base de sodium, comme par exemple l'hydroxyde de chrome, par addition d'agents de floculation (FHM). Le sédiment est déshydraté mécaniquement et recyclé dans le procédé.

En même temps que les autres courants d'effluents, toutes les eaux usées de la production de pigments à base d'oxyde de chrome (III) sont purifiées à nouveau dans une étape de précipitation puis rejetées dans les eaux réceptrices. La demande spécifique en eau est d'environ 60 m<sup>3</sup>/tonne de pigments produits.

### 6.1.2.5.3 Déchets

Les hydroxydes de chrome obtenus lors de la précipitation après la réduction du chromate sont récupérés et recyclés dans le procédé. Les autres résidus de l'étape de précipitation doivent être rejetés dans une décharge appropriée.

### 6.1.2.6 Pigments colorés à base de complexes inorganiques (CIC)

La fabrication des pigments colorés à base de complexes inorganiques est présentée dans un schéma de procédé (schéma 6.8).

Le procédé de production des pigments rutilés et spinelles consiste en une réaction d'oxydes, d'hydroxydes ou de carbonates métalliques fins à des températures comprises entre 800 et 1400°C. Le procédé de réaction est accéléré par le choix de matériaux de réaction finement dispersés. Les produits de départ dans la fabrication des pigments CIC sont pesés, intimement mélangés et calcinés dans un four rotatif ou un four à tunnel (de manière continue) ou dans un four à chambre (de manière discontinue). Après le procédé de calcination, le mâchefer obtenu doit, dans certains cas, être purifié de ses substances solubles par un broyage humide intensif, puis séché et broyé à nouveau si nécessaire.

### 6.1.2.6.1 Traitement des gaz résiduaux

La fabrication des pigments rutilés nécessite une anatase réactive ou un hydrolysate de dioxyde de titane contenant de l'acide sulfurique chimiquement lié. Pour l'oxydation de l'antimoine, de l'air est dirigé vers le procédé de calcination. Les gaz résiduaux issus du procédé de combustion sont purifiés de leurs particules de poussière de matières premières et d'autres gaz (par exemple SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) à l'aide de séparateurs de particules et d'autres traitements des gaz de dégagement. La poussière récupérée peut souvent être recyclée dans le procédé. Les fluorures contenus dans les gaz de dégagement de la synthèse de pigments au silicate de zirconium pourraient être éliminés par un lavage à la chaux.

### 6.1.2.6.2 Traitement des eaux usées

Le volume et la teneur en polluants des effluents d'eau issus du procédé de production dépendent des pigments produits. Les effluents d'eau contiennent des sels neutres dissous et des matériaux solides en suspension (oxydes et pigments). Les matériaux solides en suspension sont traités par floculation et sont séparés des eaux usées. La quantité de résidus solides par tonne de produit de pigmentation est relativement faible (voir section 6.1.3.1.3 ci-dessous).

Raw materials + purity check	Matières premières + contrôle de pureté
Wet process	Procédé par voie humide
Dry process	Procédé par voie sèche
Off-gas	Gaz de dégagement
Water	Eau
Dispersion/Wet milling	Dispersion/broyage à sec
Off-gas treatment	Traitement des gaz de dégagement
Dust back into process or to disposal	Poussière recyclée dans le procédé ou éliminée
Energy	Énergie
Calcination	Calcination
Dry milling/dry mixing	Broyage à sec/mélange à sec
Waster water treatment	Traitement des eaux usées
Washing	Lavage
Séchage	Séchage
Cr	Cr
Co	Co
Cu	Cu
Ni	Ni
Zn	Zn
Wet milling	Broyage par voie humide
Dry milling	Broyage à sec
To receiving water or central WWTP	Vers les eaux réceptrices ou la SEEU centrale
Packaging	Emballage

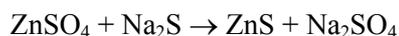
**Schéma 6.8: Production des pigments colorés à base de complexes inorganiques (CIC)**

### 6.1.2.7 Pigments à base de sulfure de zinc, de sulfate de baryum et de lithopone

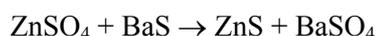
#### 6.1.2.7.1 Pigments à base de sulfure de zinc et de lithopone

Les procédés utilisés pour produire des pigments à base de sulfure de zinc et de lithopone (composé d'un mélange de sulfate de baryum et de sulfure de zinc) sont très semblables et étroitement reliés aux procédés de production des pigments à base de sulfate de baryum utilisés (le sulfure de sodium sous-produit lors de la précipitation du sulfate de baryum est utilisé lors de la précipitation du sulfure de zinc). En outre, il existe une relation étroite dans le domaine du traitement des eaux usées. Le schéma 6.9 montre un schéma de procédé pour la production de pigments à base de lithopone.

Les pigments à base de sulfure de zinc sont produits à partir de sulfate de zinc et de sulfure de sodium selon l'équation suivante :



Le lithopone est produit par la précipitation de sulfate de zinc avec du sulfure de baryum :



Purified solutions of zinc salt	Solutions purifiées de sel de zinc
Barium sulphide solution	Solution de sulfure de baryum
Rotary filter	Filtre rotatif
Precipitation vessel	Cuve de précipitation
Turbo dryer	Séchoir à turbine
Rotary kiln	Four rotatif
Chilling vessel	Cuve de refroidissement
Rake classifier	Classeur-trieur à râteaux
Thickener	Épaississant
Grinder	Broyeur
Silo	Silo

**Schéma 6.9 : Schéma de procédé pour la production des pigments à base de lithopone**  
[1, Ullmann, 2001]

Pour la production des colorants à base de sulfure de zinc et de lithopone, des solutions de sel de zinc brut (lixiviats de zinc) obtenues auprès d'autres entreprises sont utilisées.

La source de zinc peut être de l'oxyde de zinc provenant d'un four de fusion, des scories ou des poussières de zinc, des scories de chlorure d'ammonium provenant d'une galvanisation à chaud, ou des déchets liquides comme par exemple des eaux-mères de décapage provenant d'une installation de galvanisation. La source principale des solutions de sulfate de zinc provient de l'électrolyse et de la production de mitraille de zinc et d'oxyde de zinc [1, Ullmann, 2001].

Les solutions de sels de zinc contenant des impuretés doivent être purifiées. La première étape de la purification est la chloration. Le fer et le manganèse sont précipités sous forme d'oxydes-hydroxydes, et le cobalt, le nickel, et le cadmium sous forme d'hydroxydes. Ultérieurement, les solutions sont mélangées à de la poussière de zinc à 80°C (cémentation). Tous les éléments plus nobles que le zinc (par exemple le cadmium, le nickel, le cobalt et le cuivre) précipitent presque totalement, alors que le zinc se développe sous la forme d'une solution. La boue de zinc est séparée par filtration et placée dans des fondeurs de cuivre afin de récupérer les composants de métaux nobles (deuxième étape de la purification). La solution purifiée de sulfate de zinc est ensuite convertie avec du sulfure de sodium, puis du sulfure de zinc et du sulfate de sodium sont formés. Dans le cas du lithopone, le sulfure de baryum est utilisé au lieu du sulfure de sodium. Le sulfure de sodium appliqué est un sous-produit de la production du sulfate de baryum, qui est fabriqué à partir de sulfure de baryum et de sulfate de sodium.

La préparation ultérieure des pigments à base de sulfure de zinc et de lithopone est identique. Afin d'obtenir les propriétés de pigment requises, le produit précipité est égoutté, séché et calciné.

Le produit chaud est ensuite désactivé dans l'eau, puis sédimenté, séché, broyé et emballé afin d'être transporté.

#### *6.1.2.7.1.1 Traitement des gaz résiduels*

Les principales sources de gaz résiduels sont des procédés thermiques : séchage et calcination des pigments. Les deux procédés sont des sources d'émission de poussière, de métaux lourds et de dioxyde de soufre.

Les gaz résiduels sont purifiés dans un système de purification des gaz à deux étapes. Dans la première étape, la poussière est lavée avec de l'eau ; le pigment est récupéré par sédimentation et recyclé dans la production. Dans la deuxième étape, le dioxyde de soufre réagit avec la suspension d'oxyde de zinc, une solution de sulfite de zinc est formée, et elle est réutilisée comme produit de départ pour la production du sulfate de zinc.

#### *6.1.2.7.1.2 Sous-produits solides*

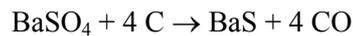
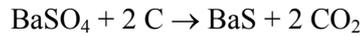
Les solides, contenant du fer et du manganèse qui précipitent pendant la première étape de purification du lixiviat de zinc sont recyclés en externe.

Les boues métalliques produites pendant la cémentation sont dirigées vers des fonderies de zinc.

#### **6.1.2.7.2 Pigments à base de sulfate de baryum précipité**

Les produits de départ sont des barytines naturelles avec une teneur en sulfate de baryum supérieure à 90%.

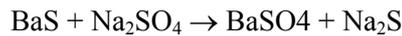
Les barytines sont réduites en sulfure de baryum hydrosoluble via la réaction avec du coke :



Les sous-produits sont du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre. Comme il existe un léger excès d'oxygène dans la réaction, le monoxyde de carbone est facilement transformé en dioxyde de carbone.

Le sulfure de baryum est lixivié dans l'eau et purifié par séparation et filtration.

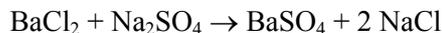
La majeure partie du sulfate de baryum est obtenue par précipitation du sulfure de baryum avec du sulfate de sodium :



Le sulfure de sodium sous-produit peut être utilisé de différentes manières : il peut être concentré et utilisé comme agent d'épilage dans l'industrie du cuir ou comme intermédiaire pour la production de sulfures inorganiques et organiques. Dans certains cas, il est transformé en sulfure d'hydrogène et utilisé dans le procédé de Claus pour la production de soufre.

Dans une usine en Allemagne, le sulfure de sodium est principalement utilisé pour la précipitation du sulfure de zinc. Les quantités en excès sont transformées en sulfure d'hydrogène, qui est converti en acide sulfurique dans une usine d'acide sulfurique voisine.

Du sulfate de baryum spécial est généralement produit via la réaction entre le chlorure de baryum et le sulfate de sodium :



Le chlorure de baryum est obtenu par la réaction du sulfure de baryum avec de l'acide chlorhydrique. Le sulfure d'hydrogène produit est également converti en acide sulfurique.

Le sulfate de baryum précipité est alors isolé par filtration ou par séparation, purifié avec un lavage intensif à l'eau, séché et broyé.

Selon les différentes applications, un traitement inorganique et organique est nécessaire avant ou après le séchage.

#### *6.1.2.7.2.1 Traitement des gaz résiduaires*

Les gaz résiduaires issus de la production de sulfure de baryum contiennent de la poussière, des métaux lourds et du dioxyde de soufre.

La poussière et les métaux lourds sont éliminés à l'aide de dépoussiéreurs électrostatiques. Dans l'usine de Sachtleben, l'élimination du dioxyde de soufre est effectuée via une réaction en deux étapes : le dioxyde de soufre est tout d'abord absorbé par un éther polyglycolique froid ; en second lieu, les gaz résiduaires sont désorbés à des températures élevées et dirigés vers la production d'acide sulfurique.

Les gaz résiduaires du procédé de séchage du sulfate de baryum contiennent uniquement de la poussière, qui est éliminée avec de l'eau et recyclée dans le procédé de production.

#### 6.1.2.7.2 Résidus solides

La quantité de résidus solides restants de la lixiviation et de la purification du sulfure de baryum dépend en grande partie de la qualité des barytines naturelles utilisées. Les résidus solides contiennent des composés de baryum, de silice et de charbon. Ils sont déshydratés et envoyés en décharge.

#### 6.1.2.7.3 Traitement des eaux usées

La production de pigments à base de sulfure de zinc et de sulfate de baryum est un procédé intégré, qui est étroitement lié au traitement des eaux usées.

Les eaux usées contenant des sels de zinc issus de la production des pigments à base de sulfure de zinc sont traitées avec une solution de sulfure de sodium. Les eaux usées contenant des sulfures issus de la production de sulfate de baryum sont traitées avec une solution de sel de zinc.

Dans les deux cas, du sulfure de zinc insoluble précipite et est recyclé dans le procédé de production.

Du sel de baryum éventuellement dissout est précipité avec le sulfate de sodium et recyclé dans le procédé de production.

Alors que tous les solides issus du procédé sont recyclés dans la production, le traitement des eaux usées fonctionne sans générer aucun déchet solide.

Pour la production des pigments à base de sulfure de zinc, de lithopone et de sulfate de baryum, les différentes sources d'eaux usées ainsi que leurs principaux polluants sont énumérées dans le tableau 6.6.

Étape du procédé	Type d'eaux usées	Polluants
Drainage des produits préliminaires	Eaux de filtrat	Chlorure de sodium Sulfate de sodium Pigments en suspension
Séchage des produits préliminaires	Eaux de lavage des gaz de dégagement	Solides en suspension
Procédé thermique	Eaux de lavage des gaz de dégagement	Pigments en suspension Sulfite
Lavage et drainage des produits finis	Eaux de filtrat	Zinc dissout Pigments en suspension
Séchage des produits finis	Eaux de lavage des gaz de dégagement	Pigments en suspension
Purification des lignes de production	Eaux de rinçage et de purification	Pigments en suspension

**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**

### 6.1.3 Consommation et niveaux d'émission

#### 6.1.3.1 Matières premières, produits chimiques auxiliaires, consommation d'énergie et d'eau

##### 6.1.3.1.1 Consommation d'énergie

La consommation d'énergie dépend du procédé chimique et de la technologie utilisés, ainsi que des besoins du marché et de la disponibilité des sources d'énergie comme par exemple le gaz naturel en tant que source d'énergie propre.

Le tableau 6.7 fournit quelques exemples pour la consommation d'énergie dans la production de pigments SIC.

Usines modèles	Type de pigments produits	Consommation d'électricité	Consommation de chaleur	Source(s) principale(s) d'utilisation d'énergie
		MWh/an/tonne de pigments	MWh/an/tonne de pigments	
F <sup>1</sup>	• Sulfure de zinc	5,74		• Calcination dans un four électrique • Séchage
G <sup>1</sup>	• Aluminates de strontium	39,07		• Calcination dans un four électrique • Broyage dans des broyeurs à boulets • Tamisage avec Une maille standard
H <sup>2</sup>	• CIC	1	6,54	• Calcination dans des fours intermittents • Séchage
<sup>1</sup> Commentaire GTT <sup>2</sup> Commentaire GTT				

**Tableau 6.7 : Consommation d'énergie dans plusieurs usines produisant des pigments SIC en Europe**

#### 6.1.3.1.2 Emissions dans l'air

Les niveaux de concentration des polluants mesurés dans les gaz de dégagement après traitement dans plusieurs usines en Europe sont indiqués dans le tableau 6.8. Les niveaux indiqués sont basés sur des valeurs moyennes et des données quotidiennes recueillies sur une période allant de quelques mois jusqu'à un an.

Usines modèles	Type de pigments produits	Poussière totale	Cr	Fluorures	Pb	NH <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	COV	Zn	Source(s) de gaz de dégagement	Traitement(s) des gaz de dégagement <sup>i</sup>
A <sup>1</sup>	• Vanadate de bismuth • Chromate de plomb	1,2	0,109		0,513						• Séchage <sup>a</sup> • Broyage <sup>b</sup> • Manipulation du produit <sup>b</sup>	<sup>a</sup> • Laveur <sup>b</sup> • Filtres en tissu
C <sup>1</sup>	• Oxyde de fer • Chromate de plomb • CIC	<3 <sup>b</sup> <1,5 <sup>b</sup> <1,5 <sup>b</sup>					<20 <sup>a</sup>	<16 <sup>a</sup>				<sup>a</sup> • Laveurs <sup>b</sup> • Filtres en tissu • Poussière éliminée
D <sup>1</sup>	• Oxyde de fer <sup>a</sup> • Oxyde de chrome <sup>b</sup>	<20 <sup>4a</sup> <5 <sup>4b</sup>					<100 <sup>4</sup>				• Séchage	<sup>a</sup> • Filtres en tissu <sup>a</sup> • ESP <sup>b</sup> • Filtres en tissu
F <sup>2</sup>	• Sulfure de zinc	50,78				0,16	0	0	0	11,75	• Pesée des matières premières et mélange <sup>b</sup> • Calcination <sup>a</sup> • Séchage <sup>b</sup>	<sup>a</sup> • Laveur (basique) <sup>b</sup> • Filtre en tissu
G <sup>2</sup>	• Aluminates de strontium	2,2				0	0	0	56	0	• Pesée des matières premières et mélange <sup>b</sup> • Calcination <sup>b</sup> • Broyage • Tamisage <sup>b</sup>	<sup>b</sup> • Filtre en tissu
H <sup>3</sup>	• CIC	2 – 4 <sup>ab</sup>		0,2 – 2 <sup>c</sup>			32 – 65				• Pesée des matières premières et mélange <sup>ab</sup> • Calcination <sup>abc</sup> • Broyage <sup>b</sup> • Séchage <sup>b</sup>	<sup>a</sup> • Cyclone <sup>b</sup> • Filtre en tissu <sup>c</sup> • Filtre en tissu et lavage à la chaux

Les valeurs indiquées dans ce tableau sont des valeurs moyennes quotidiennes en mg/Nm<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Commentaires GTT

<sup>2</sup> Commentaire GTT

<sup>3</sup> Commentaire GTT

<sup>4</sup> limite fixée dans le permis

<sup>i</sup> Pour éviter la production d'eaux usées, des méthodes de traitement à sec pour les gaz résiduels sont privilégiées [39, Karschunke, 2004]

<sup>a</sup>, <sup>b</sup> ou <sup>c</sup> font référence au(x) traitement(s) des gaz de dégagement mentionné(s) sur la même ligne dans la dernière colonne du tableau

**Tableau 6.8: Niveaux de concentration des polluants mesurés dans les gaz de dégagement après traitement dans plusieurs usines produisant des pigments en Europe**

#### 6.1.3.1.2.1 Pigments à base d'oxyde de fer

Dans les procédés de précipitation et de Penniman Zoph, les émissions de poussière et de métaux lourds sont réduites au minimum en utilisant des cyclones et des dépoussiéreurs électrostatiques (ou des filtres de tissu).

Dans le procédé de Laux, de l'hydrogène est produit dans le réacteur. Les gaz de dégagement contenant de l'hydrogène, qui est chargé avec des traces d'aniline, est éliminé par combustion dans une centrale. Les gaz résiduels du séchoir et/ou du four de calcination sont principalement chargés en poussière, et sont traités dans des cyclones et des dépoussiéreurs électrostatiques.

#### 6.1.3.1.2.2 Pigments CIC

Généralement, pour l'élimination de poussière totale issue de la production de pigments CIC, un dépoussiéreur électrostatique ou un filtre à manches sont utilisés conjointement, le cas échéant, avec un système de lavage à acide sec ou semi-sec. Le niveau d'émission publié avec ces techniques est <1,5 - 30 mg/Nm<sup>3</sup> [21, bureau PRIP Européen, 2003].

La valeur maximum pour les émissions de NO<sub>x</sub> est fixée à 400 mg/Nm<sub>3</sub> en pourcentage d'O<sub>2</sub> existant dans les gaz de dégagement. Les niveaux d'émission indiqués ci-dessus sont les niveaux maximaux et ne représentent pas le niveau moyen pour le procédé de calcination dans son ensemble, car la majeure partie de la production des pigments est discontinuée.

Pour les fluorures (si applicable), les valeurs maximales sont d'environ 5 mg/Nm<sub>3</sub>.

La valeur maximale pour le SO<sub>2</sub> est 500 mg/Nm<sup>3</sup> en pourcentage d'O<sub>2</sub> sortant des gaz de dégagement, en utilisant le gaz naturel comme carburant.

#### 6.1.3.1.3 Consommation et émission d'eau

Les techniques utilisées pour traiter les eaux usées dans plusieurs usines produisant des pigments en Europe sont présentées dans le tableau 6.9.

Les niveaux de concentration des polluants mesurés dans les eaux usées après traitement dans plusieurs usines en Europe sont indiqués dans le tableau 6.10.

Quand la SEEU est exploitée par une entreprise extérieure, l'exploitant facture ses clients (par exemple le producteur SIC) en fonction de leur charge (par exemple DCO, N, P) - les conditions sont fixées dans un contrat de fournisseur de service. Ceci nécessite une surveillance précise des effluents venant dans la SEEU et conduit à un traitement efficace des eaux usées.

Usines modèles et type de pigments produits	Source(s) d'eaux usées	Source(s) d'eaux usées	Traitement(s) des eaux usées
A <sup>1</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vanadate de bismuth</li> <li>• Chromate de plomb</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Précipitation des pigments</li> <li>• Lavage des pigments</li> <li>• Lavage des gaz de dégagement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Précipitation, floculation, sédimentation, filtration sur sable</li> <li>• Filtration supplémentaire de l'effluent avec des cartouches en tissu (<math>\leq 50 \mu\text{m}</math>)</li> <li>• Traitement biologique final dans une SEEU municipale</li> <li>• Déshydratation des boues à l'aide d'un filtre-presse et élimination en tant que déchet dangereux</li> </ul>
C <sup>1</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chromate de plomb</li> <li>• Vanadate de bismuth</li> <li>• Pigments céramiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dépoussiérage dans des étapes de procédé humide ou à chaud comme la dissolution, l'oxydation des pigments/matériaux</li> <li>• Eaux mères</li> <li>• Lavage des pigments</li> <li>• Nettoyage des cuves et des sols</li> </ul>	<p><u>Prétraitement des courants hautement chargés (Pb, Sb):</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Régularisation du débit</li> <li>• Précipitation, floculation, sédimentation</li> <li>• Déshydratation des boues à l'aide d'un filtre-presse</li> <li>• L'effluent issu du prétraitement est dirigé vers l'étape de neutralisation du traitement général des eaux usées</li> </ul> <p><u>Traitement général des eaux usées :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Régularisation du débit</li> <li>• Réduction</li> <li>• Neutralisation (multi-étapes)</li> <li>• Précipitation/floculation</li> <li>• Sédimentation</li> <li>• Filtration</li> <li>• Les boues sont déshydratées dans un filtre-presse et éliminées</li> <li>• Le filtrat issu de la déshydratation ou le concentré issu du lavage à contre-courant est dirigé vers la neutralisation</li> </ul> <p><u>Traitement biologique (dénitrification) pour les courants chargés en nitrates issus de la production de vanadate de bismuth (350 kg/tonne) et de chromate de plomb (90 kg/tonne):</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Certains métaux doivent être éliminés avant la dénitrification afin d'empêcher une contamination des boues activées</li> <li>• Du méthanol, de l'éthanol et des solutions de sucre sont utilisées comme sources de nutriments carbonés</li> <li>• Régularisation du débit</li> <li>• Première étape de réaction</li> <li>• Seconde étape de réaction</li> <li>• Séparation (les boues sont remises dans le premier réservoir de réaction)</li> </ul>
C <sup>1</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxyde de fer</li> <li>• Chromate de plomb</li> <li>• CIC</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'effluent est rejeté dans une station municipale d'épuration des eaux usées</li> <li>• Les boues d'oxyde de fer issues du traitement des eaux usées sont recyclées dans le procédé</li> </ul>
D <sup>1</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxyde de fer</li> <li>• Oxyde de chrome</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Filtration</li> <li>• Nettoyage des cuves et des sols</li> </ul>	<p><u>Prétraitement des courants à charge élevée (<math>\text{Cr}_{\text{total}} &gt; 10 \text{ mg/l}</math>):</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Régularisation du débit</li> <li>• Réduction du Cr(VI) en Cr(III) par du sulfite</li> <li>• Précipitation</li> </ul>

Usines modèles et type de pigments produits		Source(s) d'eaux usées	Traitement(s) des eaux usées
			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Flocculation</li> <li>• Séparation</li> <li>• Régularisation du débit</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les eaux usées prétraitées et les eaux usées avec un <math>Cr_{total} &lt; 10</math> mg/l (petites quantités uniquement) sont envoyées directement vers la SEEU centrale</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>• L'hydroxyde de chrome issu de la précipitation est recyclé dans le procédé</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les produits en dehors des spécifications et la poussière issue des filtres/laveurs sont également recyclés dans le procédé</li> </ul>
F et G <sup>2</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfure de zinc</li> <li>• Aluminates de strontium</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lavage des pigments</li> <li>• Lavage des gaz de dégagement</li> <li>• Nettoyage des sols</li> </ul>	<p>Les effluents liquides générés dans la production des aluminates de strontium (usine G) sont traités avec les effluents liquides générés dans la production de sulfure de zinc (usine F) dans une SEEU située dans l'usine F. Les étapes suivantes sont effectuées :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sédimentation</li> <li>• Précipitation</li> <li>• Filtre-presse</li> <li>• Neutralisation</li> </ul> <p>Après ce traitement, les effluents liquides sont ensuite rejetés dans un système de drainage municipal qui les transfère dans une SEEU municipale pour le traitement final.</p>
H <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CIC</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lavage des pigments <sup>a</sup></li> <li>• Broyage par voie humide <sup>b</sup></li> <li>• Nettoyage des sols et des installations <sup>c</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><sup>a</sup> • Évaporation/concentration</li> <li><sup>bc</sup> • Sédimentation</li> <li><sup>bc</sup> • Précipitation</li> </ul>

<sup>1</sup> Commentaires GTT; <sup>2</sup> Commentaires GTT; <sup>3</sup> Commentaires GTT

<sup>a</sup>, <sup>b</sup> ou <sup>c</sup> font référence au(x) traitement(s) des eaux usées mentionné(s) sur la même ligne dans la dernière colonne du tableau

**Tableau 6.9: Techniques utilisées pour traiter les eaux usées dans plusieurs usines produisant des pigments en Europe**

Usine modèle	Volume d'eaux usées traité	Type de rejet dans les eaux réceptrices	BOD5	COD	TOC	TSS	Al	Cd	Chlorures	Cr <sub>total</sub>	Co	Cu	NO3-N	Pb	Sb	SO4 <sup>2-</sup>	Zn
	m <sup>3</sup> /t <sup>1</sup>	I: indirect D: direct	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)	g/t <sup>1</sup> (mg/l)
A <sup>1a</sup>	27	I								2 (0,1)				15 (0,5)		40 (2000)	
B <sup>1b</sup>	100	D	(30)	(100)				50		5-10			40000 – 80000 (300 – 680)	20 – 40	400 – 500		
C <sup>1</sup>		I								(0,08)	(0,07)	(<0,01)		(0,05)		(6)	(0,13)
E <sup>1</sup>		D								(1 – 2,5) <sup>e</sup> 0,03 – 0,05 <sup>e</sup> (<0,1) <sup>d</sup>							
F et G <sup>2</sup>	18,37	I			4586 – 93557 (250 – 5100)	0 – 107 (0 – 5,8)	(<0,01)	366 – 47695 (20 – 2600)	(<0,05)		0 – 1,47 (0 – 0,08)	0 – 160 (0 – 9,8)	(<0,05)		1687 – 9723 (92 – 530)		1,47 – 8,44 (0,08 – 0,46)
H <sup>2</sup>																	

Les valeurs indiquées dans le tableau sont des valeurs moyennes annuelles. Quand Bi, V, W sont générés, ils sont réduits au minimum à des valeurs inférieures à 1 mg/l.

<sup>1</sup> Commentaires GTT; <sup>2</sup> Commentaires GTT, paramètres mesurés quatre fois par an; <sup>3</sup> Commentaires GTT; <sup>4</sup> De produits de pigmentation finis; <sup>5</sup> Données de rejet après traitement (charge spécifique, concentration), avant traitement biologique final; <sup>b</sup> Pour le chromate de plomb, le recyclage des boues n'est pas viable. Réduction du volume d'eaux usées par utilisation de filtres secs pour traitement des gaz résiduaire; <sup>c</sup> Cr<sub>total</sub> après prétraitement et avant SEEU; <sup>d</sup> Cr(VI) après prétraitement et avant SEEU

**Tableau 6.10: Niveaux de concentration des polluants mesurés dans les eaux usées après traitement dans plusieurs usines produisant des pigments en Europe**

#### 6.1.3.1.3.1 Pigments à base d'oxyde de fer

### Les procédés de précipitation et de Penniman-Zoph

La fabrication des pigments à base d'oxyde de fer a une demande moyenne en eau de 100 m<sup>3</sup>/tonne de produit fini. Cependant, pour la fabrication des pigments à base d'oxyde de fer transparents et de grande pureté, la demande en eau atteint jusqu'à 400 m<sup>3</sup>/tonne de produit fini. Les charges et les concentrations en polluant sur une base de 100 m<sup>3</sup> d'eau par tonne de produit fini dans le procédé de précipitation sont récapitulées dans le tableau 6.11.

Paramètre	Concentration	Charge en polluants par tonne de produit fini
Fe <sub>total</sub>	<5 g/m <sup>3</sup>	<0,5 kg
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<16 kg/m <sup>3</sup>	<1600 kg

**Tableau 6.11: Charges et concentrations en polluants pour la production des pigments à base d'oxyde de fer**

### Le procédé de Laux

Le procédé de Laux nécessite seulement un volume d'acide catalytique afin de dissoudre le fer. Le dérivé nitré aromatique oxyde Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup>. A la suite de la formation des pigments insolubles, de l'acide libre est produit, et il peut être réutilisé pour dissoudre à nouveau le fer. La demande en acide est très inférieure au volume stœchiométrique. Par conséquent, la charge en sulfate de <40 kg/tonne dans l'effluent d'eau est considérablement inférieure à celle du procédé de précipitation. En outre, la demande en base pour la précipitation du fer des eaux usées est sensiblement inférieure.

En raison d'une concentration en aniline allant jusqu'à 3 kg/tonne de produit fini, le lixiviat est introduit dans une station de traitement biologique des eaux usées après précipitation. En outre, l'effluent est chargé en ammonium, qui doit également être éliminé dans la station de traitement biologique. Les eaux usées provenant de la station centrale d'épuration des eaux usées sont rejetées après séparation des matériaux solides (aniline <0,2 kg/tonne de produit fini).

#### 6.1.3.1.3.2 Pigments à base d'oxyde du chrome (III)

La demande spécifique en eau est d'environ 60 m<sup>3</sup>/tonne de pigments produits. La concentration maximale en sulfate ne dépasse pas 1200 kg/tonne. La concentration totale en chrome dans les eaux usées est de <0,02 kg/tonne de pigments produits.

#### 6.1.3.1.3.3 Pigments CIC

La fabrication des pigments colorés à base de complexes inorganiques a une demande en eau allant jusqu'à 150 m<sup>3</sup>/tonne de pigments produits. Dans le traitement des eaux usées, la valeur moyenne de déchets solides secs est de 40 kg/tonne de pigments produits.

Les concentrations maximales en Co, Cr, Cu, Ni, Zn à la sortie de la SEEU publiées en Allemagne, avant le mélange avec d'autres courants, est de 0,5 mg/l, sauf pour le Co qui est <1 mg/l. La précipitation et la floculation (par exemple lait de chaux, soude caustique) sont des méthodes appropriées pour la conformité aux conditions.

#### 6.1.3.1.3.4 Pigments au sulfure de zinc, au sulfate de baryum et lithopones

La quantité moyenne d'eaux usées traitées est indiquée dans le tableau 6.12.

Pigments produits	Eaux usées traitées par tonne de produit fini
Lithopone	40 m <sup>3</sup>
Sulfure de zinc	95 m <sup>3</sup>
Sulfate de baryum	Jusqu'à 80 m <sup>3</sup>

**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**

Les chiffres ci-dessus peuvent varier en fonction des qualités des produits finis requis.

Les eaux usées sont caractérisées par les concentrations des polluants indiquées dans le tableau 6.13.

Polluants	Concentration (mg/l)
Baryum	<2
Cadmium	<0,01
Sulfure	<1
Zinc	<2

**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**

#### 6.1.3.1.4 Sous-produits et déchets

##### 6.1.3.1.4.1 Pigments à base d'oxyde de fer

#### Procédés de précipitation et de Penniman-Zoph

La plupart des déchets résultent de l'étape de sédimentation de la station d'épuration des eaux usées. Le volume de déchets (principalement des boues d'hydroxyde) est d'environ 20 à 30 kilogrammes de matériau sec par tonne de pigments produits. Si les résidus ne peuvent pas directement être recyclés dans le procédé, plusieurs possibilités peuvent être considérées :

- recyclage et utilisation dans l'industrie cimentière
- conversion en pigments de brun de fer par calcination
- élimination de manière appropriée (par exemple un rejet en décharge contrôlée).

##### 6.1.3.1.4.2 Pigments à base d'oxyde de chrome (III)

Le principal déchet issu de la production de pigments à base d'oxyde de chrome (III) est l'hydroxyde de chrome qui peut être en partie réutilisé, vendu à d'autres industries ou éliminé dans une décharge contrôlée. La quantité de déchet dépend en grande partie de la qualité de produit exigée par les clients. Les valeurs maximales publiées pour les matériaux éliminés sont de 80 kg/tonne de pigments produits.

Les matériaux d'emballage (c.-à-d. sacs en papier) utilisés pour la matière première à base de chromate sont entièrement recyclés thermiquement (c.-à-d. incinérés) : les sacs de papier vides ne peuvent pas être nettoyés au point où ils pourront être recyclés sans aucune interférence sur le procédé de recyclage du papier. Il reste du matériau colorant dans les sacs en papier, ce qui donnerait une couleur au papier recyclé. Il n'existe aucun motif toxicologique de ne pas recycler les matériaux d'emballage.

#### 6.1.3.1.4.3 Pigments CIC

Les sous-produits sont recyclés dans la production ; les déchets dérivant par exemple des cassettes cassées, des matériaux d'emballage ou des déchets provenant du traitement des eaux, dépendent du type de pigment produit et du procédé de production utilisé. Des systèmes de récupération des déchets sont utilisés le cas échéant.

#### 6.1.3.1.5 Bruit

Des mesures techniques comme par exemple l'encapsulation de l'équipement du procédé sont utilisés le cas échéant.

#### 6.1.3.1.6 Odeur

Généralement, l'odeur n'est pas un problème dans la production des pigments inorganiques. Dans le cas de la production de sulfure de zinc et de sulfate de baryum, la réaction est strictement contrôlée par rapport à la valeur du pH, de sorte qu'aucun sulfure d'hydrogène (odorant) ne soit produit.

### 6.1.4 Techniques à considérer pour la détermination de la MTD

#### 6.1.4.1 Utilisation de matières premières non cancérigènes

##### Description

La politique interne de la société empêche l'utilisation de matières premières cancérigènes.

##### Bénéfices environnementaux obtenus

- évite les rejets d'effluent chargés en matériaux cancérigènes
- hygiène et sécurité des travailleurs.

##### Effets croisés

- aucun.

##### Applicabilité

- généralement applicable.

##### Force motrice pour la mise en œuvre

- hygiène et sécurité des travailleurs.

##### Usines modèles

- COLOROBBIA, Italie.

### 6.1.4.2 Procédé de Penniman-Zoph pour la fabrication de pigments à base d'oxyde de fer jaune

[1, Ullmann, 2001]

#### Description

Le procédé de Penniman-Zoph est probablement la méthode de production la plus couramment utilisée pour les pigments à base d'oxyde de fer jaune. Cette méthode réduit considérablement la quantité de sels neutres formés en tant que sous-produits. Les matières premières sont le sulfate du fer (II), une solution d'hydroxyde de sodium, et de la ferraille. Si le sulfate contient des quantités importantes d'impuretés salines, celles-ci doivent être éliminées par précipitation partielle. Le fer doit être exempt de composants d'alliage. Le procédé se compose généralement de deux étapes.

Dans la première étape, les noyaux sont préparés en précipitant le sulfate du fer (II) avec une base (par exemple une solution d'hydroxyde de sodium) à 20 – 50°C avec aération. Selon les conditions, des noyaux jaunes, oranges ou rouges peuvent être obtenus. La suspension de noyaux est pompée dans des cuves chargées de ferraille et diluée avec de l'eau. Le procédé est alors terminé en développant l'hydrate d'oxyde de fer ou l'oxyde de fer sur les noyaux. Le sulfate de fer (II) résiduel dans la suspension de noyaux est oxydé en sulfate de fer (III) en soufflant de l'air à 75 - 90 °C. Le sulfate du fer (III) est alors hydrolysé pour former FeOOH ou  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'acide sulfurique libéré réagit avec de la ferraille pour former le sulfate du fer (II), qui est également oxydé avec de l'air. Le temps de réaction peut varier d'environ deux jours à plusieurs semaines, selon les conditions choisies et le pigment désiré.

Pour accélérer la réaction, la température est maintenue à environ 80°C en ajoutant de la vapeur. La quantité d'air doit être contrôlée pour réduire au minimum le risque d'explosion, mais également les émissions de chaleur et de gaz résiduels. Une solution pour y parvenir est de fonctionner au-dessus de la température à laquelle la pression de vapeur de l'eau est assez élevée pour isoler le dôme du réacteur.

À la fin de la réaction, des impuretés métalliques et de grosses particules sont retirées du solide avec des tamis ou des hydrocyclones ; les sels hydrosolubles sont éliminés par lavage. Le séchage est effectué avec des séchoirs à tapis ou par pulvérisation et des désintégateurs ou des broyeurs à jet sont utilisés pour le broyage.

Les pigments à base d'oxyde de fer produits par le procédé de Penniman-Zoph sont mous, ont de bonnes propriétés mouillantes, et une tendance à la floculation très faible.

Dans des conditions appropriées, le procédé de Penniman-Zoph peut également être utilisé pour produire les pigments rouges directement. La ferraille résiduelle et les grosses particules sont retirées du pigment, qui est alors séché et broyé à l'aide des désintégateurs ou des broyeurs à jet. Ces pigments ont une souplesse inégale. Ils ont généralement une couleur plus pure que les pigments rouges plus durs produits par calcination.

#### Bénéfices environnementaux obtenus

Le principal avantage de ce procédé par rapport au procédé de précipitation est la petite quantité de base et de sulfate de fer (II) nécessaire. Les bases sont seulement utilisées pour former les noyaux et la quantité relativement faible de sulfate du fer (II) initialement nécessaire est continuellement renouvelée en dissolvant le fer par réaction avec l'acide sulfurique libéré par hydrolyse. Le procédé est ainsi considéré comme étant écologique.

L'avantage du procédé de Penniman-Zoph par rapport au procédé de précipitation est qu'il réduit considérablement la quantité de sels neutres (par exemple  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ) formés comme sous-produits car l'acide sulfurique produit par hydrolyse-oxydation du sulfate du fer (II) réagit avec la ferraille pour former le sulfate du fer (II).

### **Littérature de référence**

[1, Ullmann, 2001]

#### **6.1.4.3 Réduction des fluorures et du bore par lavage à la chaux**

##### **Description**

La production de certains pigments (par exemple les pigments de zircon, les pigments à base de silicate de zirconium) entraîne la présence de fluorures (produits durant le procédé de calcination) dans l'air sortant des fours. Afin de les réduire, des microdoseurs sont installés sur la sortie des gaz d'échappement du four. La chaux hydratée et ventilée est l'agent de réaction contenu dans les microdoseurs et est introduit dans l'écoulement d'air sortant à l'aide d'un tube de venturi mélangeur placé sur la sortie des gaz d'échappement du four. La chaux hydratée envoyée dans le système réagit non seulement avec les vapeurs acides en vertu du « mélange » obtenu avec le tube de venturi, mais se dépose également ultérieurement sur la surface extérieure des filtres-manches, formant une couche mince qui permet de capturer les polluants gazeux (c.-à-d. fluorures) qui n'ont pas encore été neutralisés et à qui l'on impose de passer à travers la couche de réactif formée. La chaux hydratée sert également à réduire les émissions de bore.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des émissions de fluorure et de bore dans l'air.

##### **Effets croisés**

- consommation d'agent réactif (c.-à-d. chaux).

##### **Données de fonctionnement**

Dans l'usine de COLOROBRIA en Italie, l'efficacité du système de réduction d'émissions de fluorures est dans la fourchette allant de 90 à 98 % et les niveaux d'émission de fluorure sont dans la fourchette comprise entre 0,2 et 2  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ .

##### **Applicabilité**

Applicable à la production des pigments qui produisent des fluorures dans l'air sortant des fours.

##### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- Règlements sur l'environnement.

##### **Usines modèles**

- COLOROBRIA, Italie.

#### **6.1.4.4 Utilisation de l'eau distillée issue du système d'évaporation/de concentration pour laver les pigments**

##### **Description**

L'utilisation de l'eau distillée issue de la partie évaporation/concentration du système des eaux usées nécessite une quantité d'eau moins importante pour le lavage des pigments, en raison du pouvoir solubilisant élevé de l'eau distillée.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- consommation d'eau pour le lavage des pigments moins élevée.

##### **Effets croisés**

- aucun.

##### **Données de fonctionnement**

- COLOROBIA, Italie utilise environ 6,5 litres d'eau par kg de pigments produits.

##### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- Règlements sur l'environnement.

##### **Usines modèles**

- COLOROBIA, Italie.

### 6.1.4.5 Élimination du chrome dans les eaux usées

#### Description

Dans la production des pigments, l'oxydation du chrome (III) en chrome (VI) se produit par calcination à température élevée et dans des conditions basiques.

Les composés de chrome hexavalents et trivalents – de chrome (VI) et de chrome (III) – diffèrent considérablement par leurs effets. Les composés de chrome (VI) ont une forte tendance à se transformer en chrome (III) en libérant de l'oxygène. Par conséquent, les composés de chrome (VI) ont une action fortement oxydante et un effet toxique sur les matériaux biologiques. Pour les humains et les animaux, ainsi que pour les plantes, ils sont 1000 fois plus toxiques que les composés de chrome trivalents [10, ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSOM/VdMi, 1998].

Les eaux usées chargées en chrome (VI) sont généralement traitées par un procédé en deux étapes.

La première étape est la transformation du chrome (VI) en chrome (III) par une réaction de réduction (voir section 4.4.1.2 .4) en utilisant du sulfite (par exemple sulfate de fer (II), dioxyde de soufre, bisulfite de sodium, métabisulfite de sodium). L'efficacité de la réaction dépend fortement du pH.

La deuxième étape est l'addition de l'hydroxyde de calcium afin de générer la précipitation (voir section 4.4.1.2.1) de l'hydroxyde de chrome. L'efficacité de la réaction dépend fortement du pH, et la plupart des procédés conventionnels sont mis en œuvre à un pH élevé (>8). Le précipité (boues) est séparé, déshydraté et éliminé. La présence de fer (II) dans l'étape de précipitation/floculation réduit le chrome (VI) en chrome (III).

#### Bénéfices environnementaux obtenus

- moins d'émissions de composés de chrome (VI) dans l'environnement, ces derniers étant les composés de chrome les plus toxiques
- réduit au minimum les émissions de chrome (III) dans l'environnement.

#### Effets croisés

- consommation d'agents réducteurs (par exemple dioxyde de soufre, bisulfite de sodium, métabisulfite de sodium)
- consommation d'agents de précipitation (par exemple hydroxyde de calcium)
- consommation d'agents de floculation
- consommation de produits chimiques pour contrôler le pH (par exemple H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH)
- consommation d'électricité pour faire fonctionner les agitateurs dans la/les cuve(s) de réaction.

#### Données de fonctionnement

Dans deux usines allemandes, les concentrations suivantes sont obtenues à la sortie du traitement:

- Cr<sub>total</sub>: 1 – 2.5 mg/l
- Cr(VI): <0,1 mg/l.

#### Applicabilité

- généralement applicable.

#### **Usines modèles**

- deux usines en Allemagne.

#### **6.1.4.6 Contrôle strict de la valeur du pH de la réaction**

##### **Description**

Dans la production de pigments à base de sulfure de zinc et de sulfate de baryum, la réaction est strictement contrôlée par rapport à la valeur du pH, afin qu'aucun sulfure d'hydrogène, qui est une substance odorante et toxique, ne soit généré.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- évite la production de sulfure d'hydrogène, qui est une substance odorante.

##### **Effets croisés**

- aucun.

##### **Applicabilité**

- généralement applicable dans la production de pigments à base de sulfure de zinc et de sulfate de baryum.

#### **6.1.4.7 Recyclage des boues de précipitation dans la production**

##### **Description**

Les boues de précipitation (hydroxydes) résultant de la précipitation des courants d'eaux usées de la production de pigments à base de cadmium, des lithopones, des pigments à base de sulfate de baryum précipité, d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer sont recyclés dans le procédé de production.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduit au minimum la quantité de déchets à éliminer
- réduit au minimum la quantité de matières premières utilisées.

##### **Effets croisés**

- aucun.

##### **Applicabilité**

Généralement applicable dans la production des pigments à base de cadmium, des lithopones, des pigments à base de sulfate de baryum précipité, d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer.

### **6.1.4.8 Traitement biologique des eaux usées chargées en nitrates**

#### **Description**

Les courants chargés en nitrate issus de la production des pigments à base de vanadate de bismuth et de chromate de plomb peuvent être biologiquement dénitrifiés en utilisant des sources de nutriments carbonés comme le méthanol, l'éthanol ou les solutions de sucre. Dans les cas où les métaux (comme par exemple le Zn) interfèrent avec les procédés biologiques, ils sont éliminés avant le traitement biologique afin d'empêcher une contamination des boues activées.

Les étapes de traitement consistent en :

- la régularisation du débit
- la première étape de réaction (dénitrification –  $\text{NO}_3$  en  $\text{N}_2$  – dans une cuve à agitateur dans laquelle une source externe de carbone est ajoutée)
- la seconde étape de réaction (dégradation des résidus organiques dans une cuve à agitateur par addition de petites quantités de nitrate)
- la séparation (les boues activées sont redirigées vers la première étape de réaction).

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduit au minimum la quantité de nitrates émis dans les eaux réceptrices.

#### **Effets croisés**

- traitement et élimination des boues.

#### **Données de fonctionnement**

Dans une usine de production de pigments en Allemagne, les courants d'eaux usées avec des charges en nitrate élevées sont traités en utilisant le traitement biologique décrit ci-dessus. L'effluent issu de ce traitement biologique est envoyé à la SEEU centrale (principalement pour la neutralisation et la précipitation des métaux lourds). Les niveaux d'émission suivants envoyés vers les eaux réceptrices sont publiés à la sortie de la SEEU centrale :

- $\text{NO}_3\text{-N}$ : 40000 – 80000 g/tonne de produits finaux; 300 – 680 mg/l (avec un volume annuel d'eaux usées traitées de 100 m<sup>3</sup>/tonne de produits finaux) comme indiqué dans le tableau 6.10 dans l'usine modèle B.

#### **Applicabilité**

Cette technique est applicable aux procédés de précipitation en utilisant des nitrates de métaux (par exemple nitrate de plomb, nitrate de bismuth) comme précurseurs.

#### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- prévention de l'eutrophisation dans les eaux réceptrices.

#### **Usines modèles**

- Usine de production de pigments SIC en Allemagne (voir usine modèle B dans le tableau 6.10).

#### **6.1.4.9 Prétraitement des eaux usées chargées en métaux lourds**

##### **Description**

Le prétraitement des eaux usées chargées en métaux lourds (par exemple Pb, Sb, Cd) dans la production des pigments SIC peut consister en :

- réservoir d'équilibration
- réduction (du chromate), neutralisation
- précipitation, floculation, sédimentation
- filtration multi-étapes, membranes
- déshydratation des boues à l'aide d'un filtre-presse
- les concentrés (filtrat issu de la déshydratation des boues, lavage à contre-courant, membranes) sont réintroduits dans la neutralisation.

Il doit être noté que l'effluent issu du prétraitement est dirigé vers l'étape de neutralisation de la station d'épuration des eaux usées afin d'empêcher toute redissolution.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduit au minimum la quantité de métaux lourds émis dans l'eau.

##### **Données de fonctionnement**

Le tableau 6.14 présente les niveaux d'émission obtenus après prétraitement et traitement final des eaux usées chargées en métaux lourds.

##### **Usines modèles**

- Usine de production de pigments SIC en Allemagne.

### 6.1.4.10 Traitement final des eaux usées chargées en métaux lourds

#### Description

Le traitement final des eaux usées chargées en métaux lourds (par exemple Pb, Sb, Cd) dans la production des pigments SIC peut consister en :

- réservoir d'équilibration
- neutralisation
- précipitation, floculation, sédimentation
- filtration
- déshydratation des boues à l'aide d'un filtre-presse
- le filtrat issu de la déshydratation des boues et les concentrés issus du lavage à contre-courant sont réintroduits dans la neutralisation.

#### Bénéfices environnementaux obtenus

- réduit au minimum la quantité de métaux lourds émis dans l'eau.

#### Données de fonctionnement

Le tableau 6.14 présente les niveaux d'émission obtenus après prétraitement et traitement final des eaux usées chargées en métaux lourds.

Paramètre	Facteur d'émission <sup>1</sup>	Concentration <sup>1</sup>
Pb	20 – 30 g/tonne	
Cr	5 – 7,5 g/tonne	
Sb	0,4 – 0,5 kg/tonne	
DCO		100 mg/l
DBO <sub>5</sub>		30 mg/l
Bi, V, W		En dessous de la limite de détection
Cd	50 g/tonne	
<sup>1</sup> Valeurs moyennes annuelles		

**Tableau 6.14: Niveaux d'émission obtenus après prétraitement et traitement final des eaux usées chargées en métaux lourds**

#### Usines modèles

- Usine de production de pigments SIC en Allemagne.

### **6.1.5 Meilleures techniques disponibles**

En prenant note de l'introduction sur les MTD du chapitre 5 et en se souvenant que la MTD générique pour le secteur SIC est également définie dans le chapitre 5, cette section présente les conclusions MTD spécifiques qui sont généralement applicables à la production de pigments inorganiques spécialisés. Dès lors, la MTD pour la production de pigments inorganiques spécialisés est la combinaison d'éléments génériques présentés dans le chapitre 5 et d'éléments spécifiques indiqués dans cette section.

#### Voie de production pour la fabrication des pigments à base d'oxyde de fer

Pour les nouvelles installations, la MTD :

6.1.1 produira des pigments à base d'oxyde de fer par le procédé de Penniman-Zoph afin de réduire la quantité de sels neutres formés comme sous-produits (voir section 6.1.4.2).

Quand le procédé de Penniman-Zoph est utilisé, la MTD :

6.1.2 contrôlera la quantité d'air dans le réacteur pour réduire au minimum les risques d'explosion, les émissions de chaleur et la quantité de gaz de dégagement généré (voir sections 6.1.4.2 et 6.1.2.4.1).

#### Réduction au minimum des matériaux auxiliaires utilisés

Dans la production des pigments à base d'oxyde de chrome par la réduction du dichromate de sodium avec du soufre, la MTD :

6.1.3 utilisera l'acide sulfurique produit en réduisant le SO<sub>2</sub> dans les gaz de dégagement issus du four pour acidifier les eaux usées avant la réduction du chromate (voir section 6.1.2.5.1).

#### Réduction des émissions diffuses de poussière

La MTD :

6.1.4 capturera la poussière dans les secteurs de travail (par exemple pesée, chargement des boîtes en matériau réfractaire, étapes d'emballage) et la canaliserá afin qu'elle soit réduite (voir section 4.7.6). La poussière capturée est recyclée dans la production quand il n'existe aucun effet indésirable sur la qualité du pigment.

La MTD :

6.1.5 passera régulièrement l'aspirateur dans les secteurs de travail (voir section 4.7.6).

La MTD :

6.1.6 mettra en œuvre un entretien régulier des locaux (voir section 4.7.6).

#### Réduction au minimum des émissions de gaz acides et de fluorures dans l'air

La MTD :

6.1.7 réduira au minimum l'émission de gaz acides (par exemple SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HCl, HF) et de fluorures en utilisant, par exemple des techniques d'injection sorbantes (voir section 6.1.4.3, section 4.4.2.3.1 et section 6.1.3.1.2.2).

## Réduction au minimum des émissions de poussière totale dans l'air

La MTD :

6.1.8 réduira au minimum les émissions de poussière totale dans les gaz résiduaire et permettra d'atteindre des niveaux d'émission de 1 - 10 mg/Nm<sup>3</sup> en utilisant une ou plusieurs des techniques suivantes :

- a. cyclone (voir section 4.4.2.1.2)
- b. filtre en tissu ou en céramique (voir section 4.4.2.1.5)
- c. dépoussiéreur par voie humide (voir section 4.4.2.1.3)
- d. ESP (dépoussiéreur électrostatique) (voir section 4.4.2.1.4).

La limite inférieure de la fourchette peut être atteinte en utilisant des filtres en tissu combinés avec d'autres techniques de réduction. L'utilisation des filtres en tissu n'est pas toujours possible, par exemple quand d'autres polluants doivent être réduits (par exemple SO<sub>x</sub>) ou quand les gaz résiduaire présentent des conditions humides (par exemple en présence d'acide liquide).

## Choix du système de traitement des gaz résiduaire

Afin de réduire la consommation d'eau, la MTD :

6.1.9 utilisera un système de traitement sec pour traiter les gaz de dégagement issus des fours de calcination sauf quand d'autres polluants, outre la poussière totale, doivent également être réduits (voir section 6.1.3.1.2).

Afin de garantir une haute efficacité de réduction des polluants, la MTD :

6.1.10 utilisera des dépoussiéreurs électrostatiques pour nettoyer les gaz de dégagement issus des séchoirs dans des conditions humides et les filtres à manches dans des conditions de faible humidité (voir section 6.1.2.4.1.1).

## Traitement des eaux usées

La MTD :

6.1.11 (pré)traitera les eaux usées contaminées avec du Cr(VI) et obtiendra une concentration en Cr(VI) < 0,1 mg/l (voir tableau 6.10) en appliquant les deux mesures suivantes avant d'envoyer l'effluent vers un traitement supplémentaire (voir sections 4.4.1 et 6.1.4.5) :

- a. Tamponnage du débit
- b. réduction du Cr(VI) en Cr(III) par exemple avec du sulfite, du sulfate de fer(II)

La MTD :

6.1.12 traitera les eaux usées chargées en métaux lourds et obtiendra les niveaux d'émission indiqués dans le tableau 6.15 avant le rejet dans les eaux réceptrices par une combinaison de précipitation (voir section 4.4.1.2.1), de floculation, de sédimentation (voir section 4.4.1.1.1) et de filtration (voir section 4.4.1.1.3). Les résidus de filtration récupérés à l'issue du traitement des eaux usées peuvent être recyclés dans la production (voir sections 4.4.1, 6.1.2.3.2 et 6.1.3.1.3).

Polluant	Facteur d'émission <sup>1</sup> (g/tonne de produit final)	Concentration <sup>1</sup> (mg/l)
Cd	50	
Cr <sub>total</sub>	5 – 10	≤ 0,1
Pb	20 – 40	< 0,5

<sup>1</sup> Les données sont indiquées en moyennes annuelles

**Tableau 6.15: Niveaux d'émission associés à la MTD 6.1.12**

Dans la fabrication des pigments à base d'oxyde de fer par le procédé de Laux, la MTD :  
6.1.13 utilisera un traitement biologique pour la réduction des traces organiques dans les eaux usées (voir section 6.1.2.3.2).

Dans la fabrication des pigments à base de vanadate de bismuth et de chromate de plomb, la MTD :  
6.1.14 réduira les émissions de NO<sub>3</sub>-N dans l'eau d'environ 50 % en utilisant un traitement de dénitrification (voir section 6.1.4.8).

#### Recyclage des résidus de précipitation contenant des pigments

Dans la production des pigments à base de cadmium, des lithopones, des pigments à base de sulfate de baryum précipité, d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer, la MTD :  
6.1.15 recyclera dans la production les résidus de filtration issus des étapes de précipitation des courants d'eaux usées (voir section 6.1.4.7).

#### **6.1.6 Techniques émergentes**

Aucune technique émergente n'existe dans le secteur européen historique des pigments inorganiques.

## 6.2 Composés phosphorés

[1, Ullmann, 2001, 2, Dr. Köppke, 2003, RHODIA, 2000 #4, 3, UNEP, et al., 1989]

Dans le cadre de ce document, les composés phosphorés correspondent aux substances chimiques inorganiques spécialisées (*speciality inorganic chemical, SIC*) contenant du phosphore, et la signification du terme ‘spécialisées’ est définie dans la section « Portée » de ce document. Les substances chimiques inorganiques non spécialisées contenant du phosphore sont abordées dans le document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour la production des substances chimiques inorganiques produites en grand volume (solides et autres) [24, Bureau PRIP Européen, 2004] pour les détergents, les aliments, les phosphates alimentaires, et dans le document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour les industries des substances chimiques inorganiques produites en grand volume, de l’ammoniac, des acides et des fertilisants [45, Bureau PRIP Européen, 2004] pour les fertilisants à base d’acide phosphorique et de phosphore.

Les composés phosphorés SIC abordés dans ce document sont les composés qui sont importants d’un point de vue industriel et économique, c’est-à-dire le **trichlorure de phosphore (PCl<sub>3</sub>)**, le **chlorure de phosphoryle (POCl<sub>3</sub>)** et le **pentachlorure de phosphore (PCl<sub>5</sub>)**. Les échanges d’informations bénéficient principalement à la production de trichlorure de phosphore et du chlorure de phosphoryle, car il existe seulement un producteur de pentachlorure de phosphore en Europe. Les productions de PCl<sub>3</sub>, de POCl<sub>3</sub> et de PCl<sub>5</sub> sont étroitement liées puisque PCl<sub>3</sub> est le produit de départ pour la production des autres composés.

D’autres composés phosphorés qui pourraient être considérés comme des substances SIC sont produits en Europe, comme par exemple le pentasulfure de phosphore (P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) et le thiochlorure de phosphore (PSCl<sub>3</sub>), mais ne sont pas abordés de manière spécifique dans cette section en raison de leurs faibles volumes de production (< 1000 tonnes/an pour chaque substance).

### 6.2.1 Généralités

Le **trichlorure de phosphore (PCl<sub>3</sub>)** est un liquide huileux clair, d’incolore à jaune clair, qui libère des fumées au contact de l’air humide. Il a une odeur âcre et irritante. PCl<sub>3</sub> réagit de manière exothermique avec l’eau pour former de l’acide phosphoreux/phosphonique, du chlorure d’hydrogène, et des gaz de phosphine. Il n’est ni inflammable ni explosif.

Le **chlorure de phosphoryle (POCl<sub>3</sub>)**, également appelé oxychlorure de phosphore, est un liquide incolore qui libère des fumées au contact de l’air et a une odeur âcre. La réaction exothermique violente de POCl<sub>3</sub> avec l’eau forme de l’acide phosphorique et de l’HCl. Il n’est ni inflammable ni explosif.

Quand il est pur, le **pentachlorure de phosphore (PCl<sub>5</sub>)** est un solide cristallin de blanc à jaune. Il libère des fumées au contact de l’air et a une odeur forte et âcre. La substance se décompose si elle est chauffée, produisant des vapeurs toxiques et corrosives contenant du chlorure d’hydrogène et des oxydes de phosphore. Elle réagit violemment avec l’eau ou l’humidité pour former du chlorure d’hydrogène et de l’acide phosphorique.

### 6.2.1.1 Utilisations

Le **trichlorure de phosphore** ( $\text{PCl}_3$ ) est le composé phosphoré et halogéné le plus important car il est utilisé en tant que produit de départ pour l'acide phosphorique, les chlorures d'acides aliphatiques, les phosphonates de di- et trialkyle (utilisés dans la préproduction des pesticides agricoles), les phosphonates de trialkyle (utilisés comme stabilisants pour les matières plastiques), les acides de phosphore (utilisés en tant que produits chimiques de traitement des eaux), le pentachlorure de phosphore, le sulfochlorure de phosphore, et le chlorure de phosphoryle.

Le **chlorure de phosphoryle** ( $\text{POCl}_3$ ) est principalement utilisé pour la fabrication des esters aliphatiques et aromatiques de l'acide phosphorique qui sont utilisés dans les plastifiants, les fluides hydrauliques, les pesticides, les ignifugeants, et dans la fabrication de plusieurs produits pharmaceutiques. Le chlorure de phosphoryle est également utilisé comme dissolvant en cryoscopie [2, Dr. Köppke, 2003, 3, UNEP, et al., 1989].

Le **pentachlorure de phosphore** ( $\text{PCl}_5$ ) est principalement utilisé en tant qu'agent de chloration en chimie organique. Il est également utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour la fabrication des antibiotiques à base de pénicilline et de céphalosporine.

Chacun de ces trois composés pouvant être utilisés pour produire des gaz neurotoxiques, leur utilisation est strictement contrôlée conformément à la convention sur les armes chimiques.

### 6.2.1.2 Toxicité

Au contact de l'humidité, le **trichlorure de phosphore** est hydrolysé au cours d'une réaction exothermique formant de l'acide phosphoreux/phosphonique et du chlorure d'hydrogène. Par conséquent, il est fortement irritant pour la peau, les yeux, et les voies respiratoires. Une corrosion importante de la peau et des membranes muqueuses peut se produire au contact du  $\text{PCl}_3$  liquide [1, Ullmann, 2001].

Le **chlorure de phosphoryle** s'hydrolyse lentement mais de manière exothermique pour former de l'acide phosphorique et du chlorure d'hydrogène. Par conséquent, le chlorure de phosphoryle a principalement une action irritante, même si une pénétration plus profonde dans les voies respiratoires est possible en raison de son hydrolyse retardée. Aucune gêne n'est généralement ressentie au début ; c'est seulement après une période de latence de plusieurs heures que des dommages sur les voies respiratoires plus profondes se produisent. Des dommages irréversibles peuvent se produire à la suite d'une exposition importante. Pour cette raison,  $\text{POCl}_3$  est considéré comme le plus dangereux des chlorures de phosphore d'un point de vue toxicologique [1, Ullmann, 2001].

De manière similaire, les vapeurs de **pentachlorure de phosphore** sont fortement irritantes pour les membranes muqueuses et les voies respiratoires [1, Ullmann, 2001].

Ces propriétés nécessitent la mise en œuvre de mesures spéciales pour la production, le stockage et la manipulation de  $\text{PCl}_3$ , de  $\text{POCl}_3$  et de  $\text{PCl}_5$ .

### **6.2.1.3 Risques d'explosion et d'incendie**

Le trichlorure de phosphore, le chlorure de phosphoryle et le pentachlorure de phosphore ne brûlent pas et n'explosent pas, mais quand ils entrent en contact de l'eau, ils peuvent éclabousser sur un secteur étendu. La réaction violente de ces substances avec l'eau peut enflammer d'autres matériaux combustibles. Quand ils sont chauffés jusqu'à décomposition, ils émettent des vapeurs toxiques. Pendant un incendie, les récipients doivent être maintenus froids avec un jet d'eau, mais seulement s'il n'existe aucun risque de contact entre le produit et l'eau.

Dans des situations d'urgence, un appareil respiratoire à pression positive/autonome ainsi qu'un équipement complet résistant aux produits chimiques doivent être utilisés, et les sapeurs-pompiers doivent porter un appareil respiratoire à air comprimé. Pour les feux mixtes, s'il n'existe aucun risque de contact entre le trichlorure de phosphore, le chlorure de phosphoryle ou le pentachlorure de phosphore et le moyen d'extinction, le milieu peut être choisi en fonction des autres produits chimiques impliqués. Dans le cas contraire, la mousse sèche ou les gaz inertes (l'argon par d'exemple) doivent être utilisés comme moyen d'extinction.

### **6.2.1.4 Production de composés phosphorés en Europe et dans le monde**

En 2005 en Europe, le trichlorure de phosphore, le chlorure de phosphoryle et le pentachlorure de phosphore ont été produits par six entreprises sur six sites différents (trois en Allemagne, un en France, un en Pologne et un au Royaume-Uni), chacune produisant entre 10000 et 95000 tonnes de ces produits par an.

En 2002, la capacité estimée de production de trichlorure de phosphore en Europe de l'ouest et aux Etats-Unis a atteint 600 000 tonnes (20 000 tonnes au Japon). Il a été estimé que la capacité de production mondiale en 2002 était de plus de 900 000 tonnes. En 2002, la capacité estimée de production d'oxychlorure de phosphore en Europe de l'ouest était de 110 000 tonnes (40 000 tonnes aux USA et 30 000 tonnes au Japon).

### **6.2.1.5 Caractéristiques de l'industrie européenne des composés phosphorés**

En Europe, de grandes entreprises de plus de 250 employés fabriquent des composés phosphorés. La production est réalisée dans des usines polyvalentes en utilisant un mode de fonctionnement continu. La main d'œuvre utilisée pour faire fonctionner les équipements de production de composés phosphorés au sein de ces grandes entreprises est généralement inférieure à 60. La production est généralement mise en œuvre dans des installations qui font partie d'un complexe chimique plus grand, où des matières premières à base de chlore sont produites.

### 6.2.1.6 Données économiques

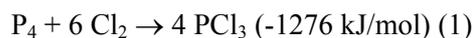
L'achat des matières premières à base de phosphore élémentaire représente une grande partie du coût total de production de  $\text{PCl}_3$  et, par conséquent, de ses dérivés  $\text{POCl}_3$  et  $\text{PCl}_5$ . Il existe seulement un producteur de phosphore élémentaire en Europe.

La concurrence en Europe est forte en raison de la présence de six producteurs de composés phosphorés (quatre producteurs majeurs et deux producteurs mineurs). En outre, les producteurs européens sont exposés à la concurrence des producteurs indiens et chinois, mais seulement dans une mesure limitée en raison des coûts d'expédition élevés. Les principaux marchés pour les composés phosphorés sont l'agriculture et la production d'ignifugeants. Le taux de croissance de ces deux marchés est modéré (de 2 à 4 % par an). En raison des coûts de transport élevés, les producteurs européens desservent principalement les marchés européens et seule une petite proportion des chlorures de phosphore est exportée en dehors d'Europe.

## 6.2.2 Techniques et procédés appliqués

### 6.2.2.1 Chimie des procédés

Le **trichlorure de phosphore** est formé par la réaction du phosphore élémentaire avec du chlore. La réaction est hautement exothermique.



Le **chlorure de phosphoryle** est obtenu en oxydant le trichlorure de phosphore avec de l'air et de l'oxygène.



Le **pentachlorure de phosphore** peut être préparé par la réaction de l'excès de chlore avec le trichlorure de phosphore. La réaction est légèrement exothermique.



### 6.2.2.2 Procédés de production

Les productions de  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$  et  $\text{PCl}_5$  sont étroitement liées car  $\text{PCl}_3$  est le produit de départ pour la synthèse des deux autres composés. Pour cette raison, la production des trois composés est souvent réalisée dans la même installation.

#### 6.2.2.2.1 Production de $\text{PCl}_3$

En Europe, le **trichlorure de phosphore** est fabriqué par deux procédés différents :

- le procédé de réaction gaz-liquide
- le procédé de réaction en phase gazeuse.

### 6.2.2.2.1.1 Production de $PCl_3$ par le procédé de réaction gaz-liquide

Dans un procédé continu typique, le phosphore élémentaire fondu et le chlore gazeux sont introduits de manière continue dans un réacteur rempli de trichlorure de phosphore en ébullition (et généré au préalable) suivant les indications du schéma 6.10. La réaction est hautement exothermique, la chaleur étant libérée par évaporation du  $PCl_3$ . Le rendement de la réaction est supérieur à 99,9 % par rapport au chlore. Du  $N_2$  est utilisé pour éliminer l'humidité et l'oxygène dans le réacteur afin d'éviter la formation de  $POCl_3$  qui n'est pas désirée.

La formation de pentachlorure de phosphore est évitée grâce à la présence d'un petit excès de phosphore élémentaire. La chaleur de la réaction, environ dix fois supérieure à la chaleur de l'évaporation, maintient le système à son point d'ébullition, et le trichlorure de phosphore est distillé. Les vapeurs sont fractionnées pendant le reflux, et  $PCl_3$  se condense à 75,5 °C dans des condenseurs à air ou à eau. Le taux d'élimination de  $PCl_3$  (c.-à-d. le taux de production) est équivalent aux quantités de phosphore et de chlore introduites par unité de temps. Le procédé est contrôlé par la température d'ébullition, qui est déterminée par la teneur en trichlorure de phosphore. Le taux d'écoulement de chlore est fixé, et le taux d'introduction est ajusté manuellement. Le trichlorure de phosphore produit ne contient aucun phosphore libre et ne nécessite aucun autre traitement [1, Ullmann, 2001, 2, Dr. Köppke, 2003].

Les impuretés organiques issues du phosphore utilisé restent dans le réacteur, et sont retirées périodiquement, c.-à-d. que le trichlorure de phosphore est complètement éliminé par distillation, et que la masse goudronneuse restante est éliminée en tant que déchet et envoyée vers une installation appropriée de traitement des déchets. Le volume de résidus organiques dépend considérablement de la pureté de la matière première à base de phosphore.

Elemental phosphorus + Purity check	Phosphore élémentaire + contrôle de la pureté
Heat	Chaleur
Water	Eau
Solution of NaOH in water or neutral water	Solution de NaOH dans l'eau ou eau neutre
Phosphorus storage	Stockage du phosphore
P oxides	Oxydes de P
Scrubbing	Lavage
Chlorine (gas)	Chlore (gaz)
Liquid phosphorus	Phosphore liquide
$N_2$	$N_2$
Reaction	Réaction
Evaporated $PCl_3$	$PCl_3$ évaporé
Distillation	Distillation
Condensation	Condensation
Waste water treatment plant (WWTP)	Station d'épuration des eaux usées (SEEU)
Organic waste to combustion	Déchets organiques dirigés vers la combustion
HCl	HCl
Final emissions to water	Emissions finales dans l'eau
Waste water from the process	Eaux usées issues du procédé
Off-gas from the process	Gaz de dégagement issu du procédé
Final emissions to air	Emissions finales dans l'air
Solid waste	Déchets solides
To receiving water	Vers les eaux réceptrices
Phosphorus oxides	Oxydes de phosphore
Traces of $PCl_3$	Traces de $PCl_3$
$PCl_3$ storage	Stockage du $PCl_3$

**Schéma 6.10: Production de trichlorure de phosphore par le procédé de réaction gaz-liquide**

#### 6.2.2.2.1.2 Production de $PCl_3$ par le procédé de réaction en phase gazeuse

Dans un autre procédé (schéma 6.11), le phosphore et le chlore gazeux sont mis en réaction dans une chambre de combustion pour former du trichlorure de phosphore à environ 180°C. Le rendement de la réaction est supérieur à 99,5 % par rapport au phosphore (ce qui est équivalent à un rendement de plus de 99,9 % par rapport au chlore), et en fonction de la pureté de la matière première blanche/jaune à base de phosphore élémentaire (des impuretés comme de l'arsenic et de l'antimoine ainsi que des constituants organiques peuvent être trouvées dans les matières premières à base de phosphore). Du  $N_2$  est utilisé pour éliminer l'humidité et l'oxygène dans la chambre de combustion, ce afin d'éviter la formation de  $POCl_3$  qui n'est pas désirée.

Le  $PCl_3$  brut subit deux étapes de distillation/condensation. La première étape est utilisée pour séparer le  $PCl_3$  pur des sous-produits comme par exemple les chlorures organiques. Les sous-produits sont envoyés vers la deuxième étape de distillation/condensation. Le distillat de  $PCl_3$  est recyclé dans le procédé et les résidus liquides sont recueillis et envoyés vers l'incinération.

Phosphorus storage	Stockage du phosphore
Phosphorus oxides	Oxydes de phosphore
Liquid phosphorus	Phosphore liquide
Residues	Résidus
To receiving water	Vers les eaux réceptrices
$PCl_3$ -raw feed	Introduction du $PCl_3$ brut
Evaporated $PCl_3$	$PCl_3$ évaporé
NaOH	NaOH
Final emissions to water	Emissions finales dans l'eau
Waste water from the process	Eaux usées issues du procédé
Off-gas from the process	Gaz de dégagement issu du procédé
Final emissions to air	Emissions finales dans l'air
Liquid residues to incineration	Résidus liquides dirigés vers l'incinération
Scrubbing	Lavage
Chlorine (gas)	Chlore (gaz)
To $POCl_3$ production	Vers la production de $POCl_3$
$PCl_3$ -residue distillation/condensation	$PCl_3$ -résidu distillation/condensation
$PCl_3$ -pure distillation/condensation	$PCl_3$ -pur distillation/condensation
Condensation	Condensation
HCl	HCl
Waste water treatment plant (WWTP)	Station d'épuration des eaux usées (SEEU)
Combustion ( $PCl_3$ synthesis)	Combustion (synthèse du $PCl_3$ )
$PCl_3$ storage	Stockage du $PCl_3$
Solution of NaOH in water or neutral water	Solution de NaOH dans l'eau ou eau neutre
$N_2$	$N_2$
Distillate $PCl_3$	Distillat de $PCl_3$
Elemental phosphorus + Purity check	Phosphore élémentaire + contrôle de la pureté
Heat	Chaleur
Water	Eau

**Schéma 6.11: Production de trichlorure de phosphore par une réaction en phase gazeuse**

#### 6.2.2.2.2 Production de $POCl_3$

Le **chlorure de phosphoryle** peut être fabriqué par un procédé discontinu ou continu [1, Ullmann, 2001].

D'un point de vue industriel, le chlorure de phosphoryle est fabriqué avec un mode de fonctionnement continu dans deux réacteurs, qui sont reliés par une ligne suivant les indications du schéma 6.12. L' $O_2$  nécessaire pour convertir  $PCl_3$  en  $POCl_3$  est tout d'abord amené à contre-courant vers le réacteur de suivi. La portion d' $O_2$  qui n'a pas réagi est alors introduite dans le réacteur, de sorte que tout l' $O_2$  introduit dans le procédé réagisse. Le rendement de la réaction est supérieur à 99,9 % par rapport à  $PCl_3$ . La présence d'impuretés dans la matière première  $PCl_3$  comme du cuivre et du cobalt, ou des composés soufrés, diminue le taux de la réaction. Le produit de réaction peut être distillé en fractions en vue d'une purification ultérieure [1, Ullmann, 2001, 2, Dr.Köppke, 2003].

PCl <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub>
Reactor	Réacteur
Traces of PCl <sub>3</sub> and POCl <sub>3</sub>	Traces de PCl <sub>3</sub> et de POCl <sub>3</sub>
Solution of NaOH in water	Solution de NaOH dans l'eau
Scrubbing	Lavage
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Final emissions to water	Emissions finales dans l'eau
Waste water from the process	Eaux usées issues du procédé
Off-gas from the process	Gaz de dégagement issus du procédé
Final emissions to air	Emissions finales dans l'air
P	P
Cl	Cl
To receiving water	Vers les eaux réceptrices
Waste water treatment plant (WWTP)	Station d'épuration des eaux usées (SEEU)
O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Follow-up reactor	Réacteur de suivi
POCl <sub>3</sub> storage	Stockage du POCl <sub>3</sub>
HCl	HCl

### Schéma 6.12: Production de chlorure de phosphoryle

Les gaz résiduels qui quittent les réacteurs contiennent des traces de PCl<sub>3</sub> et de POCl<sub>3</sub>. Avant d'être rejetés dans l'air, ils sont amenés sur un laveur basique ou neutre. Les eaux de lavage rejetées depuis le laveur sont introduites dans une station d'épuration des eaux usées avec traitement biologique [2, Dr. Köppke, 2003].

#### 6.2.2.2.3 Production de PCl<sub>5</sub>

Le **pentachlorure de phosphore** peut être fabriqué industriellement en faisant réagir du trichlorure de phosphore avec du chlore en suivant les indications du schéma 6.13. La chaleur de la réaction est éliminée via la chaleur latente de l'évaporation du PCl<sub>3</sub> et par le refroidissement indirect du réacteur. La conversion a lieu jusqu'au point où la totalité du PCl<sub>3</sub> a réagi. Le pentachlorure de phosphore est rejeté depuis le réacteur sous la forme d'une fine poudre cristalline jaune. Le PCl<sub>3</sub> vaporisé est récupéré et peut être recyclé dans le procédé de production.

Les gaz résiduels qui quittent les réacteurs contiennent des traces de PCl<sub>3</sub>. Avant d'être rejetés dans l'air, ils sont amenés sur un laveur basique. Les eaux de lavage rejetées dans ce procédé sont introduites dans une station d'épuration des eaux usées avec traitement biologique.

Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
PCl <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub>
Reactor	Réacteur
Traces of PCl <sub>3</sub>	Traces of PCl <sub>3</sub>
Solution of NaOH in water	Solution de NaOH dans l'eau
Scrubbing	Lavage
HCl	HCl
PCl <sub>5</sub> powder	PCl <sub>5</sub> en poudre
PCl <sub>5</sub> storage	Stockage du PCl <sub>5</sub>
Vaporised PCl <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub>
POCl <sub>3</sub> storage	Stockage du PCl <sub>3</sub>
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Final emissions to water	Emissions finales dans l'eau
Waste water from the process	Eaux usées issues du procédé
Off-gas from the process	Gaz de dégagement issu du procédé
Final emissions to air	Emissions finales dans l'air
P	P
Cl	Cl
To receiving water	Vers les eaux réceptrices
Waste water treatment plant (WWTP)	Station d'épuration des eaux usées (SEEU)

### Schéma 6.13: Production de pentachlorure de phosphore

#### 6.2.2.3 Stockage et manipulation des matières premières

Pour la production de PCl<sub>3</sub>, du phosphore élémentaire blanc/jaune arrive sous forme solide dans l'installation, dans des wagons de 50 tonnes ou des conteneurs-citernes ISO de 25 tonnes.

Le phosphore élémentaire est chauffé avec de la vapeur dans le wagon (le procédé de chauffage dure environ six heures) et est transféré sous forme liquide dans les réservoirs de stockage. Une couverture d'eau est maintenue en permanence sur le phosphore élémentaire liquide dans les réservoirs de stockage afin d'éviter tout contact avec l'air (le phosphore élémentaire blanc/jaune s'enflamme spontanément au contact de l'air). Les réservoirs de stockage sont maintenus à une température de chauffage d'environ 60°C pour s'assurer que le phosphore élémentaire reste sous forme liquide.

Le chlore est généralement produit dans une usine voisine située dans les locaux d'un complexe chimique et est dirigé dans des canalisations sous forme gazeuse vers l'usine de production de phosphore. S'il n'est pas produit dans les environs, le chlore peut être transporté par voie routière ou ferroviaire vers l'usine de production de phosphore.

PCl<sub>3</sub> et O<sub>2</sub> sont les matières premières utilisées pour la production de POCl<sub>3</sub>. PCl<sub>3</sub> provient du parc de stockage de phosphore de l'installation et O<sub>2</sub> est fourni en tant que service depuis le complexe chimique.

PCl<sub>3</sub> et le chlore sont les matières premières utilisées pour la production de PCl<sub>5</sub>. PCl<sub>3</sub> provient du parc de stockage de phosphore et le chlore est fourni par une usine voisine ou transporté par voie routière ou ferroviaire vers l'usine de production de phosphore.

NaOH est le seul produit chimique auxiliaire utilisé dans la production des chlorures de phosphore. Il est utilisé dans les laveurs qui sont nécessaires pour réduire les polluants contenus dans les gaz résiduels.

#### 6.2.2.4 Stockage et manipulation des produits finis

Le stockage de  $\text{PCl}_3$  et  $\text{POCl}_3$  liquide nécessite de maintenir une atmosphère de  $\text{N}_2$  au dessus des réservoirs.  $\text{PCl}_3$  et  $\text{POCl}_3$  liquide sont tous les deux pompés depuis les réservoirs de stockage dans les cylindres en acier et dans les conteneurs routiers ou ferroviaires afin qu'ils soient envoyés aux clients.

#### 6.2.2.5 Matériaux utilisés pour les équipements de production

Les équipements de production sont en acier inoxydable, en nickel ou en alliage de nickel (réacteurs), en fer émaillé ou plastifié (partie distillation).

### 6.2.3 Consommation et niveaux d'émission

La consommation et les émissions pour la production des composés phosphorés sont représentées sur les schémas 6.10, 6.11, 6.12 et 6.13.

#### 6.2.3.1 Consommation d'énergie

Trichlorure de phosphore : la réaction est hautement exothermique. Le rejet de chaleur est réalisé par un refroidissement à air. L'énergie est uniquement nécessaire pour la ventilation du système de refroidissement. La demande énergétique dépend en grande partie du volume de production, du type de système de refroidissement et de la température extérieure.

#### 6.2.3.2 Consommation d'eau

L'eau est utilisée dans la production de composés phosphorés pour :

- le lavage des gaz résiduels dans les laveurs
- les équipements de nettoyage
- les équipements de refroidissement.

#### 6.2.3.3 Emissions dans l'air

HCl est le principal polluant émis dans l'air dans la production des composés phosphorés.

La majeure partie des usines de chlorure de phosphore produit plus d'un composé phosphoré mais dispose d'un traitement combiné des gaz d'échappement. Il est dès lors difficile de déterminer la composition du flux des gaz d'échappement et de surveiller les émissions dans l'air correspondant à la production de chaque composé phosphoré.

Dans la production de **trichlorure de phosphore** (schéma 6.10 et schéma 6.11), les gaz résiduels proviennent du réacteur et contiennent des traces de  $\text{PCl}_3$  qui est réduit dans un laveur. Le volume de gaz résiduels est très faible (40 – 100  $\text{m}^3$ /jour; estimé en tant qu'élément du flux total de gaz de dégagement de l'usine). Les émissions finales dans l'air contiennent des traces d'HCl. Les gaz de ventilation issus des wagons et du stockage du phosphore élémentaire de phosphore doivent être conduits vers un laveur pour retirer les traces d'oxyde de phosphore.

Dans la production du **chlorure de phosphoryle** (schéma 6.12), les gaz résiduels proviennent des réacteurs et contiennent des traces de  $\text{PCl}_3$  et  $\text{POCl}_3$ . Les gaz résiduels sont conduits vers un laveur basique pour réduire les polluants. Les émissions finales dans l'air contiennent des traces d'HCl.

Dans la production du **pentachlorure de phosphore** (schéma 6.13), les gaz résiduaux proviennent du réacteur et contiennent des traces de  $\text{PCl}_3$ . Ils sont réduits dans un laveur basique. Les émissions finales dans l'air contiennent des traces d' $\text{HCl}$ .

Les émissions d' $\text{HCl}$  dans les trois usines allemandes sont publiées comme étant dans la fourchette 3 - 15  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ . Ceci correspond à la fourchette des émissions observées dans des conditions de fonctionnement normales et uniformes. Il doit être gardé à l'esprit que la fourchette indiquée tient compte du fait que le profil d'émission n'est pas constant et ne provient pas seulement d'une ligne de production, mais comprend les émissions ajoutées venant de deux à quatre lignes de production parallèles différentes. Certaines de ces lignes produisent des substances autres que  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$  et  $\text{PCl}_5$ .

#### 6.2.3.4 Emissions dans l'eau

Dans la production de **trichlorure de phosphore** (schémas 6.10 et 6.11), les eaux usées issues du lavage des gaz résiduaux sont dirigées vers une station d'épuration avec traitement biologique. Les eaux usées se caractérisent par la présence d'une charge en polluant composé de chlorures (organiques) et de composés phosphorés. Le type de polluant résulte de diverses conditions de lavage (lavage neutre ou basique). Des conditions de lavage neutres entraînent la présence de charges en acide phosphoreux/phosphonique ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) et d' $\text{HCl}$  dans les eaux usées. La réaction suivante se produit dans le laveur neutre :



Du phosphate de sodium ( $\text{Na}_3\text{HPO}_3$ )/de l'hypophosphite de sodium, monohydrate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et du  $\text{NaCl}$  sont produits dans des conditions basiques. La concentration des polluants mentionnés ci-dessus dépend des volumes d'eaux de lavage et du type de procédé de lavage, et peut varier considérablement. Les réactions suivantes se produisent dans un laveur basique :



Dans la production de **chlorure de phosphoryle** (schéma 6.12), les eaux usées issues du lavage basique des gaz de dégagement sont entraînées vers une station d'épuration avec traitement biologique.

Dans la production de **pentachlorure de phosphore** (schéma 6.13), les eaux de lavage issues du lavage des gaz de dégagement sont entraînées vers une station d'épuration avec traitement biologique.

Le volume total d'eaux usées issu de la production de composés phosphorés varie considérablement d'un producteur à l'autre et sont publiés comme étant  $<10 \text{ m}^3/\text{tonne}$  de phosphore élémentaire utilisé.

Les charges en polluants dans les eaux usées totales sont publiées comme étant les suivantes :

- 0,5 – 2 kg P/tonne de phosphore élémentaire
- 5 – 10 kg Cl/tonne de phosphore élémentaire.

Comme il l'est décrit dans le CWW BREF [21, Bureau PRIP Européen, 2003], Cl n'est pas modifié par son passage dans une station d'épuration des eaux usées; et l'excès de phosphates, tant qu'il n'est pas utilisé et consommé en tant qu'aliments pour les bactéries dans la SEEU avec traitement biologique, est généralement éliminé par précipitation (en utilisant des sels de fer ou d'aluminium), en fonction de la quantité présente afin que l'élimination du phosphore soit efficace.

### **6.2.3.5 Déchets**

La matière première blanche/jaune à base de phosphore utilisée dans la production de trichlorure de phosphore contient des impuretés organiques et inorganiques, qui sont libérées lors du procédé de production et qui doivent être éliminées en tant que déchets. Ces déchets sont générés en tant que résidus de distillation issus de la production de  $\text{PCl}_3$ . L'impureté la plus importante dans la matière première blanche/jaune à base de phosphore étant l'arsenic, les déchets issus de la production de trichlorure de phosphore sont toxiques. La part des déchets représente généralement environ 0,5 % de la matière première à base de phosphore utilisée (en poids), mais elle dépend essentiellement, en revanche, de la qualité des sources de phosphore. Les déchets sont généralement conduits vers l'incinération.

Il est publié que les déchets (c.-à-d. les résidus de distillation issus de la production de  $\text{PCl}_3$ ) dirigés vers l'incinération sont dans la fourchette 4 – 8 kg/tonne de phosphore élémentaire.

Aucun résidu n'est produit dans la fabrication du chlorure de phosphoryle en raison de la haute pureté de la matière première  $\text{PCl}_3$ .

La fabrication du pentachlorure de phosphore ne génère aucun type de déchet en raison de la haute pureté de la matière première  $\text{PCl}_3$ .

## **6.2.4 Techniques à considérer pour déterminer la MTD**

### **6.2.4.1 Utilisation de vapeur d'eau chaude pour fondre le phosphore élémentaire et le conserver sous forme liquide**

#### **Description**

Le phosphore élémentaire blanc/jaune qui arrive sur le site sous forme solide doit être fondu (le point de fusion du phosphore est 44,1 °C) afin de réagir avec le chlore pour former  $\text{PCl}_3$ . L'énergie nécessaire pour fondre le phosphore peut être fournie par de la vapeur d'eau chaude issue d'autres parties du procédé, réduisant ainsi l'utilisation d'eau douce et la consommation d'énergie.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la consommation d'énergie
- réduction des émissions dans l'air (le chauffage de l'eau générerait des émissions indirectes)
- réduction de la consommation d'eau.

#### **Effets croisés**

- aucun.

#### **Applicabilité**

- généralement applicable quand de la vapeur d'eau est disponible sur ou à proximité de l'installation.

#### **Données économiques**

- coûts très faibles.

## **Usines modèles**

- LANXESS Unité Phosphorochloride à Leverkusen, Allemagne.

### **6.2.4.2 Utilisation d'un gaz inerte (généralement N<sub>2</sub>) pour recouvrir la matière première à base de phosphore élémentaire**

#### **Description**

Le phosphore élémentaire est inflammable au contact de l'air, et doit dès lors être recouvert d'un milieu inerte jusqu'à l'étape de réaction. Un gaz inerte (d'ordinaire N<sub>2</sub>) peut être utilisé à cette fin.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- risque d'incendie réduit.

#### **Effets croisés**

- libération de gaz de dégagement dans l'environnement.

#### **Force motrice pour la mise en œuvre**

Pour des raisons de sécurité, le phosphore élémentaire qui est inflammable quand il est mis au contact de l'air doit être recouvert d'un milieu inerte.

### **6.2.4.3 Utilisation d'eau pour recouvrir la matière première à base de phosphore élémentaire et recyclage de l'eau pour le lavage des gaz de dégagement**

#### **Description**

Le phosphore est inflammable au contact de l'air, et doit dès lors être recouvert d'un milieu inerte jusqu'à l'étape de réaction. De l'eau peut être utilisée à cette fin. Avant d'être libérée dans la station d'épuration des eaux usées, l'eau peut également être utilisée pour laver les gaz de dégagement (contenant des oxydes de phosphores) produits pendant le déchargement et le stockage du phosphore élémentaire.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des risques d'incendie
- réduction du volume d'eau utilisé pour le lavage des gaz résiduels.

#### **Effets croisés**

- production d'eaux usées.

#### **Applicabilité**

- généralement applicable.

## **Force motrice pour la mise en œuvre**

- raisons de sécurité.

## **Usines modèles**

- LANXESS Unité Phosphorchloride à Leverkusen, Allemagne.

### **6.2.4.4 Utilisation de matière première à base de phosphore élémentaire contenant une faible teneur en impuretés organiques et inorganiques**

#### **Description**

La matière première à base de phosphore élémentaire blanche/jaune utilisée pour la production de trichlorure de phosphore contient des impuretés qui sont libérées pendant le procédé de production et doivent être éliminées en tant que déchets. L'utilisation de matières premières à base de phosphore élémentaire blanches/jaunes avec une faible teneur en impuretés permet de réduire la quantité de déchets générés dans le procédé de production.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la quantité de déchets générés dans le procédé.

#### **Effets croisés**

- aucun.

#### **Applicabilité**

- généralement applicable.

#### **Données économiques**

- réduction des coûts de traitement des déchets.

#### **Usines modèles**

- Thermphos, Allemagne.

#### **6.2.4.5 Utilisation d'un lavage neutre pour réduire le $\text{PCl}_3$ et les oxydes de phosphore dans les gaz résiduels**

##### **Description**

Les gaz résiduels sont nettoyés à l'aide de laveurs neutres.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduit les émissions de  $\text{PCl}_3$  (HCl) et  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) dans l'air.

##### **Effets croisés**

- production d'HCl( $\text{NaCl}$ )/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) dans les eaux usées.

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

##### **Usines modèles**

- Thermphos, Allemagne
- LANXESS, Allemagne.

#### **6.2.4.6 Utilisation d'un lavage basique pour réduire le $\text{PCl}_3$ dans les gaz résiduels**

##### **Description**

Les gaz résiduels sont nettoyés à l'aide de laveurs basiques.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduit les émissions de  $\text{PCl}_3$  (HCl) et  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) dans l'air

##### **Effets croisés**

- production d'HCl ( $\text{NaCl}$ )/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) dans les eaux usées
- consommation d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ).

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

##### **Usines modèles**

- Thermphos, Allemagne.

#### **6.2.4.7 Utilisation de systèmes entièrement hermétiques**

##### **Description**

Le trichlorure de phosphore, le chlorure de phosphoryle et le pentachlorure de phosphore étant des matériaux hautement réactifs et corrosifs, ils doivent être manipulés dans des systèmes entièrement hermétiques. Les étiquettes de mise en garde et d'information sont placées sur tous les tuyaux et tous les équipements.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- protection des travailleurs
- réduction des déversements.

##### **Effets croisés**

- aucun.

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

##### **Usines modèles**

- Thermphos, Allemagne
- LANXEES, Allemagne.

Littérature de référence  
[3, UNEP, et al., 1989]

#### **6.2.4.8 Incinération des résidus de distillation issus de la production de $\text{PCl}_3$**

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- récupération de l'énergie.

##### **Effets croisés**

- aucun.

##### **Applicabilité**

- applicabilité générale.

##### **Usines modèles**

- Thermphos, Allemagne
- LANXEES, Allemagne.

## **6.2.4.9 Mesures de stockage pour les composés phosphorés**

### **Description**

[3, UNEP, et al., 1989]

Le trichlorure de phosphore, le chlorure de phosphoryle et le pentachlorure de phosphore sont stockés dans des cylindres scellés et étiquetés de manière adéquate, ou des conteneurs en vrac appropriés, dans un endroit frais, sec et bien ventilé. Les cylindres sont manipulés avec précaution pour éviter une perforation. Ces précautions sont prises afin d'éviter que de l'eau n'entre en contact avec le matériau ou l'emballage. Les conteneurs (cylindres, bonbonnes) sont en acier inoxydable et en plomb enveloppé d'acier, et les camions-citernes sont possèdent une garniture en nickel. Des résines de phénol sont utilisées en tant que garniture supplémentaire. De l'acier au carbone est utilisé pour le trichlorure de phosphore, mais pas pour le chlorure de phosphoryle.

### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- protection des travailleurs
- prévention des accidents
- réduction des déversements.

### **Effets croisés**

- aucun.

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Usines modèles**

- Thermphos, Allemagne
- LANXESS, Allemagne.

### **Littérature de référence**

[3, UNEP, et al., 1989]

## 6.2.5 Meilleures techniques disponibles

En prenant note de l'introduction sur les MTD du chapitre 5 et en se souvenant que la MTD générique pour le secteur SIC est également définie dans le chapitre 5, cette section présente les conclusions MTD spécifiques qui sont généralement applicables à la production de composés phosphorés. Dès lors, la MTD pour la production des composés phosphorés est la combinaison d'éléments génériques présentés dans le chapitre 5 et d'éléments spécifiques indiqués dans cette section.

### Choix, stockage et manipulation des matières premières

La MTD :

6.2.1 réduira au minimum la quantité de déchets générés dans le procédé en utilisant une matière première à base de phosphore élémentaire contenant une faible teneur en impuretés organiques et inorganiques (voir section 6.2.4.4).

La MTD :

6.2.2 réduira la consommation d'énergie nécessaire pour fondre la matière première à base de phosphore élémentaire blanche/jaune solide en utilisant de la vapeur d'eau chaude provenant d'autres parties du procédé (voir section 6.2.4.1).

La matière première à base de phosphore élémentaire étant inflammable au contact de l'air, la MTD :

6.2.3 réduira au minimum les risques d'incendie en recouvrant la matière première à base de phosphore élémentaire jusqu'à l'étape de réaction avec un milieu inerte. Cela peut être réalisé avec l'une des techniques suivantes :

- a. en utilisant un gaz inerte comme par exemple  $N_2$  (voir section 6.2.4.2)
- b. en utilisant de l'eau comme couverture (voir section 6.2.4.3 ci-dessus) et en recyclant l'eau pour le lavage des gaz de dégagement.

### Choix du procédé de production

Pour les nouvelles installations, la MTD :

6.2.4 produira du  $PCl_3$  en utilisant un procédé qui permet d'obtenir un rendement de réaction supérieur à 99,5 % par rapport au phosphore, ce qui équivaut à un rendement de réaction supérieur à 99,9 % par rapport au chlore (voir sections 6.2.2.2.1.1 et 6.2.2.2.1.2).

### Prévention des accidents

La MTD :

6.2.5 réduira au minimum les déversements ou les fuites de matériaux dangereux et corrosifs en utilisant des systèmes entièrement hermétiques pour la production (voir section 6.2.4.7).

La MTD :

6.2.6 placera des étiquettes de mise en garde et d'information sur tous les tuyaux et tous les équipements (voir section 6.2.4.7).

### Émissions dans l'air

La MTD :

6.2.7 réduira les émissions d'HCl issues de la production de composés phosphorés dans l'air et permettra d'obtenir des niveaux d'émission de 3 – 15 mg/Nm<sup>3</sup> grâce à un lavage basique (voir section 6.2.4.6).

Pour réduire au minimum les émissions dans toutes les conditions de production, les débits dans le système de lavage et la concentration de base dans le milieu de lavage doivent être suffisamment élevés.

### Emissions dans l'eau

La MTD:

6.2.8 réduira au minimum les émissions de phosphore et de chlorure dans les eaux réceptrices en traitant les effluents d'eau dans une SEEU équipée d'un traitement biologique et permettra d'obtenir des niveaux d'émission de P dans les eaux réceptrices de 0,5 – 2 kg/tonne de phosphore élémentaire brut et des niveaux d'émission de Cl dans les eaux réceptrices de 5 – 10 kg/tonne de phosphore élémentaire brut (voir section 6.2.3.4).

### Déchets

La MTD :

6.2.9 permettra d'obtenir des niveaux d'émission de résidus de distillation issus de la production de  $PCl_3$  de 4 – 8 kg/tonne de phosphore élémentaire brut (voir section 6.2.3.5).

La MTD :

6.2.10 incinérera les résidus de distillation issus de la production de  $PCl_3$  (voir section 6.2.4.8).

## **6.3 Silicones**

### **6.3.1 Généralités**

Les 'silicones' sont une variété spéciale de polymères. Bien qu'elles soient partiellement organiques de par leur composition, les molécules de silicone diffèrent de celles de la plupart des polymères car le squelette de leur structure ne contient pas de carbone, l'élément caractéristique des composés organiques, mais est une chaîne d'atomes de silicium et d'oxygène alternés, modifiés avec divers groupements organiques liés aux atomes de silicium. Dans les silicones importants d'un point de vue industriel, ces groupements sont généralement méthyle ou phényle.

Polyorganosiloxane est le nom scientifique pour les 'silicones'.

Les silicones ont de nombreuses propriétés remarquables. Généralement, les méthylsilicones démontrent une meilleure stabilité aux températures élevées, un meilleur rayonnement ultraviolet et une meilleure résistance aux conditions atmosphériques que les polymères organiques. En règle générale, ils démontrent également de bonnes propriétés diélectriques, ainsi qu'une faible dépendance de leurs propriétés physiques en fonction de la température.

Plusieurs milliers de produits siliconés différents sont sur le marché, et un site de production fabrique souvent plus de mille produits siliconés différents.

Le silicone SIC abordé dans ce document est principalement le composé siliconé le plus important, c'est-à-dire le polydiméthylsiloxane (PDMS). Il existe également d'autres silicones importants, qui sont seulement mentionnées brièvement dans ce document.

### 6.3.1.1 Utilisations

Les silicones sont utilisés pour une très grande variété d'applications. Ils sont utilisés comme colmatants, isolants électriques, lubrifiants, élastomères (c.-à-d. caoutchoucs), revêtements résistants à l'eau ou additifs dans les laques, les peintures ou les produits cosmétiques.

En règle générale, la très grande variété de produits siliconés peut se diviser en cinq principaux groupes de produits :

- intermédiaires
- fluides
- produits spécialisés (adhésifs/antiadhésifs, émulsions/antimousses, résines et additifs pour peintures conçus pour les revêtements, stabilisateurs de mousse, agents d'imprégnation, et autres)
- élastomères (caoutchouc thermodurcissable (*Heat Cure Rubber – HCR*), caoutchouc de silicone liquid (*Liquid Silicone Rubber – LSR*), vulcanisation à température ambiante (*Room-Temperature Vulcanisation – RTV*) – composant)
- colmatants.

En termes d'utilisation finale, le marché des silicones comprend plusieurs milliers de micromarchés, qui dépendent de l'application spécifique pour laquelle les silicones sont utilisés.

### 6.3.1.2 Aspects toxicologiques et environnementaux pour l'utilisation des silicones

Sauf s'il l'est spécifié autrement, les informations suivantes sont dérivées de l'encyclopédie d'Ullmann [1, Ullmann, 2001].

La toxicologie des silicones, particulièrement les polydiméthylsiloxanes (PDMS), a été étudiée en profondeur car les silicones sont utilisés en médecine et en technologie médicale, ainsi qu'en cosmétique.

L'inertie des silicones vis-à-vis des animaux à sang chaud a été démontrée au cours d'un certain nombre de tests.

Un groupe d'experts de l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (OAA) et de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) considère que la prise journalière par les être humains de 1,5 mg de PDMS par kilogramme de poids corporel sous la forme d'additifs alimentaires est tolérable.

Dans le cas des polysiloxanes organofonctionnels, des effets toxiques ne peuvent être exclus, en raison de la réactivité de ces groupements organofonctionnels. Les polysiloxanes contenant des groupements trifluoropropyles forment des produits de décomposition toxiques quand ils sont chauffés à plus de 280 °C. Les conditions d'utilisation prennent en compte ces propriétés.

Les siloxanes liquides et volatiles pénètrent dans l'environnement à la suite de leur utilisation. Les sols (boues de curage) et les sédiments sont piégés, et des traces de siloxanes sont détectées dans ces compartiments environnementaux. Les siloxanes n'ont pas d'effets nocifs marqués sur les organismes dans l'environnement. Ils finissent par se dégrader en silice, en dioxyde de carbone, et en eau. Dès lors, ils ne sont pas censés représenter un risque pour l'environnement.

Les méthylsiloxanes volatiles ayant une réactivité photochimique négligeable, ils montrent dès lors une contribution également négligeable à la formation d’ozone troposphérique. En revanche, les méthylchlorosilanes utilisés pour produire les méthylsiloxanes sont des substances qui, si elles sont émises dans l’air, contribueraient à la formation d’ozone troposphérique.

### 6.3.1.3 Capacité de production

La capacité de production des siloxanes bruts (c.-à-d. les polydiméthylsiloxanes ou PDMS) en Europe est indiquée dans le tableau 6.16.

Location	Capacité de production in 2004
Barry, Royaume-Uni	130000 tonnes de PDMS <sup>1</sup>
Roussillon, France	100000 tonnes de PDMS <sup>1</sup>
Burghausen, Allemagne	90000 tonnes de PDMS <sup>2</sup>
Leverkusen, Allemagne	75000 tonnes de PDMS <sup>1</sup>
Nünchritz, Allemagne	30000 tonnes de PDMS <sup>1</sup>
<sup>1</sup> 2002, données issues de Silicones, CEH Marketing Research Report, SRI International 2003	
<sup>2</sup> 1999, données issues de Silicones, CEH Marketing Research Report, SRI International 2000	

**Tableau 6.16: Capacité de production des siloxanes bruts (c.-à-d. PDMS) en Europe**

### 6.3.1.4 Caractéristiques de l’industrie européenne des silicones

En Europe, quatre grosses entreprises (dont l’une produit sur deux sites) ayant plus de 250 employés fabriquent des silicones, dans des installations de taille moyenne. La production est effectuée dans des installations de taille variable en utilisant un fonctionnement continu. La main d’œuvre employée pour faire fonctionner les installations de production de silicone au sein de ces grosses entreprises va de 120 à 200 personnes. La production est réalisée dans des installations qui font partie d’un complexe chimique plus grand ou la matière première chlorée est produite.

### 6.3.1.5 Données économiques

En 2002, le marché mondial des silicones s’élevait à environ 8000 millions d’euros, ce qui correspond à un volume de production légèrement inférieur à deux million de tonnes. Entre 1995 et 1998, le taux de croissance moyen global de la production de silicone était environ de 6 %, et la majeure partie peut être attribuée à la croissance observée en Asie.

En 2002, les principaux secteurs des ventes de silicones se situaient en Europe (33 %) et en Amérique du Nord (34 %).

### 6.3.2 Procédés et techniques appliqués

Cette section se concentre sur le procédé de production des méthylchlorosilanes car ils représentent les chlorosilanes les plus importants en ce qui concerne l'utilisation industrielle pour la production de silicones. Les méthylchlorosilanes représentent plus de 90 % de toute la production des silicones [1, Ullmann, 2001].

La base commerciale de la production industrielle de silicone repose sur la synthèse directe du méthylchlorosilane par l'intermédiaire d'un procédé appelé synthèse de Müller-Rochow, qui a été inventé en 1942. Dans ce procédé, les méthylchlorosilanes (un mélange de silanes à partir duquel les organochlorosilanes les plus importants sont dérivés) sont synthétisés par une réaction entre du silicium élémentaire et du chlorure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) à l'aide d'un catalyseur de cuivre.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  est généré en faisant réagir du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) avec du chlorure d'hydrogène ( $\text{HCl}$ ). Les méthylchlorosilanes sont distillés afin de purifier et de séparer les composants principaux de la réaction, le plus important étant le diméthylchlorosilane. L'hydrolyse (ou la méthanolyse) du diméthylchlorosilane, suivie d'une polycondensation, mène à la formation de polymères de silicone. Les producteurs européens fabriquent les PDMS exclusivement par un procédé d'hydrolyse. La méthanolyse est uniquement mentionnée ici en raison de son intérêt historique. Une autre méthode utilisée pour synthétiser  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{HSiCl}_3$  est la l'(hydro)chloration du silicium. Les principales étapes du procédé sont :

- la réaction d' $\text{HCl}$  ou de  $\text{FeSi}$  dans un réacteur à lit fixe
- la désactivation et l'élimination des solides issus des gaz de la réaction
- l'évaporation et la distillation.

La production des silicones peut être perçue comme un procédé de production plutôt compliqué par rapport à d'autres procédés de production SIC, car il implique de nombreuses étapes de procédé (schéma 6.14). Les principales étapes du procédé de production de silicones sont :

- la synthèse de chlorure de méthyle
- le broyage du silicium
- la synthèse directe (synthèse de Müller-Rochow)
- la distillation
- l'hydrolyse/la condensation ou la méthanolyse
- la synthèse de polymère (polymérisation à l'équilibre ou polycondensation).

Les cinq premières étapes du procédé mènent à la formation de PDMS, qui sont transformés en des milliers de produits siliconés dans des étapes ultérieures du procédé.

### 6.3.2.1 Produits chimiques et services auxiliaires

Un certain nombre de produits chimiques et de services auxiliaires sont utilisés pour soutenir la production des silicones. Ils peuvent inclure :

- de l'azote pour l'inertisation de certaines étapes du procédé et le pompage du silicium élémentaire
- du gaz naturel ou du carburant pour la production de vapeur ou le chauffage d'huile thermique, et pour l'incinérateur des gaz d'évent
- de l'huile thermique pour le transfert de chaleur dans la synthèse directe
- des catalyseurs pour accélérer la réaction
- de la vapeur pour le chauffage
- de l'électricité pour l'équipement de traitement de l'énergie
- des liquides/gaz réfrigérants pour la cryocondensation
- de l'eau de refroidissement
- de l'acide sulfurique
- de l'hydroxyde de sodium ou du carbonate de sodium.

Cyclic and linear oligosiloxane	Oligosiloxane cyclique et linéaire
Polymeric straight chain or branched silicones	Silicones polymériques à chaîne droite ou ramifiés
HCl circle	Cycle d'HCl
CH <sub>3</sub> Cl circle	Cycle de CH <sub>3</sub> Cl
Cyclisation	Cyclisation
Washing	Lavage
HCl acid	HCl acide
Hydrolysis	Hydrolyse
Methanol	Méthanol
CH <sub>3</sub> Cl tank	Réservoir de CH <sub>3</sub> Cl
CH <sub>3</sub> Cl purification	Purification de CH <sub>3</sub> Cl
Distillation	Distillation
Condensation	Condensation
Direct synthesis	Synthèse directe
Silicon (purity check) + activator	Silicium (contrôle de pureté) + activateur
HCl treatment	Traitement de l'HCl
Methylchloride synthesis	Synthèse de chlorure de méthyle
Dust abatement	Réduction de la poussière
Dimethyldichlorosilane (>80 %)	Diméthylchlorosilane (> 80 %)
Polycondensation	Polycondensation
Grinding	Broyage
Water	Eau
Methyltrichlorosilane	Méthyltrichlorosilane
To synthesis of fumed silica	Vers la synthèse de silicium fumé
Trimethylchlorosilane	Triméthylchlorosilane
Hydroxyl-terminated oligosiloxanes	Oligosiloxanes à terminaison hydroxyle
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
HCl	HCl
NaOH	NaOH
Catalyst	Catalyseur
Polymerisation	Polymérisation
Catalysts	Catalyseurs
Solvents	Solvants
HCl gas	HCl gazeux
Tank	Réservoir
Other silanes	Autres silanes
Drying	Séchage
Process boundaries for the production of PDMS	Limites de procédé pour la production de PDMS
Non-condensable gases to incineration	Gaz non condensables vers l'incinération
Dust partly recycled back into process	La poussière est en partie recyclée dans le procédé
N <sub>2</sub> and abated dust	N <sub>2</sub> et poussière réduite
Tank	Réservoir

**Schéma 6.14: Étapes de procédé pour la production de silicones**

### 6.3.2.2 Stockage et manipulation des matières premières et des produits chimiques auxiliaires

Les principales matières premières utilisées pour la production de silicones sont du silicium élémentaire, de l'HCl, et du méthanol. Les produits chimiques auxiliaires utilisés dans la production de silicones comprennent les catalyseurs (par exemple catalyseur de cuivre dans la synthèse directe), les activateurs et les solvants.

Du silicium élémentaire (également appelé silicium-métal) dont la pureté est supérieure à 98% est livré aux usines dans des camions et sous la forme de pastilles. Les pastilles sont déchargées dans une zone de stockage couverte ou directement dans un silo de stockage. Des chargeurs ou les dispositifs de transport mécaniques (par exemple des élévateurs à godets) sont utilisés pour déplacer le silicium élémentaire depuis la zone de chargement dans le broyeur. Une fois qu'il est tamisé à la taille appropriée, le silicium élémentaire est stocké et traité dans un système fermé sous azote.

Les autres matières premières solides (par exemple les catalyseurs) sont livrées à l'usine dans des cylindres ou d'autres petites unités d'emballage.

Tous les matériaux liquides utilisés dans la production des siloxanes sont stockés dans des réservoirs fermés et manipulés par des réseaux de canalisation fermés (avec inertisation à l'azote).

### 6.3.2.3 Synthèse de chlorure de méthyle

Le chlorure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) est synthétisé à partir de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) et de chlorure d'hydrogène ( $\text{HCl}$ ) en phase gazeuse ou en phase liquide (schéma 6.15). Le catalyseur utilisé pour accélérer la réaction peut varier d'un producteur à l'autre (par exemple ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ )). Les températures de fonctionnement vont généralement de 150 à 200°C et la pression de 2 à 3 bars. Le chlorure d'hydrogène utilisé dans cette étape du procédé peut être en partie récupéré à partir du procédé d'hydrolyse (voir section 6.3.2.7 ci-dessous).

Evaporator/overheater	Evaporateur/surchauffeur
Catalyseur	Catalyseur
NaOH	NaOH
$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Sulphuric acid for sale	Acide sulfurique pour la vente
HCl 21 % and methanol to recovery	HCl 21 % et méthanol vers la récupération
HCl	HCl
$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$
Liquefaction	Liquéfaction
Purification	Purification
Separation	Séparation
Reactor	Réacteur

Schéma 6.15: Synthèse du chlorure de méthyle

La conversion du méthanol est presque complète (98 – 99 %) dans cette réaction. Un des sous-produits est l'éther diméthylique. Le chlorure d'hydrogène qui n'a pas réagi (1 – 2 %) est rejeté sous la forme d'acide chlorhydrique avec l'eau de la réaction. HCl, et dans certains cas le méthanol qui n'a pas réagi sont récupérés et recyclés dans le procédé.

Les traces de vapeur d'acide chlorhydrique restant, de l'eau et un petit volume d'éther diméthylique sont absorbés dans l'acide sulfurique, qui peut être récupéré par une usine de récupération d'acide sulfurique.

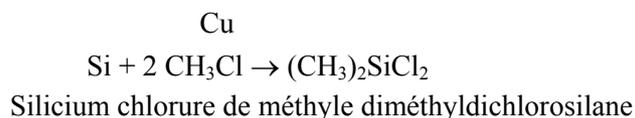
Le chlorure de méthyle est alors liquéfié par cryocondensation, et envoyé vers les réservoirs de stockage afin d'être utilisé en tant que réservoir d'alimentation pour la synthèse directe. La cryocondensation est effectué par exemple avec des liquides ou des gaz réfrigérants. Le chlorure de méthyle peut également être comprimé et liquéfié par condensation de l'eau.

#### **6.3.2.4 Broyage du silicium**

La poudre de silicium est une matière première essentielle dans le procédé de production de silicones. La technologie de l'opération de synthèse directe détermine la taille des particules de la poudre de silicium élémentaire. Dès lors, l'unité de broyage comprend généralement un broyeur et un tamiseur pour contrôler la granulométrie. Le broyage est effectué dans une atmosphère à faible teneur en oxygène ou en prenant d'autres mesures techniques spéciales pour empêcher les explosions.

#### **6.3.2.5 Synthèse directe**

Dans le procédé de Müller-Rochow, la poudre de silicium élémentaire réagit avec le chlorure de méthyle dans un réacteur à lit fluidisé (le principal catalyseur utilisé est le cuivre) pour produire le diméthylchlorosilane (le rendement de la réaction est généralement >78 %) selon l'équation suivante:



Les températures de fonctionnement vont normalement de 280 à 330 °C. Les impuretés contenues dans le silicium élémentaire et les catalyseurs utilisés influencent fortement les performances de la réaction chimique. Les détails des spécifications pour le silicium élémentaire et les catalyseurs utilisés sont confidentiels.

Les sous-produits principaux de la réaction sont le méthyltrichlorosilane (5 - 12 %) et le triméthylchlorosilane (2 - 4 %). Les autres sous-produits sont le méthylhydrogendichlorosilane ( $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ ), le diméthylhydrogenchlorosilane ( $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ ), le tétraméthylsilane, le tétrachlorosilane, le disilane, et des composés exempts de silicium.

Le mélange de silicium, de cuivre et de tous les autres cocatalyseurs (les informations détaillées sur la composition du catalyseur sont confidentielles) est introduit de manière continue dans le réacteur à lit fluidisé avec le chlorure de méthyle surchauffé (chlorure de méthyle liquide qui a été évaporé avant d'être surchauffé). La taille des particules de silicium élémentaire est  $<1$  mm, de sorte qu'aucune séparation de produit et qu'aucune émission de produit plus importante ne se produise.

Les gaz sortants de la réaction sont composés de diméthylchlorosilane, de sous-produits et de chlorure de méthyle qui n'a pas réagi. Les cyclones et/ou les filtres à manches séparent la poussière (par exemple composée d'un mélange de silicium, de cuivre et d'impuretés provenant du silicium) qui sort du réacteur, afin que seules les substances gazeuses puissent être utilisées dans les étapes suivantes du procédé. Les résidus restants de la séparation sont en partie recyclés dans le réacteur (schéma 6.14).

Les produits gazeux qui sont exempts de poussière passent à travers des condensateurs afin d'extraire le chlorure de méthyle qui n'a pas réagi, qui est alors recyclé dans le procédé (schéma 6.14). La majeure partie des gaz non condensables (principalement de l'azote, des hydrocarbures légers et de petites quantités de chlorure de méthyle) est incinérée dans ou à l'extérieur du site.

L'étape de synthèse directe produit une énergie nette, qui est récupérée et utilisée en particulier pour l'étape de distillation.

#### **6.3.2.6 Distillation**

La plus grande partie des méthylchlorosilanes obtenus est distillée dans plusieurs colonnes pour récupérer des méthylchlorosilanes dont la pureté est élevée, comme par exemple :

- le diméthylchlorosilane: 78 – 90 %
- le méthyltrichlorosilane: 5 – 12 %
- le triméthylchlorosilane: 2 – 4 %
- les méthylhydrogenodichlorosilanes: 2 – 5 %
- les diméthylhydrogenochlorosilanes:  $<1$  %
- le tétraméthylsilane:  $<1$  %
- le tétrachlorosilane:  $<1$  %.

En raison des exigences de pureté extrêmement élevées, certaines séparations sont difficiles et nécessitent de disposer de colonnes avec un grand nombre d'étapes de séparation.

La séparation du mélange de méthylchlorosilanes consomme une grande quantité d'énergie. La différence des points d'ébullition entre les deux principaux produits du procédé direct, le diméthylchlorosilane et le méthyltrichlorosilane, est de 4 °C.

En raison de la nature fortement réactive des chlorosilanes, qui s'hydrolysent facilement au contact de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique corrosif, la réaction est hautement régulée et contrôlée et est conçue pour garantir le confinement du procédé en fonctionnement normal.

### 6.3.2.7 Hydrolyse/condensation ou méthanolyse

Après avoir séparé les différents produits et sous-produits par distillation, le diméthylchlorosilane est hydrolysé pour produire le polydiméthylsiloxane (PDMS). L'atome de chlore dans le méthylchlorosilane est remplacé par un groupement OH, qui sert de base pour les réactions de condensation ultérieures, afin de produire des siloxanes avec des poids moléculaires plus élevés.

L'hydrolyse complète du diméthylchlorosilane mène à un mélange d'oligomères, qui se composent de méthylsiloxanes cycliques et de diméthylsiloxanes linéaires à terminaison hydroxyle.

L'hydrolyse avec de l'eau ou un mélange de méthanol et d'eau, est effectuée de manière continue en phase liquide avec de l'acide chlorhydrique saturé, ou en phase gazeuse. L'hydrolyse en phase liquide fournit des diméthylsiloxanes oligomériques cycliques et linéaires (le rapport dépend des conditions d'hydrolyse). Les produits à base de siloxane, qui sont insolubles dans l'eau, sont séparés et purifiés.

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Water	Eau
Oligosiloxane	Oligosiloxane
Condensate	Condensat
HCl-acid (28 %)	HCl - acide (28 %)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> to recovery	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> vers la récupération
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Reactor	Réacteur
Heat	Chaleur
Heat discharge	Décharge de chaleur
Raw siloxane	Siloxane brut
Settling vessel	Cuve de décantation
Dryer	Sécheur
Neutralisation/washing	Neutralisation/lavage
Waste water	Eaux usées

#### Schéma 6.16: Exemple de l'hydrolyse du diméthylchlorosilane en oligosiloxane

L'hydrolyse produit de l'acide chlorhydrique hyperazéotrope, qui est recyclé pour récupérer de l'HCl. Le chlorure d'hydrogène gazeux qui est généré peut être utilisé directement pour la synthèse du chlorure de méthyle.

Le chlorure d'hydrogène aqueux obtenu dans les réactions en phase liquide peut être vendu ou récupéré et réutilisé dans le procédé en fonction de sa qualité. Dans la plupart des cas, la récupération est seulement intéressante d'un point de vue économique pour de grands volumes. La récupération du chlorure d'hydrogène gazeux issu de l'hydrolyse du diméthylchlorosilane est, par exemple, intégrée dans le procédé d'hydrolyse. La récupération de l'HCl n'est pas intéressante d'un point de vue économique pour de petits volumes de production. Dans ces situations, le chlorure d'hydrogène est neutralisé et rejeté dans le réseau d'égouts.

### 6.3.2.8 Synthèse de polymères

Dans la synthèse de polymères, le PDMS forme différentes structures polymériques en fonction des conditions de procédé. Plus de 4000 produits différents peuvent être fabriqués dans une usine donnée, avec du PDMS brut en tant que produit de départ.

Les polymères siliconés peuvent être synthétisés de deux manières, en fonction du produit final désiré :

- polymérisation à l'équilibre
- polycondensation.

#### 6.3.2.8.1 Polymérisation à l'équilibre

Dans la réaction de cyclisation, la polymérisation à l'équilibre est utilisée pour convertir les diméthylsiloxanes cycliques en chaînes de polymère de polydiméthylsiloxane.

Les produits du procédé d'hydrolyse se composent de siloxanes linéaires et cycliques, le mélange oligomérique doit être distillé ou totalement converti en structures moléculaires cycliques. Ceci peut être réalisé en chauffant le mélange d'hydrolyse avec de l'hydroxyde de potassium ou d'autres catalyseurs dans un mélange de solvants. Les catalyseurs favorisent une réaction à l'équilibre, dans laquelle les liaisons Si-O-Si sont clivées et reformées (cyclisation).

Les diméthylsiloxanes cycliques très volatiles étant distillés de manière continue, l'équilibre est déplacé dans le sens favorisant la formation du siloxane cyclique désiré, de sorte que la totalité du mélange de siloxanes soit finalement converti en diméthylsiloxane cyclique. Les impuretés trifonctionnelles sont retenues.

De l'octaméthylcyclotetrasiloxane ultrapur (D4) est distillé du mélange d'organosiloxanes cycliques simples obtenus, et il peut être utilisé pour la polymérisation. Les autres cyclosiloxanes sont recyclés dans le procédé d'équilibration ou placés sur le marché.

La polymérisation de D4 peut être effectuée de manière anionique ou cationique. La polymérisation anionique avec de l'hydroxyde alcalin, en particulier KOH, revêt une importance industrielle. En présence de KOH et d'eau, les organosiloxanes cycliques sont convertis via un produit intermédiaire, en chaînes linéaires de polydiméthylsiloxane à terminaison hydroxyle. Après neutralisation du mélange, les cyclosiloxanes restants sont séparés par distillation. D'autres matières premières peuvent être ajoutées pour obtenir des polymères fonctionnels.

La polymérisation cationique des cyclosiloxanes est effectuée avec des acides forts protoniques ou des acides de Lewis. L'acide sulfurique est un catalyseur important d'un point de vue industriel.

### 6.3.2.8.2 Polycondensation

Alors que les produits de départ préférés pour la polymérisation à l'équilibre sont des siloxanes cycliques, la polycondensation est seulement possible avec des oligomères linéaires à terminaison hydroxyle. La réaction de polycondensation se produit à des températures normales en présence d'un catalyseur acide, par exemple un chlorure phosphonitrilique, et est complétée par neutralisation. La polycondensation produit un petit volume d'eau de réaction, qui est distillé sous vide et rejeté sous la forme d'eaux usées.

De façon analogue à la fabrication des polysiloxanes linéaires à partir du diméthylchlorosilane, des siloxanes ramifiés peuvent également être produits par addition d'unités tri- et tétrafonctionnelles. La viscosité des polysiloxanes augmente de manière significative quand la ramification est plus importante. Dans certains cas, des solvants doivent donc être ajoutés pour traiter ces fluides à haute viscosité. Ces solvants doivent être récupérés autant que possible dans le procédé de fabrication. Le type de produit à base de siloxane obtenu dépend du poids moléculaire et du nombre de ramifications des réseaux moléculaires. Les principaux groupes de produit sont les fluides, les résines, les élastomères et les émulsions siliconés.

### 6.3.3 Consommation et niveaux d'émission

#### 6.3.3.1 Consommation de matières premières, de produits chimiques auxiliaires, d'énergie et d'eau

La consommation de matières premières, de produits chimiques auxiliaires, d'énergie et d'eau pour la production de silicones est indiquée dans le schéma 6.17. Ce schéma montre les limites du procédé de la production de PDMS. Dans ces limites, les étapes de procédé sont presque les mêmes dans toutes usines de production européennes. En raison de l'existence de différents produits siliconés (plus de 4000), la polycondensation et la polymérisation doivent être considérées comme des étapes individuelles du procédé, qui ne peuvent pas directement être comparées.

Methylchloride (MeCl) synthesis (including CH <sub>3</sub> Cl purification)	Synthèse de chlorure de méthyle (MeCl) (y compris purification de CH <sub>3</sub> Cl)
Water or water and methanol	Eau ou eau et méthanol
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Copper catalyst	Catalyseur au cuivre
Waste water treatment plant (WWTP)	Station d'épuration des eaux usées (SEEU)
Off-gas scrubber	Laveur des gaz de dégagement
Silicon storage + purity check	Stockage du silicium + contrôle de pureté
Washing tower	Tour de lavage
Dust partly recycled	Poussière en partie recyclée
Fabric filter	Filtre en tissu
Incinerator	Incinérateur
Silicon grinding	Broyage du silicium
Polycondensation	Polycondensation
Equilibrium polymerisation	Polymérisation à l'équilibre
Hydrolysis	Hydrolyse
Distillation	Distillation
Direct synthesis	Synthèse directe
Steam or thermal oil	Vapeur ou huile thermique
Solvents	Solvants
Energy	Énergie
Water or alkaline solution	Eau ou solution basique
Nitrogen Activator	Activateur d'azote
Acid catalyst (e.g. phosphonitrilic chloride)	Catalyseur acide (par exemple chlorure phosphonitrilique)
Silicon + purity check	Silicium + contrôle de pureté
Co-catalysts	Co-catalyseurs
Regulators	Régulateurs
Inputs to the process	Entrées dans le procédé
Limestone, water chemicals, air	Calcaire, produits chimiques dans l'eau, air
Catalyst (e.g. KOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Catalyseur (par exemple KOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
HCl	HCl
Catalyst (e.g. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnCl <sub>2</sub> )	Catalyseur (par exemple Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnCl <sub>2</sub> )
Methanol	Méthanol
NaOH	NaOH
Process boundaries for the production of PDMS	Limites de procédé pour la production de PDMS
Energy (steam)	Énergie (vapeur)
Evaporation and overheating of MeCl	Évaporation et surchauffe de MeCl

## **Schéma 6.17: Consommation de matières premières, de produits chimiques auxiliaires, d'énergie et d'eau pour la production de silicones**

### **6.3.3.1.1 Consommation de matières premières et de produits chimiques auxiliaires**

Dans la synthèse directe, 85 – 95 % du silicium élémentaire est converti en monomères de méthylchlorosilane, dont 78 – 90 % sont des diméthylchlorosilanes. La réaction d'hydrolyse est presque quantitative. Le rendement en HCl et en méthanol est > 94 %. La consommation de catalyseur dans la synthèse directe représente 1 – 4 % (en poids) de la consommation de silicium élémentaire.

### **6.3.3.1.2 Consommation d'énergie**

Les sources d'énergie utilisées pour la production de silicones sont l'électricité, la vapeur (1,2 bars, 6 bars, 10 bars et 30 bars) et le gaz naturel.

L'électricité est utilisée pour faire fonctionner les pompes, les compresseurs, les agitateurs et les autres moteurs électriques.

La synthèse directe produit de l'énergie nette récupérée et convertie en vapeur, qui est utilisée en particulier pour l'étape de distillation. Le gaz naturel est principalement utilisé pour faire fonctionner les unités d'incinération des gaz d'évent.

La consommation de services pour la distillation du silane est optimisée par la méthodologie "Pinch". La consommation d'électricité pour la production de PDMS est d'environ 23 – 30 MJ/kg PDMS. La consommation de vapeur ne peut pas être estimée car la vapeur est fournie par des unités centrales ou récupérée par échange de chaleur interne. Chaque site d'usine possède sa propre solution unique pour optimiser la consommation d'énergie.

### **6.3.3.1.3 Consommation d'eau**

L'eau est utilisée dans la production de silicones pour :

- le lavage des gaz résiduels dans des laveurs
- l'hydrolyse du diméthylchlorosilane
- le nettoyage des équipements
- le refroidissement des équipements
- le lavage du PDMS.

Les volumes d'eau sont mesurés pour le procédé de fabrication dans son ensemble, jusqu'aux produits finis. L'utilisation d'eau est optimisée.

La consommation maximale spécifique en eau est d'environ 20 m<sup>3</sup>/tonne de PDMS.

### 6.3.3.2 Émissions dans l'air

Les émissions dans l'air issues de la production de silicones sont indiquées dans le schéma 6.18. Les données spécifiques font référence à la production de PDMS qui se termine par l'hydrolyse. Les étapes des procédés de polycondensation et de polymérisation ne sont pas incluses.

Nitrogen	Azote
Dimethylether	Diméthylether
Polycondensation	Polycondensation
Silicon grinding	Broyage de silicium
Hydrocarbons	Hydrocarbures
Equilibrium polymerisation	Polymérisation à l'équilibre
Distillation	Distillation
Hydrolysis	Hydrolyse
Direct synthesis	Synthèse directe
Methyl chloride synthesis (including CH <sub>3</sub> Cl purification)	Synthèse de chlorure de méthyle (MeCl) (y compris purification de CH <sub>3</sub> Cl)
Methanol	Méthanol
Methyl chloride	Chlorure de méthyle
Hydrogen	Hydrogène
Methylchlorosilane	Méthylchlorosilane
Incinerator	Incinérateur
Fabric filter	Filtre en tissu
Dust back into process	Poussière recyclée dans le procédé
Dust: 8 – <263 g/t	Poussière : 8 - <263 g/tonne
Washing tower	Tour de lavage
Dust: <84 g/t PDMS	Poussière : <84 g/tonne PDMS
HCl: <34 g/t PDMS	HCl : <34 g/tonne PDMS
Cl-: <63 g/t PDMS	Cl : <63 g/tonne PDMS
NOx: <840 g/t PDMS	NOx : <840 g/tonne PDMS
Fugitive dust emission*	Emission fugitive de poussière*
Hydrochloric acid	Acide chlorhydrique
Dust	Poussière
PDMS	PDMS
* One producer uses a fabric filter to abate dust	* Un producteur utilise un filtre en tissu pour réduire la poussière
Process boundaries for the production of PDMS	Limites de procédé pour la production de PDMS
Treatment	Traitement
Off-gas from the process	Gaz de dégagement issus du procédé
Final emissions to air	Émissions finales dans l'air
To HCl recovery or incineration or scrubbing	Vers la récupération d'HCl, l'incinération ou le lavage
Silicon storage + purity check	Stockage du silicium + contrôle de pureté

#### Schéma 6.18: Émissions dans l'air issues de la production de silicones

Les stocks de matières premières (par exemple de silicium) peuvent être une source d'émissions diffuses de poussière.

**Gaz de dégagement issus du broyage, du stockage et de la manipulation de silicium élémentaire.** Les courants de gaz de dégagement chargés en poussière issus du broyage, du stockage et de la manipulation de silicium élémentaire sont dirigés vers les filtres de gaz de dégagement avant d'être rejetés dans l'air. La concentration de poussière dans les courants de gaz de dégagement traités est généralement dans la fourchette 8 – <263 g/tonne PDMS (ce qui correspond environ à la fourchette 10 - 50 mg/Nm<sup>3</sup>). L'industrie préfère utiliser g/tonne PDMS plutôt que mg/Nm<sup>3</sup> car cette unité donne des résultats comparables – utiliser mg/Nm<sup>3</sup> ne fournirait pas de résultats comparables entre les producteurs de silicone car des quantités diverses d'azote sont utilisées pour transporter le silicium élémentaire). La poudre de silicium élémentaire filtrée est recyclée, par exemple dans le procédé de synthèse directe.

**Gaz de dégagement issus de la synthèse de chlorure de méthyle.** Le courant de gaz de dégagement issu de la synthèse de chlorure de méthyle et de l'unité de purification de CH<sub>3</sub>Cl est composé d'azote (87 – 89 %), d'éther diméthylque (10 %), de chlorure de méthyle (1 – 3 %), de méthanol et de traces d'hydrocarbure. En raison de leur composition, les gaz résiduels issus de la synthèse de chlorure de méthyle et de l'unité de purification de CH<sub>3</sub>Cl sont dirigés vers une unité d'incinération. Après l'incinération, le gaz de dégagement est purifié dans un tour de lavage, dans certains cas, dans des conditions basiques afin de réduire au minimum les émissions de poussière et d'espèces chlorées.

**Gaz de dégagement issus de la synthèse directe.** Le courant de gaz de dégagement issu de la synthèse directe est principalement composé d'azote (70 – 80 %), de méthane (10 – 20 %), d'hydrogène (5 %), d'hydrocarbure (1 – 2 %) et de chlorure de méthyle (1 %). En raison de leur composition, les gaz résiduels issus de la synthèse directe sont dirigés vers une unité d'incinération.

**Gaz de dégagement issus de la distillation.** Le courant de gaz de dégagement issu de l'étape de distillation contient de l'azote, du chlorure de méthyle et des méthylchlorosilanes. En raison de leur composition, les gaz résiduels sont dirigés vers une unité d'incinération ou lavés avec de l'eau.

**Gaz de dégagement issus de l'hydrolyse.** Le courant de gaz de dégagement issu du procédé d'hydrolyse contient principalement de l'azote et de l'acide chlorhydrique. Ce courant de gaz de dégagement est traité dans une tour de lavage pour éliminer l'acide chlorhydrique.

**Gaz de dégagement issus de la polycondensation.** La composition et le volume des courants de gaz de dégagement issus de l'étape de polycondensation dans la production de silicones linéaires ou ramifiés à poids moléculaire élevé peuvent varier de manière significative. Ils dépendent du produit final siliconé désiré, afin que les traitements de gaz résiduels suivants soient nécessaires et de réduire au minimum les émissions:

- si le gaz de dégagement est chargé en HCl et en traces de chlorosilane, l'HCl est récupéré et recyclé dans le procédé
- si le gaz de dégagement est fortement chargé en hydrocarbures (par exemple >5 %) et en silanes (par exemple >5 %), il est dirigé vers une unité d'incinération
- les courants de gaz de dégagement avec une faible teneur en siloxanes et en hydrocarbures sont dirigés vers un laveur de gaz de dégagement. Les eaux usées résultantes sont rejetées dans une station d'épuration des eaux usées.

### 6.3.3.3 Émissions dans l'eau

Les émissions dans l'eau issues de la production de PDMS sont indiquées dans le schéma 6.19.

Les principales sources d'eaux usées issues de la production de PDMS sont :

- la synthèse de chlorure de méthyle
- la synthèse directe
- l'hydrolyse/la condensation avec purification ultérieure.

Methyl chloride synthesis (including CH <sub>3</sub> Cl purification)	Synthèse de chlorure de méthyle (MeCl) (y compris purification de CH <sub>3</sub> Cl)
Direct synthesis	Synthèse directe
Distillation	Distillation
Hydrolysis	Hydrolyse
Equilibrium polymerisation	Polymérisation à l'équilibre
Polycondensation	Polycondensation
Silicon Grinding	Broyage du silicium
MeOH	MeOH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Silanes	Silanes
Methanol	Méthanol
Methylchloride	Chlorure de méthyle
Cu	Cu
Zn	Zn
Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Waste water treatment plant (WWTP)	Station d'épuration des eaux usées (SEEU)
Water volume: 24 m <sup>3</sup> /t PDMS	Volume d'eau: 24 m <sup>3</sup> /tonne PDMS
COD: 14.4 kg/t PDMS	COD: 14,4 kg/tonne PDMS
AOX: 20.9 g/t PDMS	AOX: 20,9 g/tonne PDMS
Cu: 45 g/t PDMS	Cu: 45 g/tonne PDMS
Zn: 45 g/t PDMS	Zn: 45 g/tonne PDMS
Cl <sup>-</sup> : 154 kg/t PDMS	Cl <sup>-</sup> : 154 kg/tonne PDMS
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : <60.9 kg/t PDMS	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : <60,9 kg/tonne PDMS
Silicon storage + purity check	Stockage du silicium + contrôle de pureté
Siloxane	Siloxane
Silanol	Silanol
Methanol	Méthanol
Off-gas scrubber	Laveur des gaz de dégagement
Low load of: siloxane, hydrocarbons	Faible charge en : siloxane, hydrocarbures
Treatment	Traitement
Final emissions to receiving water	Emissions finales dans les eaux réceptrices
Waste water from the process	Eaux usées issues du procédé
Process boundaries for the production of PDMS	Limites de procédé pour la production de PDMS
To receiving water	Vers les eaux réceptrices

### Schéma 6.19: Emissions to water from the production of PDMS

Note 1 : les données spécifiques représentées dans le schéma 6.19 concernant les émissions dans les eaux usées sont les valeurs maximales de volume d'eaux usées d'eaux et d'impuretés avant traitement et se rapportent uniquement à la production de PDMS (c.-à-d les étapes de polymérisation et de polycondensation ne sont pas incluses).

Note 2 : les données se rapportent au courant entrant dans la SEEU.

Note 3 : le traitement des eaux usées est effectué en deux étapes : les eaux usées issues de la production de PDMS sont prétraitées par précipitation/floculation suivie d'une sédimentation pour retirer les métaux lourds et les huiles. Après ce prétraitement, les eaux usées sont purifiées dans une étape biologique avec les eaux issues d'autres procédés de production. Dans un cas, elles sont traitées en dehors des limites du site dans une station municipale d'épuration des eaux usées.

Les principales impuretés organiques présentes dans les eaux usées issues de l'étape de synthèse directe sont le siloxane, le méthanol et le chlorure de méthyle. Les principales impuretés organiques issues de l'hydrolyse et la synthèse de chlorure de méthyle sont les siloxanes, le silanol, et le méthanol. Les impuretés inorganiques dans les eaux usées proviennent de l'utilisation de différents catalyseurs et d'autres additifs. Les principaux composés inorganiques présentes dans les eaux usées sont le cuivre, le zinc, les chlorures, et le sulfates.

Le tableau 6.17 indique les concentrations typiques en cuivre et en zinc après la sédimentation.

Paramètre	Concentration (mg/l)
Cu	< 0,5
Zn	< 2

**Tableau 6.17: Concentrations en métaux après sédimentation**

Les déchets restants après la sédimentation sont un mélange de résidus organiques et de composés métalliques. Les boues sont déshydratées avant d'être éliminées soit par combustion ou dans une installation d'élimination consacrée aux déchets dangereux.

La purification finale des eaux usées se produit dans une usine de traitement biologique, généralement en combinaison avec des eaux usées issues d'autres procédés de fabrication sur le site ou avec les eaux usées municipales.

### 6.3.3.4 Sous-produits et déchets solides

#### 6.3.3.4.1 Sous-produits

Le tableau 6.18 indique les utilisations possibles des sous-produits issus de production de silicones.

Sous-produit	Source du procédé source	Utilisation possible
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Synthèse du chlorure de méthyle	Ventes externes et utilisation en interne
Méthyltrichlorosilane	Synthèse directe	Ventes externes (par exemple synthèse de silicium pyrogène ou de silicones spécialisés) et utilisation en interne
Triméthylchlorosilane	Synthèse directe	Ventes externes (par exemple synthèse de silicones spécialisés ou d'hexaméthylidisilazane) et utilisation en interne
Autres silanes	Synthèse directe	Ventes externes (par exemple pour la synthèse de silicones spécialisés ou de silanes spécialisés) et utilisation en interne
HCl	Traitement de l'HCl	Recyclage dans la production de chlorure de méthyle et Ventes externes

**Tableau 6.18: Utilisations possibles des sous-produits issus de la production de silicones**

#### 6.3.3.4.2 Déchets

Les résidus issus de la synthèse directe contiennent des siloxanes, du silicium élémentaire et des métaux lourds.

Les principaux résidus issus de l'hydrolyse sont des siloxanes.

Les résidus issus de la distillation du chlorosilane contiennent principalement des hydrocarbures et des chlorosilanes.

La quantité de déchets qui est incinérée, amenée en décharge ou recyclée en dehors des limites du procédé varie d'une installation de silicone à l'autre. La quantité totale de déchets produite sur une installation est dans la fourchette 46 – 313 kg/tonne PDMS. Ces variations entre installations sont causées par :

- les différences entre les conditions de procédé
- les différences de recyclage dans les limites du procédé
- les infrastructures locales (par exemple l'utilisation en interne de sous-produits dans d'autres courants de production, incinération centrale, disponibilité d'une décharge et options d'élimination)
- les aspects de coût.

Les entreprises ayant un niveau élevé de recyclage dans les limites du procédé ont le volume de déchets le plus faible, et donc par défaut un niveau de recyclage en dehors des limites du procédé moins élevé. Les entreprises avec un volume de déchets élevé sont plus susceptibles de recycler en dehors des limites du procédé.

### **6.3.3.5 Bruit**

La principale source de bruit dans la production de silicones provient du broyage du silicium élémentaire et des compresseurs. Le capot du broyeur et des compresseurs est une mesure utilisée pour réduire le niveau de bruit dans l'installation.

## **6.3.4 Techniques à considérer dans la détermination de la MTD**

### **6.3.4.1 Stockage du silicium élémentaire dans des silos**

#### **Description**

A son arrivée sur le site, le silicium élémentaire est stocké dans des silos ou dans des zones couvertes, protégées du vent et de la pluie. Après le broyage, le silicium élémentaire est toujours stocké dans des silos.

Un producteur stocke le silicium élémentaire dans des trémies de stockage et des filtres à manches sont utilisés pour réduire au minimum les émissions de poussière pendant le chargement de silicium élémentaire en morceaux dans la trémie de stockage. Un autre producteur utilise également un bâtiment de stockage outre l'usine de broyage ou récupère du silicium élémentaire possédant une forme spécifique dans des silos de stockage.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des émissions diffuses de poussière de silicium élémentaire.

#### **Effets croisés**

- aucun.

### **6.3.4.2 Optimisation de la consommation de services par la méthodologie « Pinch »**

#### **Description**

Dans le procédé de production de PDMS, de l'électricité, de la vapeur (1,2 bars, 6 bars, 10 bars, 30 bars) et du gaz naturel (principalement pour faire fonctionner les unités de incinération des gaz d'évent) sont utilisés. L'énergie issue de la synthèse de Müller- Rochow est convertie, par exemple, en vapeur. La consommation de services pour la distillation de silane est optimisée par la méthodologie "Pinch". Les données de l'analyse sont confidentielles. L'électricité est principalement utilisée pour faire fonctionner les pompes, les agitateurs et les autres moteurs électriques.

Pour de plus amples informations sur la méthodologie « Pinch », veuillez vous reporter à la section 4.8.1.

## Bénéfices environnementaux obtenus

- réduction de la consommation de services.

## Effets croisés

- aucun.

## Littérature de référence

[18, Bureau PRIP Européen, 2004].

### 6.3.4.3 Système de dépoussiérage à sec pour le broyage, le stockage et la manipulation du silicium élémentaire

#### Description

Les systèmes de filtration sont utilisés afin de réduire les émissions de poussière issues du broyage, du stockage et de la manipulation du silicium élémentaire dans l'air. Les filtres en tissu sont généralement utilisés à cette fin. Un exemple de système de filtre en tissu est illustré dans le schéma 6.20.

Back-flush phase	Phase de rétrobalayage
Operating phase	Phase de fonctionnement
Raw gas duct	Conduit pour le gaz brut
Filter bags	Filtre à manches
Compartment casing	Cadre du compartiment
Clean gas duct	Conduit pour le gaz propre
Air fan	Ventilateur à air
Solenoid valves	Electrovanne
Dust hopper	Collecteur de poussières
Rotary valves	Vanne rotative

#### Schéma 6.20 : Exemple du système de filtre en tissu utilisé dans la production de silicones

Chaque producteur de silicone en Europe possède entre 5 et 20 filtres en tissu (généralement sur chaque point source – par exemple silo et broyeur) dans son système de filtration.

La poussière séparée est recueillie et recyclée dans le procédé (synthèse directe).

Une description des filtres en tissu est fournie dans le document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour les systèmes de gestion/traitement des eaux usées et gaz résiduaux ordinaires dans le secteur chimique [21, Bureau PRIP Européen, 2003].

## Bénéfices environnementaux obtenus

- réduction des émissions de poussière dans l'air
- réduction de la consommation de silicium élémentaire brut par le recyclage de la poussière séparée dans le procédé.

## **Effets croisés**

Les informations générales sur les effets croisés associés à l'utilisation de filtres en tissu sont présentées dans le document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour les systèmes de gestion/traitement des eaux usées et gaz résiduels ordinaires dans le secteur chimique [21, Bureau PRIP Européen, 2003].

## **Données de fonctionnement**

L'industrie a publié qu'une usine produisant des silicones a obtenu un niveau de 5 mg/Nm<sup>3</sup> en utilisant des filtres en tissu, mais pas de manière systématique, et que 20 mg/Nm<sup>3</sup> est un niveau d'émission assez difficile à atteindre (l'Allemagne a indiqué qu'une de ses usines atteint facilement 20 mg/Nm<sup>3</sup>). L'industrie a indiqué que les fabricants de filtres en tissu ne peuvent pas garantir des niveaux inférieurs à 20 mg/Nm<sup>3</sup> en raison des caractéristiques de la poussière dans la production de silicones (poussière très fine et très abrasive). La majorité des mesures effectuées (de un à trois échantillons par an) indiquent des niveaux entre 5 et 20 mg/Nm<sup>3</sup> ainsi que des niveaux plus élevés pouvant atteindre 50 mg/Nm<sup>3</sup> voir plus.

Le chargement des filtres change de manière considérable pendant le procédé de production.

Les niveaux d'émission généralement réalisables avec les filtres en tissu sont 2 – 10 mg/Nm<sup>3</sup> [21, Bureau PRIP Européen, 2003].

Pour de plus amples informations sur les données de fonctionnement associées à l'utilisation des filtres en tissu, veuillez vous reporter au document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour les systèmes de gestion/traitement des eaux usées et gaz résiduels ordinaires dans le secteur chimique [21, Bureau PRIP Européen, 2003].

## **Applicabilité**

Les informations générales sur l'applicabilité sont présentées dans le document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour les systèmes de gestion/traitement des eaux usées et gaz résiduels ordinaires dans le secteur chimique [21, Bureau PRIP Européen, 2003].

## **Données économiques**

Les informations générales sur les données économiques associées à l'utilisation des filtres en tissu sont présentées dans le document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour les systèmes de gestion/traitement des eaux usées et gaz résiduels ordinaires dans le secteur chimique [21, Bureau PRIP Européen, 2003].

## **Force motrice pour la mise en œuvre**

- règlements locaux.

## **Usines modèles**

- Rhodia Silicones à Roussillon, France.

## **Littérature de référence**

[21, Bureau PRIP Européen, 2003].

#### **6.3.4.4 Optimisation de la chimie pour la synthèse directe**

##### **Description**

Le système de catalyseur, la conception du réacteur et les paramètres physiques pour la synthèse directe sont optimisés afin de réduire au minimum la formation d'hydrocarbures légers qui sont dirigés vers l'incinération. Les informations sur ces optimisations sont spécifiques au producteur et sont dès lors confidentielles.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la quantité de déchets envoyés vers l'incinération
- réduction d'émissions fugitives de COV.

##### **Données de fonctionnement**

Les chimies utilisées dans la synthèse directe sont des informations confidentielles et les données de fonctionnement ne peuvent donc pas être fournies.

#### **6.3.4.5 Récupération du chlorure de méthyle par condensation avec des échangeurs thermique à eau**

##### **Description**

Dans une usine, le gaz de dégagement obtenu après distillation et contenant du MeCl, du N<sub>2</sub> et des chlorosilanes est condensé avant l'incinération, tout d'abord sur un condensateur à eau puis sur un condensateur à ammoniac.

Dans une autre usine, des condensateurs à eau optimisent la récupération de chlorure de méthyle en vue d'une réutilisation. Le chlorure de méthyle et les gaz inertes résiduels et non condensés (principalement de l'azote) sont amenés vers l'unité d'incinération. Cette technique de condensation est utilisée comme un exemple industriel dans un guide des bonnes pratiques publié par Envirowise au Royaume-Uni.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des émissions de chlorure de méthyle dans l'air
- réduction de la consommation de chlorure de méthyle brut grâce à la récupération et au recyclage dans le procédé.

##### **Effets croisés**

- aucun connu.

##### **Données de fonctionnement**

Le chlorure de méthyle est comprimé à environ 6 bars pour permettre la condensation à l'eau. Les informations de fonctionnement sont confidentielles.

### **Force motrice pour la mise en œuvre**

Conformité à la réglementation locale, données économiques et statuts du programme « Responsible Care initiative » de l'industrie chimique.

### **Usines modèles**

- Dow Corning, Royaume-Uni
- GE Bayer Silicones, Allemagne
- Wacker-Chemie GmbH, Allemagne.

### **Littérature de référence**

www.envirowise.gov.uk; GG100 Solvent Capture and Recovery in Practice: Industry Examples (Capture des solvants et récupération en pratique: Exemples de l'industrie).

### **6.3.4.6 Récupération du chlorure de méthyle par condensation en utilisant des liquides cryogéniques**

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des émissions de chlorure de méthyle dans l'air
- réduction de la consommation de chlorure de méthyle brut grâce à la récupération et au recyclage dans le procédé.

#### **Effets croisés**

- aucun connu.

### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- Conformité aux règlements et données économiques.

### **Usines modèles**

- Dow Corning, Royaume-Uni
- GE Bayer Silicones, Allemagne
- Rhodia, France
- Wacker-Chemie GmbH, Allemagne.

### **Littérature de référence**

Aucune connue.

### **6.3.4.7 Condensation des méthylchlorosilanes avec des condensateurs à air**

#### **Description**

Les méthylchlorosilanes sont condensés avec des condensateurs à air.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la consommation d'eau de refroidissement
- réduction du risque que de l'eau n'entre en contact des méthylchlorosilanes.

#### **Effets croisés**

- aucun connu.

#### **Applicabilité**

- généralement applicable.

#### **Usines modèles**

- GE Bayer Silicones, Allemagne
- Wacker-Chemie GmbH, Allemagne.

#### **Littérature de référence**

- aucune connue.

### **6.3.4.8 Oxydation thermique des gaz de dégagement contenant des hydrocarbures légers et des composés organiques chlorés**

#### **Description**

Les gaz de dégagement contenant des hydrocarbures légers et des composés chlorés issus de la production de silicones sont traités dans un système d'oxydation thermique.

Le système d'oxydation thermique doit être autorisé à brûler les composés chlorés. Les niveaux d'émission de COV, de chlorure de méthyle et de chlorosilane dans l'air sont directement associés à la fiabilité du système d'oxydation thermique. Pour réduire les émissions de chlorure, un laveur est nécessaire après l'oxydation thermique.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des émissions de COV (hydrocarbures légers)
- réduction des émissions de chlorure de méthyle
- réduction des émissions de chlorosilane.

#### **Effets croisés**

L'oxydation thermique des substances chlorées nécessite l'utilisation de carburants (par exemple du gaz naturel), à moins que les substances chlorées ne soient incinérées avec d'autres déchets de pouvoir calorifique approprié.

#### **Données de fonctionnement**

Les données pour les émissions de substances individuelles (c.-à-d. polluants), en particulier l'HCl, n'ont pas pu être dérivées car trois des quatre installations partagent l'équipement de réduction au point de rejet avec d'autres procédés et d'autres courants de déchets qui n'appartiennent pas au secteur SIC.

Pour éviter la formation de polychlorodibenzo-p-dioxines et de dibenzofuranes (PCDD/F) lors de l'incinération de composés chlorés avec une teneur de plus de 1 % de substances organiques halogénées, les conditions de fonctionnement spéciales suivantes sont considérées comme appropriées. Ces conditions sont indiquées dans plusieurs règlements UE sur l'incinération, par exemple la directive 2000/76/EC sur l'incinération des déchets :

- température > 1100 °C (850°C lors de l'incinération des déchets avec moins de 1 % de substances organiques halogénées)
- temps de résidence > 2 s
- teneur en oxygène > 3 %.

De plus, les conditions qui favorisent la formation de dioxines/furanes immédiatement après la combustion doivent être évitées. Ceci est réalisé par un 'refroidissement rapide' des gaz de post-combustion, depuis des températures très élevées jusqu'à la fenêtre de température de reformation de dioxines/furanes.

Ces mesures sont conçues pour maintenir les émissions de PCDD/F en dessous de 0,1 ng TEQ/Nm<sup>3</sup>.

Les gaz résiduaux sont oxydés thermiquement avec ou sans courants supplémentaires liquides ou solides qui ne feront pas forcément partie de la production de PDMS. Ces différentes compositions de flux d'alimentation et technologies utilisées conduisent à différents paramètres d'évacuation d'air et aux concentrations de rejet.

Un producteur de PDMS fait généralement fonctionner son système d'oxydation thermique à 1150 °C. Les gaz résiduaux fournissent généralement assez d'énergie pour obtenir cette température de fonctionnement, une petite quantité de voire aucun carburant n'étant nécessaire. Un fonctionnement à des températures plus basses nécessiterait un apport d'énergie supplémentaire sous la forme d'un refroidissement. D'autres producteurs fonctionnent à des températures plus basses, par exemple 850 °C, en raison de la coïncinération de déchets (solides et/ou liquides). Un fonctionnement à des températures plus élevées nécessiterait un apport supplémentaire d'énergie thermique.

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- réglementation locale.

### **Usines modèles**

- Wacker-Chemie GmbH, Allemagne
- GE Bayer Silicones, Allemagne
- Dow Corning, Royaume-Uni
- Rhodia, France.

### **Littérature de référence**

WI BREF [34, Bureau PRIP Européen, 2004].

### **6.3.4.9 Traitement des eaux usées issues de la production de PDMS**

#### **Description**

Certains métaux sont utilisés comme catalyseurs dans l'étape de synthèse directe (les systèmes de catalyseur sont confidentiels). Des traces de ces métaux sont transférées dans les effluents d'eau provenant de l'étape de distillation suivante.

Les eaux usées issues de la production de PDMS sont traitées en deux étapes: elles sont prétraitées par précipitation/floculation suivie d'une sédimentation pour retirer les métaux lourds. Après ce prétraitement, les eaux usées sont purifiées dans une étape biologique (sur site ou à l'extérieur dans une station municipale d'épuration des eaux usées).

Dans l'étape de prétraitement, les ions de métaux lourds solubles présents dans les eaux usées issues de la production de PDMS (par exemple Zn, Cu, Al) sont convertis en complexes métalliques insolubles par précipitation, via l'addition par exemple d'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Le pH de la solution doit être amené à un niveau approprié qui permet aux ions de métaux lourds solubles présents dans les eaux usées de précipiter hors de la solution. Le pH doit être entre 8 et 10. Il doit être noté que Zn et Al sont des substances amphotères, et le pH doit donc être maintenu dans une fourchette déterminée pour les précipiter. Des agents de floculation sont utilisés pour favoriser le procédé de précipitation.

Le mélange liquide/solide passe à travers un clarificateur qui permet aux solides de se décanter par gravité (sédimentation) avant l'élimination à la base du clarificateur. Les solides retirés (composés de calcium et de sels métalliques) sont alors déshydratés en utilisant un filtre avant d'être envoyés pour un rejet en décharge ou une incinération. Certains résidus solides peuvent s'accumuler dans le réservoir d'alimentation pour le traitement des eaux dans le temps (années). Ces résidus sont périodiquement retirés (~ tous les quatre ans, en profitant de l'inspection d'entretien du réservoir) et envoyés en décharge ou en incinération. Les boues sédimentées sont un mélange de résidus organiques et de composés métalliques qui, après déshydratation, sont dirigés vers un incinérateur ou vers une décharge pour déchets dangereux.

A moins que les effluents contenant des substances organiques ne soient séparés avant d'être traités avec de la chaux, ce qui rendrait un traitement biologique supplémentaire inutile, l'effluent clarifié subit un procédé de traitement biologique où des micro-organismes (ou une biomasse) sont mélangés avec l'effluent dans un bioréacteur pour consommer les matériaux organiques présents. Pendant que la biomasse digère les matériaux organiques dans l'effluent, du dioxyde de carbone est produit et est absorbé dans l'eau sous forme d'acide carbonique ce qui abaisse le pH du courant effluent final. De l'air ou de l'oxygène est introduite dans le bioréacteur pour garder la biomasse active. L'effluent déborde depuis le bioréacteur dans un clarificateur où la biomasse se décante et est renvoyée vers le bioréacteur. L'eau clarifiée passe sur un filtre pour retirer les solides résiduels, ceci étant l'étape finale de traitement final. Les boues sont incinérées, envoyées vers une décharge ou dirigées vers des usines de récupération de métaux.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la teneur en COT dans les eaux rejetées
- réduction de la teneur en métaux lourds dans les eaux rejetées.

#### **Effets croisés**

- consommation de produits chimiques pour la précipitation/floculation (par exemple hydroxyde de calcium)
- consommation d'énergie
- l'étape de précipitation/floculation produit des boues qui doivent être éliminées.

### **Applicabilité**

- généralement applicable. L'hydroxyde de sodium peut être utilisé en tant qu'agent de précipitation, mais n'est probablement pas rentable.

### **Usines modèles**

- GE Bayer Silicones, Allemagne
- Dow Corning, Royaume-Uni
- Wacker-Chemie GmbH, Allemagne
- Rhodia, France.

## **6.3.4.10 Réduction au minimum de la quantité d'eau utilisée dans le procédé de production**

### **Description**

Les volumes d'eau de refroidissement et issues du procédé sont mesurées pour le procédé de fabrication dans son ensemble, jusqu'aux produits finis. L'utilisation d'eau est optimisée. Quand cela est possible et justifié sur le plan économique, des échangeurs thermiques sont construits en tant que condensateurs à air.

### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la teneur en COT et en Cl dans les eaux rejetées
- réduction du volume d'eaux usées.

### **Effets croisés**

- aucune connue.

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- réduction des coûts.

### **Usines modèles**

- GE Bayer Silicones, Allemagne.

### **Littérature de référence**

- aucune connue.

### **6.3.4.11 Réutilisation dans l'étape d'hydrolyse de l'eau formée dans l'étape de synthèse du chlorure de méthyle**

#### **Description**

L'eau formée dans l'étape de synthèse du chlorure de méthyle peut être réutilisée dans l'étape d'hydrolyse.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la quantité d'eaux usées générées dans la production
- réduction de la consommation d'eau douce dans l'étape d'hydrolyse.

#### **Effets croisés**

- aucun connu.

#### **Applicabilité**

Des traces de méthanol étant présentes dans l'eau formée lors de l'étape de synthèse du chlorure de méthyle, cela peut entraîner un blocage des siloxanes PDMS linéaires par des terminaisons méthoxy, dès lors la réutilisation de l'eau dans l'étape d'hydrolyse est uniquement applicable si l'effet indiqué sur les produits finaux est toléré par les clients.

#### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- Données économiques.

#### **Usines modèles**

- GE Bayer Silicones, Allemagne
- Wacker-Chemie GmbH, Allemagne.

#### **Littérature de référence**

- aucune connue.

#### **6.3.4.12 Récupération de l'HCl issu de l'hydrolyse du diméthyldichlorosilane**

##### **Description**

HCl est récupéré de l'hydrolyse du diméthyldichlorosilane et utilisé dans la synthèse du chlorure de méthyle.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la consommation d'HCl dans la synthèse du chlorure de méthyle.

##### **Applicabilité**

La récupération de l'HCl n'est pas intéressante d'un point de vue économique pour de petits volumes de production. Dans ces situations, le chlorure d'hydrogène, est neutralisé et rejeté dans le réseau d'égouts.

##### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- aspects économiques.

##### **Usines modèles**

- Wacker-Chemie Gmbh, Allemagne
- Dow Corning, Royaume-Uni
- GE Bayer Silicones, Allemagne.

##### **Littérature de référence**

- aucune connue.

#### **6.3.4.13 Sélection de la taille des particules du silicium élémentaire**

##### **Description**

La taille des particules du silicium élémentaire est  $< 1$  mm afin d'obtenir une efficacité maximale (c.-à-d. un rendement de réaction optimal) de la réaction chimique dans la synthèse directe. Les données sur la taille exacte des particules utilisées sont considérées comme confidentielles.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- efficacité élevée avec une faible perte de silicium élémentaire en tant que déchet.

##### **Effets croisés**

- aucun connu.

##### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- augmentation du rendement du procédé.

### **Usines modèles**

- Wacker-Chemie GmbH, Allemagne.

### **Littérature de référence**

- aucune connue.

### **6.3.4.14 Utilisation d'un stockage couvert du silicium élémentaire**

#### **Description**

Le stockage du silicium élémentaire avant le broyage est effectué dans une zone couverte.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des émissions diffuses de silicium élémentaire dans l'air.

#### **Effets croisés**

- aucun connu.

#### **Applicabilité**

- généralement applicable.

#### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- réglementation locale.

### **Usines modèles**

- Dow Corning, Royaume-Uni
- Wacker-Chemie GmbH, Allemagne.

### **Littérature de référence**

- aucune connue.

#### **6.3.4.15 Réduction au minimum de l'énergie de la source d'inflammation issue du broyage du silicium élémentaire**

##### **Description**

L'installation d'un système de tri magnétique permet de capturer les pièces métalliques en amont du broyeur.

L'installation de lames antistatiques sur l'élévateur à godets limite l'accumulation d'électricité statique.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des risques d'incendies avec l'incidence sur l'environnement qui s'en suit.

##### **Effets croisés**

- aucun connu.

##### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- sécurité contre l'incendie.

##### **Usines modèles**

- Rhodia, France.

##### **Littérature de référence**

- aucune connue.

#### **6.3.4.16 Réduction au minimum des sources d'explosion issues du broyage et du transport du silicium élémentaire**

##### **Description**

La concentration d'oxygène et/ou de poussière de silicium élémentaire dans l'atmosphère de l'équipement (par exemple le broyeur, le transporteur) sont maintenues en permanence à un niveau sûr inférieur à la LIE. Un niveau d'oxygène sans risque pour le silicium élémentaire est d'environ 5 %, en fonction de la taille des particules de silicium. La teneur en oxygène est surveillée en permanence et les alarmes sont dirigées vers la salle de contrôle. Le broyeur est éteint automatiquement si la teneur en oxygène est élevée.

Le transport pneumatique du silicium élémentaire broyé est effectué dans une atmosphère de gaz inerte (par exemple de l'azote).

L'unité de broyage est maintenue à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, afin d'empêcher une entrée d'air. L'usine de broyage peut également fonctionner à une pression inférieure à la pression atmosphérique afin d'éviter que des émissions diffuses potentielles de poussière de silicium élémentaire ne se produisent.

Un arrêt de l’approvisionnement en azote dans l’unité de broyage déclencherait l’arrêt de cette unité.

### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des risques d’explosion avec l’incidence sur l’environnement qui s’en suit.

### **Effets croisés**

- aucun connu.

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- explosion sécurité.

### **Usines modèles**

- Rhodia, France.

### **Littérature de référence**

Directive 94/9/EC du 23 mars 1994 sur l’approximation des lois des Etats Membres concernant les équipements et les systèmes de protection destinés à être utilisés dans des atmosphères potentiellement explosives (également appelée directive ATEX).

Directive 1999/92/EC du 16 décembre 1999 sur les exigences minimales pour améliorer la sécurité et la protection de la santé des travailleurs soumis à des risques potentiels d’atmosphères explosives.

### **6.3.4.17 Refroidissement des colonnes de distillation avec de l'air**

#### **Description**

Les organochlorosilanes sont très sensibles à l'hydrolyse, c'est-à-dire qu'ils réagissent très rapidement avec l'eau pour former de l'acide chlorhydrique. Pour des raisons de sécurité en cas de fuites, les colonnes de distillation ne sont généralement pas refroidies avec de l'eau mais avec de l'air [7, Dr. Held, 2003].

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des risques d'accidents avec l'incidence sur l'environnement qui s'en suit.

#### **Effets croisés**

- aucun connu.

#### **Applicabilité**

- généralement applicable.

#### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- sécurité.

### **6.3.4.18 Source d'énergie de secours pour le traitement des eaux usées**

#### **Description**

Une source d'énergie de secours automatique pour le traitement des eaux usées peut être installée.

Il est également possible de disposer d'un confinement pour le stockage des eaux non traitées en cas de coupure de courant.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- limitations des risques des déversements accidentels.

#### **Effets croisés**

- aucun connu.

#### **Littérature de référence**

Rapport de la « *US Environmental Protection Agency (EPA)* » (agence de protection environnementale des Etats-Unis d'Amérique).

### 6.3.5 Meilleures techniques disponibles

En prenant note de l'introduction sur les MTD du chapitre 5 et en se souvenant que la MTD générique pour le secteur SIC est également définie dans le chapitre 5, cette section présente les conclusions MTD spécifiques qui sont généralement applicables à la production de silicones. Dès lors, la MTD pour la production de pigments inorganiques spécialisés est la combinaison d'éléments génériques présentés dans le chapitre 5 et d'éléments spécifiques indiqués dans cette section.

#### Sélection, stockage, manipulation et préparation des matières premières

La MTD :

6.3.1 réduira au minimum les émissions de poussière diffuses issues du stockage et de la manipulation de matière première à base de silicium élémentaire en appliquant une combinaison des techniques suivantes (voir section 6.3.4.1):

- a. stockage du silicium élémentaire dans des silos
- b. stockage du silicium élémentaire dans des zones couvertes protégées de la pluie et du vent
- c. utilisation d'un équipement conçu avec capot et canalisation pour capturer les émissions de poussière diffuses pendant le chargement du silicium élémentaire dans l'aire de stockage
- d. maintien de l'atmosphère du broyeur à une pression légèrement plus basse que la pression atmosphérique.

Pour obtenir une efficacité maximale (c.-à-d. rendement de la réaction) de la réaction chimique dans la synthèse directe, la MTD :

6.3.2 utilisera des matières premières à base de silicium élémentaire avec une taille des particules < 1 mm (voir section 6.3.4.13).

La MTD :

6.3.3 réduira les émissions de poussière issues du broyage, du stockage et de la manipulation de silicium élémentaire, et permettra d'obtenir des niveaux d'émission de 5 – 20 mg/Nm<sup>3</sup> (moyenne annuelle) en utilisant des filtres en tissu et en recyclant la poussière séparée dans la production (voir section 6.3.4.3).

La MTD :

6.3.4 réduira au minimum la quantité de matière première à base de chlorure de méthyle utilisée en récupérant le chlorure de méthyle contenu dans les gaz de dégagement issus de l'étape de distillation (voir sections 6.3.4.5 et 6.3.4.6).

Pour des volumes de production importants, la MTD :

6.3.5 réduira au minimum la quantité de matière première à base d'HCl utilisée dans la synthèse de chlorure de méthyle en récupérant l'HCl issu de l'étape d'hydrolyse (voir section 6.3.4.12).

#### Chimie de la synthèse directe

La MTD :

6.3.6 réduira au minimum la quantité de déchets générés dans le procédé de production en optimisant la chimie de la synthèse directe. Ceci inclut les éléments suivants (voir section 6.3.4.4):

- a. optimisation du système de catalyseur
- b. optimisation de la conception du réacteur
- c. optimisation des paramètres physiques.

La MTD :

6.3.7 optimisera l'utilisation des sous-produits générés dans la production de silicones (voir section 6.3.3.4). Le tableau 6.18 indique les possibles utilisations de sous-produits.

### Prévention des accidents

Si un élévateur à godets est utilisé pour charger le broyeur, la MTD :

6.3.8 réduira au minimum l'énergie des sources d'inflammation issues du broyage du silicium élémentaire (voir section 6.3.4.15), par exemple en disposant de lames antistatiques installées sur l'élévateur afin de limiter l'accumulation d'électricité statique.

Afin de réduire au minimum les risques d'accident et l'incidence sur l'environnement qui s'en suit, la MTD :

6.3.9 réduira au minimum les sources d'explosion issues du broyage et du transport du silicium élémentaire en maintenant la teneur en oxygène et/ou en poussière de silicium élémentaire dans l'atmosphère de l'équipement à un niveau sûr inférieur à la LIE, par exemple en appliquant une combinaison des mesures ci-dessous (voir section 6.3.4.16). Un niveau d'oxygène sans risque pour le silicium élémentaire est d'environ 5 %, en fonction de la taille des particules de silicium :

- a. utilisation d'une injection d'azote gazeux ou d'une extraction continue de la poussière
- b. surveillance continue de la teneur en oxygène dans l'atmosphère du broyeur, les alarmes sont dirigées vers la salle de contrôle
- c. mise en œuvre d'un transport pneumatique du silicium élémentaire broyé sous une atmosphère de gaz inerte
- d. déclenchement du broyeur en cas d'arrêt de l'approvisionnement en gaz inerte.

Afin de réduire les risques d'accident et l'incidence sur l'environnement qui s'en suit, la MTD :

6.3.10 refroidira les colonnes de distillation avec de l'air (voir section 6.3.4.17).

### Energie

La MTD:

6.3.11 réduira la consommation d'énergie en recyclant l'énergie produite dans la synthèse directe, par exemple pour l'étape de distillation (voir section 6.3.3.1.2).

### Traitements des gaz résiduaires

La MTD:

6.3.12 réduira au minimum les émissions de COV (hydrocarbures légers) et de composés chlorés dans l'air par oxydation thermique des gaz de dégagement issus des étapes de synthèse directe et de distillation du chlorure de méthyle. Ceci doit être suivi d'un lavage (voir section 6.3.4.8).

Généralement, la MTD est d'utiliser les conditions de fonctionnement (c.-à-d. températures, temps de résidence et turbulence) spécifiées dans l'article 6 de la directive 2000/76/EC. L'utilisation de conditions de fonctionnement supérieures à celles requises pour une destruction efficace des COV (hydrocarbures légers) et des composés chlorés doit généralement être évitée. L'utilisation d'autres conditions de fonctionnement doit également être MTD – si elles fournissent un niveau similaire ou meilleur de performances environnementales globales, par exemple, quand il a été démontré que l'utilisation de températures de fonctionnement inférieures à 1100 °C (comme spécifié pour certains déchets dangereux dans 2000/76/EC) fournissait des performances environnementales globales similaires ou meilleures, l'utilisation de ces températures plus basses est considéré comme étant MTD.

## Traitement/gestion des eaux usées

La MTD :

6.3.13 réduira au minimum la consommation d'eau en appliquant toutes les mesures suivantes (voir sections 6.3.4.10 et 6.3.4.11):

- a. mesure des volumes d'eau de traitement et de refroidissement pour le procédé de fabrication dans son ensemble jusqu'aux produits finis
- b. optimisation de l'utilisation de l'eau
- c. utilisation de condensateurs à air à la place des condensateurs à eau, quand cela est justifié d'un point un vue technique et économique
- d. réutilisation dans l'étape d'hydrolyse de l'eau produite dans l'étape de synthèse du chlorure de méthyle, à condition que changements résultants dans la qualité du produit soient tolérés.

Pour le traitement des eaux usées, la MTD :

6.3.14 réduira au minimum l'émission de Cu et Zn dans l'eau en prétraitant les effluents d'eau issus de la production de PDMS par précipitation/floculation dans des conditions basiques suivie d'une sédimentation et d'une filtration (voir section 6.3.4.9). Ceci comprend :

- a. déshydratation des boues avant élimination et
- b. récupération des résidus métalliques solides dans des usines de récupération de métaux ou
- c. élimination des boues par incinération ou rejet en décharge

La MTD:

6.3.15 réduira la teneur en DBO/DCO de l'effluent d'eau sortant du prétraitement en appliquant une étape biologique (voir section 6.3.4.9).

La MTD:

6.3.16 réduira au minimum les risques de déversements accidentels en cas de coupure de courant, en appliquant l'une des techniques suivantes (voir section 6.3.4.18):

- a. fourniture d'une source d'énergie de secours automatique pour le traitement des eaux usées
- b. fourniture d'un confinement de volume de stockage adéquat pour les eaux usées non traitées.

## 6.4 Substances chimiques inorganiques spécialisées (SIC) explosives

[15, Castresana, 2004] [1, Ullmann, 2001]

Les substances explosives considérées dans cette section se limitent à celles qui sont produites par traitement chimique et qui satisfont à la définition des produits chimiques inorganiques spécialisés donnée dans la section « Portée » de ce document. Les substances inorganiques explosives produites par des procédés non chimiques (c.-à-d. procédés physiques comme le mélange de matériaux) ne sont pas abordées dans ce document.

Les substances inorganiques explosives sont classées en tant qu'« explosifs primaires » [1, Ullmann, 2001] et leur fonction principale est de produire une onde de choc quand l'explosif est stimulé électriquement, optiquement ou par percussion, initiant ainsi un « explosif secondaire ». Les explosifs primaires sont extrêmement sensibles (par exemple aux chocs, aux frictions, à la chaleur, à l'électricité, aux rayonnements), surtout dans leurs formes à pureté élevée, et peuvent initier leur décomposition avec une très petite quantité d'énergie extérieure, ce qui rend leur transport très difficile. C'est la raison pour laquelle les produits pour l'utilisateur final contenant ces substances (par exemple les détonateurs) sont donc produits sur les mêmes emplacements dans lesquels ces substances sont fabriquées.

Les substances organiques explosives sont classées en tant qu'« explosifs secondaires » et représentent les ingrédients actifs utilisés dans les produits énergétiques comme les dynamites et les poudres colloïdales. La production de substances organiques explosives est abordée dans le document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour la fabrication de produits de chimie organique fine [18, Bureau PRIP Européen, 2004].

Les substances chimiques inorganiques spécialisées (SIC) explosives importantes d'un point de vue industriel et économique en Europe sont l'azide de plomb, le trinitroresorcinate de plomb (également appelé styphnate de plomb), et le picrate de plomb. Le trinitroresorcinate de plomb semble être plus utilisé que l'azide de plomb, principalement pour l'initiation de dispositifs de sécurité pyrotechniques et pour les bouchons de cartouche pour les munitions de chasse (probablement plus de 100 tonnes/an en Europe).

Le schéma 6.21 fournit la structure chimique de ces explosifs. Il doit être noté que certains explosifs SIC ne sont pas strictement des composés inorganiques et peuvent contenir des parties organiques. Ils sont néanmoins considérés comme des substances SIC dans le cadre de ce document car ils sont produits en utilisant des méthodes de chimie inorganique.

Lead trinitroresorcinate also called lead styphnate	Trinitroresorcinate de plomb également appelé styphnate de plomb
Picrate de plomb	Picrate de plomb
Lead azide	Azide de plomb

**Schéma 6.21: Structure chimique de quelques explosifs primaires**

### 6.4.1 Généralités

Les **azides de plomb** sont des solides cristallins blancs ou jaunes, légèrement solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, et très solubles dans une solution diluée d'acide nitrique ou d'acide acétique dans laquelle une petite quantité de nitrate de sodium a été dissout.

Les **trinitroresorcinate de plomb** sont des solides cristallins de jaune à marron foncé, solubles dans l'eau chaude et dans l'acide nitrique. Ils ont seulement une solubilité faible dans l'éthanol et l'acétone, et sont insolubles dans l'éther, le benzène, le toluène, et l'acide chlorhydrique.

Les **picrates de plomb** sont des solides cristallins en forme d'aiguille de jaune à marron foncé, insolubles dans l'eau, et solubles dans l'acide nitrique et dans l'acide chlorhydrique.

#### 6.4.1.1 Utilisations

Les substances chimiques inorganiques spécialisées (SIC) explosives sont des ingrédients actifs très utilisés dans l'initiation d'autres produits explosifs comme les dynamites et les poudres colloïdales. Parmi d'autres utilisations on trouve les initiateurs dans les munitions, les détonateurs, les propulseurs (pour propulser les roquettes et les missiles) et les engins pyrotechniques. Les explosifs SIC sont également utilisés dans les dispositifs de gonflage des airbags et les prétendeurs de ceinture de sécurité.

Le tableau 6.19 présente les principales applications d'explosifs SIC.

<b>Explosif SIC</b>	<b>Applications principales</b>
Azide de plomb	Initiation d'explosifs secondaires pour des utilisations civiles ou militaires
Trinitroresorcinate de plomb	Initiation de produits de déflagration comme les poudres, les propulseurs, les feux d'artifice, les engins pyrotechniques et dans les dispositifs de gonflage des airbags et les prétendeurs de ceinture de sécurité
Picrate de plomb	Initiation de produits de déflagration comme les poudres, les propulseurs, les feux d'artifice, les engins pyrotechniques et dans les dispositifs de gonflage des airbags et les prétendeurs de ceinture de sécurité

**Tableau 6.19: Principales applications d'explosifs SIC**

#### 6.4.1.2 Toxicité

L'acide de plomb, le trinitroresorcinate de plomb et le picrate de plomb ont été classés comme 'substances dangereuses' dans le cadre de la directive du Conseil 67/548/EEC sur la classification, l'emballage, et l'étiquetage des substances dangereuses. Il doit être noté que certains nouveaux produits, qui sont moins toxiques que les composés de plomb, sont à l'étude dans plusieurs pays pour être utilisés comme explosifs primaires.

### 6.4.1.3 Capacité de production

La capacité de production publiée d'azide de plomb, de trinitroresorcinate de plomb et de picrate de plomb en Europe est indiquée dans le tableau 6.20.

<b>Emplacement (ville, pays)</b>	<b>Capacité de production en 2004</b>
Troisdorf, Allemagne	Azide de plomb Trinitroresorcinate de plomb
Rivalta, Italie	~20 tonnes de trinitroresorcinate de plomb
Galdácano, Espagne	<15 tonnes d'azide de plomb <10 tonnes de trinitroresorcinate de plomb
Vsetin, République Tchèque	<5 tonnes d'azide de plomb <5 tonnes de trinitroresorcinate de plomb <300 kg picrate de plomb
Clérieux, France	~25 tonnes de trinitroresorcinate de plomb
Héry, France	<5 tonnes d'azide de plomb <5 tonnes de trinitroresorcinate de plomb
Survilliers, France	<5 tonnes de trinitroresorcinate
Tarbes, France	~1 tonnes d'azide de plomb ~1 tonnes de trinitroresorcinate de plomb
La Ferté-Saint-Aubain, France	<1 tonnes d'azide de plomb <1 tonnes de trinitroresorcinate de plomb

**Tableau 6.20: Capacité de production d'azide de plomb, de trinitroresorcinate de plomb et de picrate de plomb en Europe**

Il doit être noté que d'autres producteurs européens existent en Italie, en Allemagne, au Portugal et probablement en Suède, en Autriche et en Pologne [40, ZANTE, 2004].

Moins de 25 tonnes d'explosifs SIC (azide de plomb et trinitroresorcinate de plomb) sont produites en Espagne et au Portugal chaque année, alors que la production totale est de 95 000 tonnes d'explosifs (explosifs 'primaires' et 'secondaires') dans ces deux pays, dont la majorité est de nature organique.

En France, les capacités totales de production sont bien supérieures à la production réelle (production de 50 à 100 kg/jour dans chaque installation).

Les substances explosives SIC étant extrêmement sensibles (c.-à-d. facilement enflammées ou détonées) et donc dangereuses à transporter, les articles à base de substances explosives SIC (par exemple les détonateurs, les amorces, les systèmes d'initiation pour engins pyrotechniques et propulseurs), qui sont conçus pour ne comporter aucun risque pendant le stockage, le transport et l'utilisation, sont fabriqués sur le même site que les substances explosives SIC.

#### **6.4.1.4 Caractéristiques de l'industrie européenne des explosifs SIC**

En Europe, de grosses entreprises (plus de 250 employés) et de moyennes entreprises (entre 50 et 249 employés) fabriquent des explosifs SIC. La main d'œuvre utilisée pour faire fonctionner les installations de production d'explosifs SIC au sein de ces entreprises est généralement inférieure à 20 personnes. La production est réalisée en discontinu sur les sites où les bâtiments de production et de stockage sont séparés, par mesure de sécurité. En Espagne, la production est effectuée dans des installations qui font partie d'un complexe de fabrication d'explosifs plus grand, dans lequel des explosifs secondaires sont produits. En France, la production est réalisée dans des usines qui se consacrent uniquement à la production de dispositifs d'initiation.

#### **6.4.1.5 Données économiques**

Les données économiques et les prix des produits dans l'industrie des explosifs ne sont généralement pas disponibles pour le public.

Pour les explosifs SIC qui sont utilisés en tant que charges d'initiation pour les substances organiques explosives et les agents de sautage, les chiffres de la production suivent ceux des explosifs secondaires. Dès lors, les chiffres de la production des explosifs secondaires étant restés presque constants, ou ayant légèrement baissé au cours des dernières années, les chiffres de la production de substances SIC utilisées en tant que systèmes d'initiation sont restés constants. Les deux principales applications pour les explosifs étant les travaux publics et l'industrie minière, il est important de noter, au moment de la rédaction de ce document, que l'industrie minière en Europe est sur le déclin et que les travaux publics (principalement la construction de routes et de tunnels) sont donc le seul marché pour lequel il existe un taux de croissance significatif dans certains Etats Membres.

Pour les explosifs SIC qui sont utilisés dans l'industrie automobile (principalement le trinitroresorcinate de plomb), la production a augmenté de manière considérable au cours des dix dernières années. Cependant, la directive 2000/53/EC sur les véhicules en fin de vie interdit l'utilisation de composés de plomb après le 1 juillet 2007, dès lors la production devrait connaître un déclin important après cette date.

Les explosifs SIC (trinitroresorcinate de plomb) sont communément utilisés comme le composant principal des bouchons de cartouche pour les munitions de chasse et sportives. Le marché est en léger déclin, et de nouveaux produits dans plomb (par exemple le 2-diazo-4,6-dinitrophénol, le nitro-5-tetrazole mercurique) commencent à être étudiés mais ne sont pas encore disponibles dans le commerce.

Les clients finaux n'achètent pas les explosifs SIC directement, mais de manière indirecte dans les produits ou dispositifs qui les contiennent (c.-à-d. bouchons de cartouche ou cartouches-amorces, amorces, détonateurs, dispositifs pyrotechniques, etc.) et les achètent parfois en tant que produits séparés. Dans d'autres cas, les explosifs SIC sont achetés alors qu'ils font partie d'une fourniture ou d'un service plus complet, il est donc très difficile de fournir des caractéristiques générales sur la concurrence ou la structure du marché des explosifs SIC.

## 6.4.2 Procédés et techniques appliqués

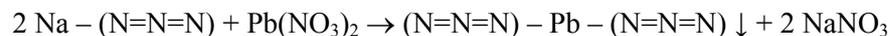
Les opérations suivantes sont effectuées dans la production d'explosifs SIC:

- dissolution de matières premières
- réaction
- purification
- séchage (pas systématiquement, voir section 6.4.2.6).

Les sols des bâtiments dans lesquels ces opérations sont effectuées sont étanches aux liquides, afin de contenir les déversements et pour éviter la pollution du sol par des composés de plomb.

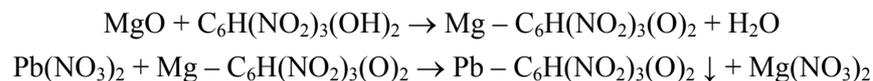
### 6.4.2.1 Chimie du procédé

L'**azide de plomb** est produite par la réaction du nitrate de plomb (solide) et de l'azide de sodium (solide) dans des proportions stœchiométriques, dont l'équation est la suivante :

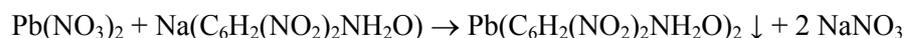


L'**azide de sodium** est produite industriellement par la réaction de sodium liquide avec de l'ammoniac liquide, suivie de l'addition d'oxyde nitreux pour former de l'azide de sodium et de l'hydroxyde de sodium. L'azide de sodium utilisée dans les installations européennes de fabrication d'explosifs SIC est importée depuis des pays en dehors d'Europe.

Le trinitroresorcinate de plomb est produit par la réaction du nitrate de plomb (solide), de l'oxyde de magnésium (solide) et du trinitroresorcine (solide) dont les équations sont les suivantes:



Le picrate de plomb est produit par la réaction du nitrate de plomb –  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , le picrate de sodium et l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) dont l'équation est la suivante:



### 6.4.2.2 Stockage et manipulation des matières premières et des produits chimiques auxiliaires

Les matières premières sont stockées dans des zones couvertes (à l'intérieur des bâtiments), dans des cylindres ou dans des sacs pour matériaux en vrac. Dans certaines usines, les différentes matières premières sont stockées dans des salles spéciales où la température ambiante est constamment maintenue à 20 °C. Les zones de stockage ne possèdent pas de points de drainage sur le sol. Seules certaines matières premières (par exemple l'acide sulfurique, l'acide nitrique) sont stockées dans des réservoirs de stockage aériens équipés d'un confinement secondaire.

### **6.4.2.3 Dissolution des matières premières**

Les matières premières solides sont généralement dissoutes dans l'eau afin de préparer des solutions aqueuses contenant des composants anioniques et cationiques du produit explosif SIC.

La proportion d'eau utilisée pour préparer les solutions est considérée comme une information confidentielle par les producteurs d'explosifs SIC.

L'ajustement du pH de la solution est très important pour la qualité du produit.

### **6.4.2.4 Réaction**

Les solutions de matériaux sont dirigées vers le réacteur (réservoir sous agitation de capacité < 100 litres) à l'aide de tuyaux et de soupapes dans lesquels elles sont agitées et chauffées à environ 50 °C. De la dextrine est ajoutée pour obtenir la forme et la taille de produit appropriées (la dextrine est un produit naturel qui agit en que modificateur cristallin, il est utilisé dans la production d'azide de plomb mais pas dans celle d'autres explosifs SIC).

La réaction (c.-à-d. précipitation) est effectuée en ajoutant deux ou plusieurs solutions aqueuses dans la cuve. La température et le pH ont tous les deux une influence significative sur la qualité des explosifs produits (par exemple sur la taille des particules et la forme). La formation des cristaux en forme d'aiguilles qui sont extrêmement sensibles aux chocs doit être évitée, particulièrement dans la production d'azide de plomb. La réaction se produit à pression atmosphérique et mène à la formation de sels de plomb qui précipitent.

Le temps de résidence dans le réacteur est d'environ une heure. La température est contrôlée par chauffage et/ou refroidissement externe via des gaines. L'agitation de la solution est arrêtée afin de permettre aux cristaux explosifs (dont la taille est d'environ 70 µm) de se déposer au fond du réacteur. Les eaux mères (contenant des impuretés explosives et du nitrate de plomb qui n'a pas réagi) sont retirées du réacteur et dirigés vers le traitement des eaux usées. La température et le temps de résidence dans le réacteur sont des facteurs importants à contrôler afin d'éviter la formation de gros cristaux qui sont délicats à manipuler même dans de l'eau.

#### **6.4.2.5 Purification des explosifs SIC**

Aux températures de réaction, les explosifs SIC sont toujours insolubles dans le milieu de réaction. La purification est donc généralement effectuée par séparation solide-liquide et un lavage à l'eau avec une petite quantité de solvants organiques (principalement de l'alcool éthylique) est mis en œuvre pour réduire au minimum les impuretés organiques. La poudre explosive SIC est chargée sur des plateaux antistatiques (contenant moins de 5 kg de produits) et transportée manuellement vers la zone de séchage. Les eaux usées (contenant des impuretés explosives et du nitrate de plomb qui n'a pas réagi) qui proviennent de l'étape de purification sont dirigées vers le traitement des eaux usées.

#### **6.4.2.6 Séchage des explosifs SIC**

Pour des raisons de sécurité, la zone de séchage est située à une certaine distance de la salle du réacteur (prévention de l'effet domino). La zone de séchage est composée de placards intégrés dans lesquels les plateaux sont déposés. De l'air chaud (65 – 70 °C) circule dans les placards à travers les plateaux et sèche les cristaux humides (de la vapeur est utilisée comme source d'énergie pour chauffer l'air circulant). Le temps de résidence dans la zone de séchage est d'environ 72 heures. L'air chaud circule à un débit faible afin d'éviter les émissions de particules (issues de la poudre explosive SIC) dans la salle de séchage.

Les explosifs SIC (principalement le trinitroresorcinate) ne sont souvent pas séchés et directement mélangés avec d'autres produits dans une phase 'humide'.

#### **6.4.2.7 Manipulation et stockage des explosifs SIC**

Les produits finis sont stockés dans des bâtiments de stockage équipés d'une protection électrique (par exemple de plans d'encastrement) et de systèmes de sécurité de grande envergure. Les bâtiments de stockage sont situés à des distances de sécurité de tout autre bâtiment afin d'éviter un 'effet domino' en cas de détonation accidentelle. Les systèmes de sécurité fonctionnent également dans chaque zone de manipulation et de stockage, particulièrement pour empêcher une intrusion. Aucun problème environnemental spécifique n'est associé au stockage de produits inorganiques explosifs, tant qu'une température maximale de 20 – 25 °C est maintenue pendant le stockage.

#### **6.4.3 Consommation et niveaux d'émission**

Le schéma 6.22 présente la consommation de matières premières, de produits chimiques auxiliaires, d'énergie et d'eau pour la production d'explosifs SIC. Les émissions dans l'eau issues de la production d'explosifs SIC sont indiquées dans le schéma 6.23.

Raw materials solution + purity and quality check	Dissolution des matières premières + contrôle qualité et de pureté
Reaction	Réaction
Purification	Purification
Steam	Vapeur
Air heating	Chauffage de l'air
Drying*	Séchage*
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> and HNO <sub>3</sub> or H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et HNO <sub>3</sub> or H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Lead nitrate	Nitrate de plomb
COD reduction	Réduction de la DCO
Lead removal	Élimination du plomb
Sodium azide, dextrine, sodium hydroxide or magnesium oxide, trinitroresorcine, sodium hydroxide, acetic acid or sodium picrate, acetic acid	Azide de sodium, dextrine, hydroxyde de sodium ou oxyde de magnésium, trinitroresorcine, hydroxyde de sodium, acide acétique ou picrate de sodium, acide acétique
Activated carbon	Charbon actif
Sodium nitrite, nitric acid or sulphuric acid	Sodium nitrite, acide nitrique or acide sulfurique
Waste water from the process	Eaux usées issues du procédé
Ethyl alcohol	Alcool éthylique
Water	Eau
*SIC explosives (mainly lead trinitroresorcinate) are often not dried and directly mixed with other products in a wet phase	*Les explosifs SIC (principalement trinitroresorcinate de plomb) sont souvent non séchés et directement mélangés avec d'autres produits dans une phase humide
Destruction of traces of explosive materials	Destruction des traces de matériaux explosifs

**Schéma 6.22: Consommation de matières premières, de produits chimiques auxiliaires, d'énergie et d'eau pour la production d'explosifs SIC**

Central Waste Water Treatment Plant (WWTP)	Station d'épuration des eaux usées (SEEU) centrale
Final emissions to water	Emissions finales dans l'eau
Waste water from the SIC process	Eaux usées issues du procédé SIC
Pb	Pb
COD	COD
TSS	TSS
Reaction	Réaction
Purification	Purification
Drying	Séchage
COD reduction	Réduction de la DCO
Lead removal	Élimination du plomb
To receiving water or off-site WWTP	Vers les eaux réceptrices ou SEEU hors site
Raw materials solution + purity and quality check	Dissolution des matières premières + contrôle qualité et de pureté
Destruction of traces of explosive materials	Destruction des traces de matériaux explosifs
Waste water from non-SIC processes	Eaux usées issues de procédés non SIC
Residues	Résidus
Sludge to disposal	Boues à éliminer
Water volume	Volume d'eau
pH	pH
Sulphates	Sulfates
Nitrates	Nitrates

**Schéma 6.23: Emissions dans l'eau issues de la production d'explosifs SIC**

La pureté et le contrôle qualité des matières premières sont d'une importance primordiale afin d'éviter la fabrication de produits défectueux qui devront être retraités (augmentation de l'utilisation d'énergie) ou gérés en tant que déchets (augmentation du volume de déchets), et par conséquent entraînera une augmentation de l'impact global de la production sur l'environnement.

#### 6.4.3.1 Consommation de matières premières et de produits chimiques auxiliaires

La production d'azide de plomb (AP) requiert l'utilisation de matières premières et auxiliaires comme indiqué dans le tableau 6.21.

Substance	Utilisation	Étape de production	Quantité (en kg/kg d'AP produit)
Nitrate de plomb	Matière première	Réaction	1,14
Azide de sodium	Matière première	Réaction	0,45
Dextrine	Modificateur cristallin	Mélange avec l'azide de sodium	Données confidentielles
Hydroxyde de sodium	ajustement du pH	Réaction	Données confidentielles
Alcool éthylique	Lavage des AP	Purification	Données confidentielles
Sodium nitrite	Destruction chimique (c.-à-d. réaction d'oxydation) des impuretés explosives dans les eaux avant le traitement d'élimination du plomb	Traitement des eaux usées	Données confidentielles (deux fois la quantité équimoléculaire d'acide nitrique par rapport au nitrite de sodium)
Acide nitrique	Destruction chimique (c.-à-d. réaction d'oxydation) des impuretés explosives dans les eaux avant le traitement d'élimination du plomb	Traitement des eaux usées	Données confidentielles
Chlorure ferrique	Vérifier que la réaction d'oxydation ci-dessus est terminée	Traitement des eaux usées	Trace pour l'analyse chimique qualitative des impuretés explosives dans l'eau
Sodium carbonate	Précipitation du carbonate de plomb dans le cadre du traitement d'élimination du plomb	Traitement des eaux usées	<i>{aucune information fournie}</i>
Charbon actif	Adsorption des impuretés organiques colorées dans les eaux usées	Traitement des eaux usées	<i>{aucune information fournie}</i>

**Tableau 6.21: Matières premières et auxiliaires utilisées dans la production d'azide de plomb (AP)**

La production de trinitroresorcinate de plomb (TNRP) requiert l'utilisation de matières premières et auxiliaires comme indiqué dans le tableau 6.22.

Substance	Utilisation	Étape de production	Quantité (en kg/kg de TNRP produit)
Nitrate de plomb	Matière première	Réaction	0,74
Oxyde de magnésium (ou hydroxyde de magnésium)	Matière première	Réaction	0,09
Trinitroresorcine	Matière première	Réaction	0,54
Hydroxyde de sodium	ajustement du pH	Réaction	Données confidentielles
Acide acétique	ajustement du pH	Réaction	Données confidentielles
Alcool éthylique	Lavage des TNRP	Purification	Données confidentielles
Polysulfures de sodium	Destruction chimique des impuretés explosives	Traitement des eaux usées	0,27
Acide chlorhydrique	Destruction chimique des impuretés explosives	Traitement des eaux usées	0,41
Hydroxyde de sodium	ajustement du pH	Traitement des eaux usées	0,14
Acide sulfurique	Destruction chimique des impuretés explosives dans les eaux usées et précipitation du sulfate de plomb dans le cadre du traitement d'élimination du plomb	Traitement des eaux usées	Données confidentielles
Charbon actif	Adsorption des impuretés organiques colorées dans les eaux usées	Traitement des eaux usées	Environ 0,27

**Tableau 6.22: Matières premières et auxiliaires utilisées dans la production de trinitroresorcinate de plomb (TNRP)**

La production of picrate de plomb (PP) requiert l'utilisation de matières premières et auxiliaires comme indiqué dans le tableau 6.23.

Substance	Use	Étape de production	Quantité (en kg/kg de PP produit)
Nitrate de plomb	Matière première	Réaction	<i>{aucune information fournie}</i>
Sodium picrate	Matière première	Réaction	<i>{aucune information fournie}</i>
Acide acétique	ajustement du pH	Réaction	<i>{aucune information fournie}</i>
Water	Lavage des LP	Purification	<i>{aucune information fournie}</i>
Acide sulfurique	Destruction chimique des impuretés explosives dans les eaux usées	Traitement des eaux usées	Données confidentielles
Charbon actif	Adsorption des impuretés organiques colorées dans les eaux usées	Traitement des eaux usées	Données confidentielles

**Tableau 6.23: premières et auxiliaires utilisées dans la production de picrate de plomb (PP)**

#### 6.4.3.2 Consommation d'énergie

L'électricité est le principal type d'énergie utilisé pour la production d'explosifs SIC (par exemple pour l'éclairage, l'alimentation des moteurs et des agitateurs).

La vapeur est utilisée pour chauffer l'air nécessaire afin de sécher les cristaux explosifs après l'étape de purification. Elle peut également être utilisée pour chauffer les réacteurs. La vapeur est fournie par des chaudières à gaz naturel ou d'autres moyens.

En 2004, les niveaux de consommation totale dans une installation espagnole étaient situés autour de 103 000 kWh (environ 6600 kWh par tonne d'explosifs SIC produite). La consommation dans une installation tchèque a été estimée à environ 12 000 kWh par tonne d'explosifs SIC produite. Ceci est dû à l'énergie supplémentaire nécessaire pour faire fonctionner un évaporateur utilisé après l'étape de réaction afin de réutiliser l'eau dans les solutions de matières premières (90 % de l'eau est récupérée).

### 6.4.3.3 Consommation d'eau

L'eau est utilisée dans la production d'explosifs SIC pour :

- mettre les matières premières en solution (voir section 6.4.2.3)
- laver les cristaux explosifs dans l'étape de purification (voir section 6.4.2.5)
- nettoyer l'équipement
- refroidir l'équipement.

La proportion d'eau utilisée dans les solutions de matières premières est une information confidentielle des producteurs d'explosifs SIC. L'eau utilisée pour nettoyer l'équipement de production est recueillie et dirigée vers le traitement des eaux usées afin d'éliminer sa teneur en plomb. Des quantités d'eau significatives sont utilisées pour de maintenir les sols des bâtiments de production humides, ce afin d'éviter des étincelles provenant de l'électricité statique.

La consommation estimée d'eau douce dans une installation espagnole représente environ 500 m<sup>3</sup>/tonne d'explosifs SIC produite [23, Castresana, 2004]. La consommation d'eau douce dans une usine tchèque est équivalente à environ 10 % de celle de l'installation espagnole (c.-à-d. 50 m<sup>3</sup>/tonne d'explosifs SIC) en raison de la réutilisation de l'eau permise par la présence d'un évaporateur après l'étape de réaction.

Pour les installations aux capacités de production importantes et/ou dans lesquelles le rapport entre le besoin énergétique/l'eau le justifie, la consommation en eau peut être abaissé à 50 m<sup>3</sup>/tonne d'explosifs SIC produite en prenant les dispositions de recyclage appropriées (voir section 6.4.4.2).

### 6.4.3.4 Émissions dans l'air

Aucune émission dans l'air significative issue de la production d'explosifs SIC n'est observée.

Seules des émissions fugitives très mineures d'alcool éthylique proviennent des étapes de purification et de séchage. De plus, certains petits volumes d'émissions viennent de la destruction chimique des résidus explosifs contenus dans les eaux usées. Les émissions fugitives dans l'air ne sont ni recueillies ni traitées en raison de leur très faible volume et de leur impact négligeable sur l'environnement.

Il peut également être noté que du CO<sub>2</sub> peut être émis dans l'air pendant le traitement des eaux usées provenant de la production d'explosifs SIC (du dioxyde de carbone est produit lors de la réaction entre les eaux usées acides et la solution de carbonate de sodium).

### 6.4.3.5 Émissions dans l'eau

Les eaux usées issues de la production d'explosifs SIC (provenant de la réaction et des étapes de purification) contiennent principalement des sels de plomb solubles (c.-à-d. de la matière brute à base de nitrate de plomb) et des matériaux organiques colorés (c.-à-d. des traces de matière brute à base de trinitroresorcine, partiellement solubles dans l'eau).

Les eaux usées sont généralement traitées en plusieurs étapes; les étapes de prétraitement sont effectuées au sein de l'installation SIC, suivies d'un traitement dans une SEEU centrale (voir schéma 6.23).

La première opération des étapes de prétraitement consiste à détruire les traces de matériaux explosifs (c.-à-d. AP, TNRP or PP) contenus dans les eaux usées en utilisant de l'acide nitrique et du nitrite de sodium (pour la production d'AP) ou de l'acide sulfurique (pour la production de TNRP).

Du charbon actif est utilisé pour l'adsorption des impuretés organiques (par exemple le trinitroresorcine) qui sont responsables de la couleur jaune/verte des eaux usées. Après ce traitement, la DCO est réduite à < 600 mg O<sup>2</sup>/l.

Le plomb contenu dans les eaux usées est précipité en ajoutant des anions sulfate et/ou carbonate afin d'obtenir du sulfate de plomb et/ou du carbonate de plomb solide (ce traitement est effectué en combinaison avec la destruction des traces de matériaux explosifs dans la production de TNRP). L'efficacité du prétraitement pour l'élimination du plomb utilisé dans une installation espagnole est indiquée dans le tableau 6.24.

Type de production	Concentration totale en plomb dans les eaux usées avant prétraitement	Concentration totale en plomb dans les eaux usées après prétraitement et avant rejet dans une SEEU centrale sur site
Production d'azide de plomb	1500 mg/l	5 mg/l
Production de trinitroresorcinate de plomb	30000 mg/l	15 mg/l

**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**

Dans la production d'azide de plomb et de trinitroresorcinate de plomb dans une installation espagnole, l'effluent d'eau (après élimination des traces de matériaux explosifs, élimination du plomb et traitement au charbon actif) est recueilli et traité dans une station d'épuration des eaux usées (SEEU) centrale sur site avec d'autres eaux usées provenant d'activités industrielles qui ne sont pas abordées dans ce document. Cette SEEU centrale ne dispose pas d'un traitement biologique. Les boues issues de cette SEEU centrale sont dirigées vers un sous-traitant qui est autorisé à traiter ces déchets. Cette entreprise a l'intention d'envoyer, dans un future proche, l'effluent issu de la SEEU centrale sur site vers une station municipale d'épuration des eaux usées qui comprend des étapes aérobies et anaérobies, et met en œuvre une nitrification/dénitrification.

Une neutralisation est également effectuée pour l'ajustement du pH de l'effluent final avant de le rejeter dans la rivière ou le réseau d'égouts municipal.

En raison de la valeur assez constante des paramètres dans l'effluent d'eau, la surveillance de l'effluent d'eau (avant et après la SEEU centrale sur site) est conduite toutes les deux semaines dans l'usine espagnole.

La concentration habituelle des polluants dans les eaux usées à la sortie de la SEEU centrale dans l'usine espagnole usine est indiquée dans le tableau 6.25.

Polluants	Concentration (mg/l)
DCO	200
Nitrates	1900 sous la forme de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
pH	5,5 – 9,5
Plomb soluble	0,05 – 0,5
Sulfates	900 sous la forme de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
TSS	150

**Tableau 6.25: Concentration habituelle dans les eaux usées à la sortie de la SEEU centrale**

Les valeurs annuelles des niveaux d'émission et des concentrations dans l'eau des polluants dans les eaux rejetées depuis différentes installations en Europe sont indiquées dans les tableaux 6.26 et 6.27.

Usine de référence	TSS	DCO	Nitrates (sous la forme de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Sulfates (sous la forme de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Pb	Volume d'eaux usées traité	Remarques
	kg/tonne de produit final				g/tonne	m <sup>3</sup> /an	
Usine A <sup>1</sup>	75	100	950	450	250	12500	Basé sur 25 tonnes/an de produit final
Usine B	3,2	310	1400		0,2		
Usine C							
Usine D							
Usine E							
Usine F							

<sup>1</sup> Données environnementales estimées à partir d'analyses chimiques internes

**Tableau 6.26: Niveaux d'émission dans l'eau annuels dans la production d'explosifs SIC**

Usine de référence	TSS	DCO	Nitrates (sous la forme de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Sulfates (sous la forme de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Pb	Volume d'eaux usées traité	Remarques
	kg/tonne de produit final				g/tonne	m <sup>3</sup> /an	
Usine A <sup>1</sup>	150	200	1900	900	0,5	3,5	Volume basé sur 2 postes par jour
Usine B	11	1000	100		0,7		
Usine C			55				
Usine D							
Usine E							
Usine F							

<sup>1</sup> Données environnementales estimées à partir d'analyses chimiques internes

**Tableau 6.27: Concentration des polluants dans les émissions dans l'eau dans la production de SIC explosives**

#### 6.4.3.6 Déchets solides

Dans le procédé de production de l'azide de plomb, les déchets proviennent des boues du traitement des eaux usées (contenant du carbonate de plomb – PbCO<sub>3</sub>) qui sont recueillies, placées dans des cylindres métalliques et éliminées par un sous-traitant.

Dans le procédé de production de trinitroresorcinate de plomb, les déchets proviennent des boues du traitement des eaux usées (contenant du sulfate de plomb – PbSO<sub>4</sub>) qui sont recueillies et éliminées par un sous-traitant.

Un autre type de déchet est constitué de matériaux solides contaminés par des traces d'explosifs.

Le tableau 6.28 indique la quantité de déchets solides générés dans une installation espagnole en 2003, qui est considérée comme un exemple type.

Type de déchet solide	Quantité générée en 2003
Déchet solide contenant des traces d'explosifs (par exemple provenant du lavage manuel des équipements de production)	63 kg/tonne d'explosifs
Boues contenant du PbCO <sub>3</sub>	350 kg/tonne d'azide de plomb
Boues contenant du PbSO <sub>4</sub>	210 kg/tonne de TNR de plomb
Charbon actif consommé	270 kg/tonne de TNR de plomb

**Tableau 6.28: Quantité typique de déchets solides générée dans une installation espagnole**

### **6.4.3.7 Emissions d'odeur et de bruit**

Les principales sources de bruit dans les installations produisant des explosifs SIC sont les moteurs, les pompes et les ventilateurs. L'odeur n'est pas un problème dans les installations produisant des explosifs SIC.

### **6.4.4 Techniques à considérer dans la détermination de la MTD**

Depuis de nombreuses années, presque toutes les installations de production d'explosifs en Europe conduisent des études des dangers et des évaluations des risques approfondies et détaillées.

Les évaluations des risques et les stratégies de prévention des pertes ont une forte influence sur les suggestions de changement pour les procédés et/ou les équipements. Par exemple, le choix de nouvelles matières premières ou de nouvelles formulations doit être effectué avec soin et avec le souci particulier de maintenir la sécurité du procédé au niveau technique le plus élevé possible. Pendant la fabrication d'explosifs, les accidents même mineurs peuvent entraîner une explosion de grande ampleur.

Dès lors, les aspects de sécurité sont très importants pour la détermination de la MTD pour la production d'explosifs.

En prenant en compte les considérations mentionnées ci-dessus, les techniques à considérer pour la détermination de la MTD pour la production d'explosifs SIC sont détaillées ci-dessous.

#### **6.4.4.1 Élimination du plomb dans les eaux usées par précipitation avec de l'acide sulfurique ou du carbonate de sodium (technique de prétraitement)**

##### **Description**

Le nitrate de plomb est utilisé dans les solutions aqueuses comme une matière première pour la production d'explosifs SIC. Tout le nitrate de plomb n'étant pas consommé dans la réaction, une partie est transférée dans les eaux usées après la séparation des cristaux explosifs SIC (insolubles) et doit être éliminée.

L'élimination du plomb est généralement effectuée par précipitation sous la forme de deux sels inorganiques :

- sulfate de plomb –  $\text{PbSO}_4$
- carbonate de plomb –  $\text{PbCO}_3$ .

Ces deux substances sont des sels modérément solubles et peuvent facilement être séparées dans les eaux usées par gravité. Elles sont éliminées par un entrepreneur s'occupant des déchets. Une récupération du plomb de ces sels est possible dans l'industrie métallurgique du plomb.

La simple addition d'acide sulfurique ou de carbonate de sodium aux eaux mères entraîne la réaction de précipitation en ajustant le pH du milieu de réaction de manière adéquate.

Cette technique n'est pas utilisée comme une technique d'isolation, mais de prétraitement.

### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la concentration en plomb dans les eaux usées libérées
- possibilité de récupération du plomb dans des fours métallurgiques.

### **Effets croisés**

- consommation d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )
- consommation de carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ )
- les précipitants doivent être éliminés en tant que boues.

### **Données de fonctionnement**

L'efficacité du pré-système de traitement pour l'élimination du plomb dans une installation espagnole est indiquée dans le tableau 6.29.

<b>Type de production</b>	<b>Concentration totale en plomb dans les eaux usées avant prétraitement</b>	<b>Concentration totale en plomb dans les eaux usées après prétraitement et avant rejet dans une SEEU centrale sur site</b>
Production d'azide de plomb	1500 mg/l	5 mg/l
Production de trinitroresorcinate de plomb	30000 mg/l	15 mg/l

**Tableau 6.29: Efficacité du système de prétraitement pour l'élimination du plomb dans une installation espagnole**

La concentration résultante en plomb après le prétraitement est limitée par un certain nombre de facteurs, comme le pH, le procédé de production ainsi que la solubilité de  $PbCO_3$  (quand le carbonate de sodium est l'agent de précipitation utilisé) ou par la solubilité de  $PbSO_4$  (quand l'acide sulfurique est l'agent de précipitation utilisé).

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Données économiques**

L'acide sulfurique et le carbonate de sodium sont des produits chimiques bon marché et disponibles dans le monde entier.

### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- réduction des émissions de métaux lourds dans l'eau.

### **Usines modèles**

- Usine UEB à Galdácano, Espagne.

### **Littérature de référence**

23rd International Annual Conference of ICT 1992, 'Waste management of energetic materials and polymers', J-L. Chen, S-J. Jing, C-H Lin, 'Elimination of detrimental constituents from plant effluents resulting from the manufacture of basic lead styphnate', 30 June – 3 July 1992, Karlsruhe, Germany.

(23<sup>ème</sup> Conférence Internationale Annuelle de l'ICT en 1992, 'Gestion des déchets des matériaux énergétiques et des polymères', J-L. Chen, S-J. Jing, C-H Lin, 'Elimination des constituants préjudiciables issus des effluents de l'usine résultant de la fabrication de styphnate de plomb basique', 30 juin – 3 juillet 1992, Karlsruhe, Allemagne).

#### **6.4.4.2 Elimination des traces de matériaux explosifs contenant du plomb issu des eaux usées en utilisant une station de neutralisation**

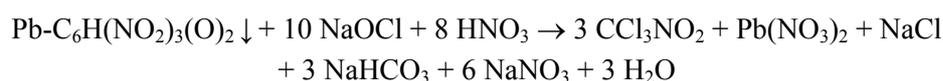
##### **Description**

Une station de neutralisation peut être utilisée pour traiter les eaux usées chargées en traces de matériaux explosifs contenant du plomb provenant des étapes de réaction et de purification du procédé de production des explosifs SIC. La station de neutralisation est composée des principaux éléments suivants :

- Cuves de neutralisation
- évaporateur/concentrateur (pour le traitement des liquides aqueux)
- filtre-presse à chambre.

L'élimination des traces de matériaux explosifs contenant du plomb issu des eaux usées est effectuée en deux étapes.

Les traces de matériaux explosifs contenant du plomb dans les eaux usées sont décomposées dans les cuves de neutralisation, avec des méthodes chimiques, en substances non explosives (sels). Dans le cas du trinitroresorcinate de plomb, la décomposition se fait selon l'équation suivante :



Les gaz de dégagement issus du procédé de décomposition (contenant de l'acide azohydrique, du chlore et de la chloropicrine) sont traités sur un filtre à charbon. Le filtre à charbon est régénéré hors du site par une entreprise spécialisée. Les boues (contenant principalement du plomb) issues des cuves de neutralisation sont pompées dans le filtre-presse à chambre.

La partie liquide avec des substances contenant des traces de plomb est pompée vers l'évaporateur/le concentrateur qui utilise l'effet combiné du vide et la technologie des pompes à chaleur pour abaisser la température d'ébullition des liquides aqueux à 20 – 30 °C. Dans une usine en République Tchèque, les résidus solides issus de l'évaporateur sont gérés par un sous-traitant et envoyés vers un site d'élimination sûr. Le résidu liquide concentré est mélangé aux autres eaux usées (non SIC) de l'usine, l'effluent d'eau global étant traité dans une SEEU municipale (hors site). Les éléments suivants sont les possibles outputs de la station de neutralisation:

- acide azohydrique gazeux (absorbée sur un filtre à charbon)
- chlore (absorbé sur un filtre à charbon)
- chloropicrine (absorbée sur un filtre à charbon)
- eau propre (redirigée vers la production)
- résidus liquides concentrés (vers l'élimination).

## Bénéfices environnementaux obtenus

- réduction de la concentration en plomb dans les eaux usées libérées
- réduction de la consommation en eau grâce à la réutilisation de l'eau nettoyée dans le procédé de production.

## Effets croisés

- émissions dans l'air (acide azohydrique, chlore et chloropicrine)
- génération de résidus liquides concentrés qui doivent être éliminés
- génération de résidus solides qui doivent être éliminés
- consommation d'électricité (puissance installée: 35 kW, consommation: 0,177 kWh/l) et d'air pressurisé
- consommation de produits chimiques auxiliaires (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub>, NaOCl, NaOH).

## Données de fonctionnement

Les données de fonctionnement fournies dans cette section proviennent de l'usine modèle mentionnée ci-dessus.

Un très faible niveau d'entretien est nécessaire. La capacité de traitement est de 3000 l/jour. La quantité de résidus liquides concentrés provenant de la station de neutralisation s'élève à 120 l/jour. Le niveau de bruit dans la station de neutralisation est d'environ 74 dB.

Les spécifications techniques de l'évaporateur utilisé dans l'usine modèle ainsi que le bilan massique quotidien sont indiqués respectivement dans les tableaux 6.30 et 6.31.

Paramètre	Valeur	Remarques
Puissance consommée	31 kW	
Production de distillat – rendement	175 l/h	Théorique
Production de distillat – rendement	155 l/h	Réel
Production de concentré liquide	15 l/h	
Rapport d'évaporation (distillat d'eau propre : concentré)	9:1	
Consommation spécifique	0,177 kWh/l	

**Tableau 6.30: Spécifications techniques de l'évaporateur**

Paramètre	Valeur
Entrée d'eaux usées dans l'évaporateur/le concentrateur	4080 l
Quantité d'eau issue de l'évaporateur/le concentrateur qui est redirigée vers le procédé	3720 l
Résidu de concentré liquide	360 l
Résidu solide issu du filtre-presse	4 kg

**Tableau 6.31: Exemple de bilan massique quotidien**

## Applicabilité

Cette technique est applicable pour traiter les eaux usées provenant de la production d'azide de plomb, de trinitroresorcinate de plomb et de picrate de plomb.

L'utilisation d'un évaporateur/concentrateur est économiquement viable si le coût de l'approvisionnement en eau est élevé et si le coût de l'alimentation en électricité est faible : si le coût de 177 kWh est supérieur au coût de 1 m<sup>3</sup> d'eau, alors la technique n'est pas économiquement viable

L'applicabilité dépend également de la taille de l'installation: pour de petites unités de production, le coût de construction d'un évaporateur/concentrateur sera peut-être trop élevé quelques soient les coûts d'approvisionnement et d'alimentation en électricité.

### **Données économiques**

- Environ 250 000 euros pour l'achat et le fonctionnement de l'équipement, sans la construction.

### **Usines modèles**

- Usine d'AUSTIN, République Tchèque.

### **6.4.4.3 Réduction de la DCO par le traitement au charbon actif**

#### **Description**

Une réduction significative de la DCO peut être obtenue par ségrégation des courants d'eaux usées qui contiennent des charges DCO élevées et par un traitement ultérieur au charbon actif avant de les libérer vers la station d'épuration des eaux usées (SEEU) centrale. L'utilisation de charbon actif permet également d'éliminer les substances colorées issues des effluents d'eaux usées traités.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction efficace de la DCO libérée dans les eaux réceptrices
- élimination des substances colorées dans les eaux usées.

#### **Effets croisés**

- consommation de charbon actif.

#### **Données de fonctionnement**

Après traitement au charbon actif, la DCO de l'effluent d'eau est réduite de  $> 1500$  mg à  $< 600$  mg O<sub>2</sub>/l.

#### **Applicabilité**

- généralement applicable.

#### **Données économiques**

Le charbon actif est un produit qui est assez bon marché et disponible dans le monde entier. Le coût de la régénération ou de l'élimination du charbon (par un entrepreneur s'occupant des déchets) est considérable dans le cas d'une charge DCO élevée.

#### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- réduction des niveaux DCO et élimination des substances colorées dans les effluents d'eau.

#### **Usines modèles**

- Usine UEB à Galdácano, Espagne.

## **Littérature de référence**

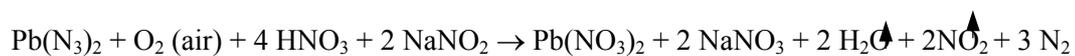
Voir section 3.3.4.2.9 sur les techniques d'adsorption dans le CWW BREF [21, Bureau PRIP Européen, 2003].

### **6.4.4.4 Destruction des impuretés explosives issues des eaux usées**

#### **Description**

Dans la production d'azide de plomb, des quantités mineures d'acide nitrique et de nitrite de sodium (NaNO<sub>2</sub>, solide) sont utilisées pour la destruction chimique des impuretés explosives dans les eaux usées avant le traitement d'élimination du plomb.

La réaction de cette destruction chimique des explosifs est la suivante :



#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- élimination des substances chimiques (toxiques et) explosives (azide de plomb) issues des eaux usées.

#### **Effets croisés**

- consommation de nitrite de sodium et d'acide nitrique
- émission d'oxydes d'azote.

#### **Données de fonctionnement**

Des quantités en excès d'acide nitrique et de nitrite de sodium sont ajoutées pour garantir la destruction totale des traces d'azide de plomb. Un test au chlorure ferrique est effectué pour s'assurer qu'aucune substance explosive substances n'est présente dans l'effluent d'eau après le traitement.

#### **Applicabilité**

- généralement applicable dans les usines produisant de l'azide de plomb.

#### **Données économiques**

- coûts relativement faibles des produits chimiques et de l'équipement (par exemple les réacteurs-cuves sous agitation).

#### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- évite les accidents de détonation qui peuvent avoir des effets sur l'environnement.

#### **Usines modèles**

- Usine UEB, Galdacano, Espagne

- Austin Detonator, Vsetin, République Tchèque.

### **Littérature de référence**

Tadeusz Urbanski, Chemistry and Technology of Explosives, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, UK (1985).

Fedoroff, B.T., Encyclopedia of Explosives and Related Items, vol.1, Picatinny Arsenal, Dover, NJ, USA (1960).

(Tadeusz Urbanski, Chimie et Technologie des explosifs, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, UK (1985).

Fedoroff, B.T., Encyclopedie des explosifs et des articles associés, vol.1, Picatinny Arsenal, Dover, NJ, USA(1960).)

#### **6.4.4.5 Protection des sols**

##### **Description**

Les installations d'explosifs SIC représentant une contamination potentielle pour les sols, l'eau de surface et les eaux souterraines, elles sont conçues, construites, exploitées et entretenues de manière qu'aucun déversement ne se produise. Elles sont scellées stables et suffisamment résistantes contre de possible contraintes mécaniques, thermiques et chimiques. Les fuites sont détectées rapidement et de manière fiable.

Les substances qui fuient sont retenues et traitées/éliminées sans risque. Ceci est réalisé en appliquant une zone de rétention imperméable et stable en fonction de la quantité of substance qui pourrait être déversée avant que d'autres mesures prennent effet. De plus, un équipement avec double paroi et détection des fuites peut être utilisé.

L'ESB BREF [8, Bureau PRIP Européen, 2003] décrit les techniques utilisées pour empêcher les émissions dans l'environnement issues du stockage et de la manipulation des solides, des liquides et des gaz liquéfiés.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- prévention de la contamination du sol, des eaux de surface et des eaux souterraines.

##### **Effets croisés**

- aucun problème.

##### **Données de fonctionnement**

- un volume de rétention d'au moins 110 % de la capacité du réservoir ou du cylindre le plus grand dans la zone d'intérêt et d'au moins 25 % de la capacité totale du volume stocké/manipulé est souvent utilisé comme référence
- l'intégrité et l'étanchéité de tous les contours de la structure et leur résistance à la pénétration d'eau et d'autres substances sont testées et démontrées
- le chargement et le déchargement des matériaux sont effectués uniquement dans les zones désignées protégées contre l'écoulement des fuites. En attente de leur élimination, les matériaux sont recueillis et stockés dans des zones désignées protégées contre l'écoulement des fuites
- tous les bassins d'aspiration de pompe ou autres chambres de l'usine de traitement depuis lesquels un déversement pourrait se produire sont équipés d'alarmes qui sont déclenchées par des niveaux élevés de liquide ou des bassins d'aspiration de pompe sont régulièrement inspectés par le personnel
- un programme pour le test et l'inspection des réservoirs et des conduites est mis en place et effectué
- des inspections sont effectuées pour détecter les fuites sur toutes les brides et toutes les vannes sur les tuyaux utilisés pour transporter des matériaux autres que l'eau. Un registre de ces inspections est tenu
- un système de captage est fourni pour recueillir toute fuite provenant des brides et des vannes sur les tuyaux utilisés pour transporter des matériaux autres que l'eau, sauf quand la construction des brides et des vannes est techniquement étanche
- un approvisionnement adéquat en barrières de confinement et un matériau absorbant approprié sont fournis
- tous les murs de protection sont testés au moins une fois tous les trois à cinq ans.

## **Applicabilité**

- généralement applicable

## **Force motrice pour la mise en œuvre**

- prévention de la contamination du sol, des eaux de surface et des eaux souterraines.

## **Usines modèles**

- Usine UEB à Galdácano, Espagne.

## **Littérature de référence**

OFC BREF [18, Bureau PRIP Européen, 2004].

ESB BREF [8, Bureau PRIP Européen, 2003].

### **6.4.5 Meilleures techniques disponibles**

En prenant note de l'introduction sur les MTD du chapitre 5 et en se souvenant que la MTD générique pour le secteur SIC est également définie dans le chapitre 5, cette section présente les conclusions MTD spécifiques qui sont généralement applicables à la production de substances inorganiques explosives. Dès lors, la MTD pour la production de substances inorganiques explosives est la combinaison d'éléments génériques présentés dans le chapitre 5 et d'éléments spécifiques indiqués dans cette section.

Les évaluations des risques et les stratégies de prévention des pertes ont une forte influence sur les suggestions de changement pour les procédés et/ou les équipements. Par exemple, le choix de nouvelles matières premières ou de nouvelles formulations doit être effectué avec soin et avec le souci particulier de maintenir la sécurité du procédé au niveau le plus élevé possible. Dans des installations fabriquant des explosifs, les accidents même mineurs peuvent entraîner une explosion de grande ampleur, ce qui peut affecter l'installation toute entière presque instantanément. Dès lors, les aspects de sécurité sont très importants pour la détermination de la MTD pour la production d'explosifs SIC [15, Castresana, 2004].

### Mesures de sécurité

La MTD présentée ci-dessous appliquera sans préjudice les dispositions de la directive Seveso II (directive 96/82/EC) en particulier.

Afin d'éviter l'« effet domino » en cas d'explosion, la MTD :

6.4.1 séparera les bâtiments de production et de stockage sur le site de production (voir sections 6.4.2.6 and 6.4.2.7).

La MTD :

6.4.2 réduira les risques d'explosion d'origine électrique en stockant les explosifs SIC dans des bâtiments équipés d'une protection électrique (plans d'encastrement) et de systèmes de sécurité (voir section 6.4.2.7)

## Prévention de la pollution du sol

### Émissions dans l'air

Pour éviter les émissions de particules dans l'air lors du séchage d'explosifs SIC, la MTD :

6.4.3 fera circuler de l'air chaud dans la salle de séchage à un débit qui évite que les particules d'explosif SIC soient transportées dans la circulation d'air (voir section 6.2.4.6).

### Traitement des eaux usées

La MTD :

6.4.4 recueillera toutes les eaux utilisées dans le procédé (c.-à-d. eaux mères, eaux de lavage, eaux de nettoyage) et les dirigera vers le traitement.

6.4.5 avant le traitement pour l'élimination du plomb (voir MTD 6.4.7), prétraitera les eaux usées dans des conditions acides (par exemple en utilisant de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique) afin de décomposer chimiquement (c.-à-d. réaction d'oxydation) les traces de substances explosives contenues dans les eaux usées (voir Section 6.4.4.4).

6.4.6 réduira les impuretés organiques dans les eaux usées en utilisant du charbon actif (voir section 6.4.4.3).

6.4.7 réduira au minimum la quantité de plomb dans les eaux usées par précipitation avec des anions sulfate et/ou carbonate (voir section 6.4.4.1).

6.4.8 recyclera les eaux usées dans le procédé de production quand l'échelle de production et/ou le rapport entre le coût énergétique/le coût de l'eau le justifie, en utilisant un évaporateur/concentrateur (voir section 6.4.4.2) et en mettant un œuvre une consommation d'eau du procédé  $\leq 50 \text{ m}^3/\text{tonne}$  d'explosifs SIC (voir section 6.4.3.3).

Une fois que les eaux usées ont été prétraitées comme indiqué dans les MTD de 6.4.5 à 6.4.8, la MTD :

6.4.9 dirigera les eaux usées vers une SEEU centrale pour le traitement. Si la SEEU centrale ne dispose pas d'un traitement de dénitrification (et de nitrification si nécessaire), la MTD doit ultérieurement traiter les eaux usées dans une SEEU biologique (sur site ou en dehors, par exemple dans une SEEU municipale) avec dénitrification (et nitrification si nécessaire).

### Manipulation des résidus solides

La MTD :

6.4.10 récupérera le plomb contenu dans les résidus solides (boues issues du traitement des eaux usées) dans l'industrie métallurgique du plomb (voir section 6.4.4.1) ou éliminera les résidus solides contenant du plomb de manière adéquate (voir section 6.4.3.6).

## 6.5 Cyanures

[16, CEFIC Cyanide Sector and Working Group, 2004] [1, Ullmann, 2001]

Dans le cadre de ce document, le terme ‘cyanure’ représente les composés chimiques inorganiques spécialisés contenant l’ion cyanure (CN<sup>-</sup>). L’acide cyanhydrique (HCN), également appelé acide hydrocyanique, n’est pas inclus.

Cette section se concentre seulement sur le cyanure de sodium (NaCN) et le cyanure de potassium (KCN) solubles dans l’eau. Les autres sels de cyanure inorganiques ne sont pas abordés en raison de leur faible volume de production publié.

### 6.5.1 Généralités

NaCN et KCN purs sont des solides cristallins de blanc à blanchâtre. Ils sont inodores quand ils sont secs et ils ont une odeur d’amande amère quand ils sont exposés à l’humidité. Ces cyanures sont souvent appelé ‘cyanures alcalins’ car ils rendent le pH basique quand ils sont dissouts dans l’eau, en raison de l’équilibre hydrolytique (CN<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O ↔ HCN + OH<sup>-</sup>), dans lequel une base libre est formée à partir de ces sels synthétisés à partir d’un acide faible et d’une base forte.

Ces cyanures solides peuvent être dissouts rapidement dans l’eau afin de préparer des solutions de cyanure contenant environ 30 % de NaCN et environ 40 % de KCN à 20 °C.

Quand ces cyanures entrent en contact avec des acides (faibles ou forts), ou quand ils sont dissouts dans l’eau, de l’HCN peut se former et être libéré. Ceci s’applique aux cyanures dissouts, ainsi qu’aux cyanures solides. La libération d’HCN est régulée par le pH. La courbe du schéma 6.24 décrit le comportement basique d’une solution de cyanure.

% HCN in NaCN solution referring to total CN content	% HCN dans une solution de NaCN par rapport à la teneur totale en CN
pH of NaCN solution	pH d’une solution de NaCN

#### Schéma 6.24: Comportement basique d’une solution de cyanure

Quand les cyanures solides et les solutions de cyanure incolores entrent en contact avec des acides, leur couleur peut changer, de blanc à toute couleur allant de jaune clair à marron foncé. L’intensité du changement de couleur dépend d’une variété de paramètres. Ce comportement est du à une réaction de polymérisation d’HCN, et puisqu’il a une influence sur la qualité des produits (les solutions de cyanure – en particulier pendant la production – ainsi que les cyanures solides), les cyanures doivent être stabilisés en ajoutant un excès de base (la base généralement utilisée est NaOH ou KOH).

C’est pour cette raison que les cyanures alcalins sont sensibles à tout contact avec de l’air humide qui contient du dioxyde de carbone (qui est un acide faible en solution aqueuse). L’acide est seulement neutralisé pour former du carbonate si une stabilisation supplémentaire se produit avec une base, et le cyanure est protégé d’une décomposition par l’acide.

Le cyanure de sodium est disponible dans le commerce en briquettes, sous forme de poudre ou de granules, ou en solution aqueuse. Le cyanure de potassium est disponible en briquettes, ou sous forme de poudre ou de granules.

#### 6.5.1.1 Utilisations et marchés

La majeure partie de la production mondiale de cyanure est utilisée pour l'application du cyanure de sodium dans l'exploitation de l'or pour extraire l'or de ses minerais (environ 70 % de la totalité du cyanure de sodium produit est utilisé à ces fins). L'or, dans sa forme élémentaire, est très stable et ne réagit pas facilement, même avec un certain nombre de produits chimiques très agressifs. Généralement, c'est seulement en présence d'un oxydant fort combiné à un agent de complexation que l'or peut entrer en réaction et être rendu hydrosoluble (sels d'or solubles). Dans l'exploitation de l'or, les cyanures sont utilisés comme agents de complexation.

Les deux autres applications les plus importantes des cyanures dans le monde sont la synthèse chimique de composés organiques et inorganiques (par exemple pour produire des produits pharmaceutiques, des additifs alimentaires, des pigments, des agents de complexation) et la galvanoplastie de surfaces métalliques (par exemple de zinc, d'or et d'argent). Dans cette dernière application, le cyanure de potassium est privilégié, particulièrement pour le dépôt d'or et d'argent.

En Europe, l'application la plus importante des cyanures est l'industrie de synthèse chimique. La deuxième est la galvanoplastie de surfaces métalliques combinée au durcissement des métaux. L'utilisation des cyanures dans l'industrie minière vient seulement en troisième position.

#### **6.5.1.2 Qualité des produits à base de cyanure/spécifications**

La qualité des cyanures dépend des impuretés de métaux lourds qu'ils contiennent et issues des matières premières NaOH ou KOH à partir desquelles ils sont fabriqués. Parmi les utilisateurs de cyanure, l'industrie galvanoplastique possède les exigences les plus élevées, et établit donc des normes de qualité en termes d'impuretés de métaux lourds dans les cyanures. L'industrie minière pourrait accepter des cyanures avec une teneur élevée en impuretés de métaux lourds, mais la spécification des produits qui lui sont fournis est en réalité la même que celle de l'industrie galvanoplastique. Tous les utilisateurs finaux appliquent les mêmes spécifications de qualité élevées pour les cyanures.

Outre les métaux lourds, les cyanures peuvent contenir d'autres impuretés provenant de leur procédé de production. Les principales impuretés qui peuvent être générées dans le procédé de production de cyanures sont le cyanate ( $\text{OCN}^-$ ), le formate ( $\text{HCOO}^-$ ) et le carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Cependant, aucune de ces impuretés n'est généralement d'une importance cruciale pour les applications de cyanure (très souvent ces impuretés sont de toute façon formées dans les procédés d'application). Le carbonate provient principalement du contact de l'excès de base avec le dioxyde de carbone dans l'air. L'hydrolyse du cyanure à température élevée (par exemple lors de l'étape de séchage étape du procédé de production, voir section 6.5.2.6) entraîne la formation de formate et d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Le cyanate peut être formé pendant les procédés d'oxydation. L'ammoniac peut également être observé comme une impureté possible particulièrement dans les solutions après un temps de stockage plus important à température élevée. Si une hydrolyse lente dans le matériau solide (humide) se produit, l'ammoniac formé peut être libéré dans la phase gazeuse autour du matériau mais ne s'accumule/se concentre généralement pas dans le matériau en lui-même. En raison de ces réactions qui entraînent la formation d'HCN et/ou de  $\text{NH}_3$ , les solutions commerciales de cyanure peuvent (principalement après un temps de stockage plus long dans des conditions non idéales) avoir une odeur d'HCN et/ou de  $\text{NH}_3$ . Absolument aucun cyanure n'a normalement l'odeur d'une de ces espèces puisque la présence d'eau est nécessaire pour les réactions de décomposition qui entraînent la libération d'HCN et/ou de  $\text{NH}_3$ .

Les spécifications de produit pour le cyanure liquide ordinaire sont présentées dans le tableau 6.32.

Type de solution	Spécifications
Solution de cyanure de sodium	NaCN 30 % +/- 0,5 % NaOH 0,5 % +/- 0,25 %
Solution de cyanure de potassium	KCN 40 % +/- 0,5 % KOH 0,5 % +/- 0,25 %

**Tableau 6.32: Spécifications de produit pour le cyanure liquide ordinaire**

La spécification de produit pour le cyanure liquide ordinaire est une pureté minimale de 98 % (2 % d'eau au maximum).

### 6.5.1.3 Toxicité

Une des caractéristiques majeures des cyanures est leur toxicité dans la plupart des formes biologiques, via toutes les voies d'exposition (c.-à-d. ingestion, inhalation et absorption cutanée).

Les cyanures forment un certain nombre de complexes métalliques de cyanure, dont la plupart ont une toxicité similaire au cyanure libre.

### 6.5.1.4 Production de cyanures production en Europe et dans le monde

En Europe et dans le monde, les cyanures alcalins les plus importants, en termes de volumes de production, sont le cyanure de sodium (NaCN) et le cyanure de potassium (KCN).

La production mondiale de cyanure de sodium à l'heure actuelle est d'environ 500 000 tonnes (base sèche) par an. La quantité totale de cyanure de potassium produite mondialement est considérablement inférieure à la production de cyanure de sodium.

En Europe, NaCN et KCN sont produits sur moins d'une douzaine de sites, chacun d'entre eux produisant entre 8000 et 50 000 tonnes (base sèche) de ces produits par an. Une quantité significative de ces produits chimiques est produite pour une utilisation captive, ce qui signifie que les cyanures sont utilisés comme intermédiaires dans la production d'autres substances sur le site. Cependant, la majeure partie du NaCN et du KCN est produite pour être vendue en Europe et pour être exportée en hors d'Europe. Les mêmes installations de production peuvent être utilisées pour la fabrication de NaCN et de KCN.

Les sites dans lesquels du cyanure de sodium et du cyanure de potassium sont produits en Europe sont énumérés dans le tableau 6.33.

<b>Emplacement (ville, pays)</b>	<b>Produit(s)</b>
Wesseling, Allemagne	NaCN liquide NaCN solide KCN solide
Geleen, Pays-Bas	NaCN liquide
Billingham, Royaume-Uni	NaCN liquide
Ludwigshafen, Allemagne	NaCN liquide
Anvers, Belgique	NaCN liquide
Kolin, République Tchèque	NaCN liquide
Pitesti, Roumanie	NaCN liquide
Seal Sands, Royaume-Uni*	NaCN liquide
Saint-Avold, France*	NaCN liquide
Roussillon, France*	NaCN liquide
* utilisation captive	

**Tableau 6.33: Sites dans lesquels du cyanure de sodium et du cyanure de potassium sont produits en Europe**

La capacité de mondiale production des cyanures est actuellement d'environ 650 000 tonnes pour un marché d'environ 500 000 tonnes. La capacité de production européenne est actuellement d'environ 140 000 tonnes pour un marché d'environ 80 000 tonnes.

#### **6.5.1.5 Caractéristiques de l'industrie européenne des cyanures**

En Europe, de grosses entreprises (plus de 250 employés) et de moyennes entreprises (entre 50 et 249 employés) fabriquent des cyanures. La main d'œuvre utilisée pour faire fonctionner les installations de production de cyanures au sein de ces entreprises est généralement inférieure à 60 personnes. La production est réalisée dans des installations de taille moyenne en utilisant un mode de fonctionnement continu, ces installations faisant partie d'un complexe chimique plus grand, dans lequel la matière première à base d'HCN est fabriquée (en raison du fait que l'HCN pose de sérieux problèmes de transport).

#### **6.5.1.6 Données économiques**

Les différences de valeur marchande entre NaCN et KCN reflètent souvent les différences de valeur de marché entre leurs matières premières NaOH et KOH. La valeur de KOH étant considérablement plus élevée que celle de NaOH, KCN est plus cher que NaCN. Selon le « *Chemical Market Reporter* » du 8 décembre 2003, les prix de ventes en Europe de NaCN/KCN sont également sujets à des fluctuations sur le marché mondial. Selon ce rapport, les prix étaient en majorité inférieurs à 1650 USD par tonne pour NaCN (pureté de 100 %), et inférieurs à 3000 USD par tonne pour KCN (pureté de 100 %).

Ces dernières années, la production de cyanures s'est regroupée dans une certaine mesure en Europe, entraînant la fermeture d'un certain nombre de sites de production.

## 6.5.2 Procédés et techniques appliqués

### 6.5.2.1 Principaux types de procédés de production

Deux principaux types de procédés sont disponibles dans le monde entier pour la production des cyanures:

- le procédé de fusion
- le procédé de dissolution dans l'eau.

Dans le procédé de fusion, une source de cyanure n'est pas nécessaire en tant que matière première; les cyanures sont produits à partir de composés non cyanurés (réaction de sodium métal avec du charbon et de l'ammoniac). Il en résulte des cyanures solides contenant diverses impuretés, par exemple à partir de noir de charbon en utilisant du charbon comme matière première.

Quand les cyanures sont produits avec le procédé de dissolution dans l'eau (également appelé procédé de neutralisation), la source de cyanure est fournie par la matière première à base d'HCN. Puisque les cyanures doivent être appliqués avec un contre-ion qui rend le cyanure stable et rentable à produire, NaOH (pour la production de NaCN) ou KOH (pour la production de KCN) est utilisé en tant qu'agent de neutralisation. La production d'HCN est donc une étape intermédiaire importante pour la production des cyanures alcalins. Cependant, pour la raison indiquée au début de cette section, la production d'HCN n'est pas abordée dans ce document.

De nos jours, le procédé de dissolution dans l'eau est la méthode la plus communément utilisée dans le monde entier. Les procédés de fusion peuvent uniquement être compétitifs quand le coût de l'électricité est suffisamment bas. Cette section se concentre uniquement sur le procédé de dissolution dans l'eau car le procédé de fusion n'est pas utilisé industriellement en Europe.

Le schéma 6.25 montre un exemple des principales étapes de production des cyanures en utilisant un procédé de dissolution dans l'eau. Les cyanures liquides sont produits à la suite d'une étape de neutralisation/cristallisation suivie de la filtration du produit. Les cyanures solides (en poudre, en granules ou en agglomérats) sont produits à la suite d'étapes de procédé ultérieures: séchage, compactage, granulation, séparation de la poussière fine et enfin tamisage ou agglomération.

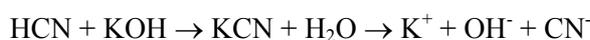
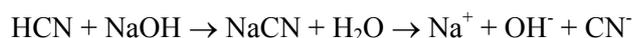
Water	Eau
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Inputs to process	Entrées au procédé
HCN (liquid or gas)	HCN (liquide ou gaz)
NaOH/KOH 50% + purity check	NaOH/KOH 50% + contrôle de pureté
NaOH	NaOH
Natural gas	Gaz naturel
Oxygen	Oxygène
Neutralisation/crystallisation	Neutralisation/cristallisation
Separation from fine dust	Séparation de la poussière fine
Granulation	Granulation
Compaction	Compactage
Drying	Séchage
Filtration	Filtration
Air circulation	Circulation de l'air
Air heating	Chauffage de l'air
Detoxification unit	Unité de détoxification
NaOH scrubber	Laveur au NaOH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> scrubber	Laveur au H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sieving	Tamassage
Briquetting	Briquetage
Granular material	Matériau granulaire
To customers	Aux clients
Steam	Vapeur
Ammonium-sulphate sent to a nearby HCN production plant where large amounts of ammonium sulphate are produced	Sulfate d'ammonium envoyé vers une usine de production d'HCN voisine où de grandes quantités de sulfate d'ammonium sont produites
NaCN recycled	NaCN recyclé
Process steps to produce solid cyanides	Étapes de procédé pour produire des cyanures liquides
Additional process steps to produce solid cyanides	Étapes de procédé supplémentaires pour produire des cyanures solides
Liquid cyanide	Cyanure liquide
Waste gas	Gaz résiduels
Waste water	Eaux usées
30 % NaCN	30 % NaCN
40 % KCN	40 % KCN
To WWTP	Vers la SEEU

### Schéma 6.25: Principales étapes pour la production de cyanure de sodium ou de potassium en utilisant un procédé de dissolution dans l'eau

En Europe, les cyanures sont produits sous forme liquide et sous forme solide. Les solutions de cyanure sont généralement concentrées afin d'obtenir la meilleure efficacité possible pour le transport. Les solutions de cyanure sont utilisées quand le site de l'industrie d'application est suffisamment proche du site de production de cyanure afin de conserver les coûts de transport des solutions compétitifs par rapport aux coûts de la production des solides (c.-à-d. l'évaporation de l'excès d'eau et la formulation du matériau solide).

#### 6.5.2.2 Chimie du procédé

La formation des cyanures correspond à une simple réaction chimique de neutralisation entre un acide faible (HCN) et une base forte (OH<sup>-</sup>). La réaction de neutralisation est indiquée pour la production de NaCN et de KCN:



Un sel alcalin est formé en raison du pH basique dans l'eau après dissolution/hydrolyse du sel de cyanure et de la formation/libération ultérieure d'OH<sup>-</sup> dans l'eau.

### **6.5.2.3 Stockage et manipulation des matières premières et produits chimiques auxiliaires**

#### **Matières premières**

Les matières premières utilisées pour la production des cyanures sont HCN, NaOH ou KOH et de l'eau.

HCN étant un produit qui pose de sérieux problèmes de transport, les usines de production de cyanure sont situées à proximité des usines de production d'HCN ou à proximité des usines produisant du HCN en tant que sous-produit (par exemple de production d'acrylonitrile). L'HCN fourni est toujours maintenu en mouvement et à une température d'environ 5 °C afin d'éviter une polymérisation.

NaOH et KOH sont fournis à l'installation de production de cyanure depuis un parc de stockage par l'intermédiaire d'un conduit. Ces matières premières sont produites dans le complexe chimique où l'installation est située ou sont livrées par des fournisseurs externes au parc de stockage par voie maritime, ferroviaire ou routière. Les matières premières NaOH et KOH sont stockées dans des réservoirs en acier ou en acier inoxydable avec une capacité entre 50 et 1000 m<sup>3</sup>. Tous les réservoirs sont équipés des dispositifs de sécurité nécessaires (par exemple une protection contre le débordement, un confinement secondaire et un double fond).

De l'eau peut être utilisée comme matière première dans une proportion qui dépend de la concentration en cyanure exigée par les clients pour le produit de cyanure liquide.

#### **Produits chimiques auxiliaires**

Pour la production de NaCN/KCN, aucun produit chimique auxiliaire n'est nécessaire.

Pour la détoxification des résidus de cyanure, l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou des produits chimiques à base de chlore, et de l'acide sulfurique sont utilisés. Ces produits chimiques sont stockés dans des réservoirs appropriés et livrés à l'usine de cyanure par un conduit.

### **6.5.2.4 Neutralisation/cristallisation**

La réaction de neutralisation entraîne une libération d'énergie de 460 kJ/mol. Cette énergie est utilisée dans la vaporisation ultérieure de l'eau pour former les cristaux NaOH ou de KOH (cristallisation).

La réaction de neutralisation nécessite que les matières premières HCN et NaOH ou KOH soient en proportions stœchiométriques. L'utilisation de dispositifs de mélange spéciaux et l'addition de 0,2 – 3 % d'excès de NaOH ou de KOH empêche la polymérisation d'HCN. Le rendement de la réaction de neutralisation est supérieur à 98 % par rapport à l'HCN. Cela signifie que tout l'HCN utilisé est transféré dans le produit final NaCN ou KCN et que seules des pertes minimales d'HCN se produisent.

Simultanément à la réaction de neutralisation ou dans une seconde étape, de l'eau est vaporisée sous pression réduite et le cyanure de métal alcalin est précipité à moins de 100 °C (cristallisation). Plus le temps de résidence du cyanure en solution est court, plus le produit est propre et plus la teneur en produits d'hydrolyse et en impuretés en fer sera faible [1, Ullmann, 2001]. L'eau évaporée est condensée avant de pénétrer dans l'unité de détoxification du cyanure. Une réaction secondaire se produisant dans le cristalliseur (c.-à-d. l'hydrolyse du cyanure) entraîne la formation de NH<sub>3</sub> qui doit être réduit.

La réaction de neutralisation entraîne la formation de sel de NaCN (ou KCN) dissout (solution de NaCN à 46 % quand du NaOH 50 % et une matière première HCN pure à 99% sont utilisés; solution de NaCN à 47 % quand du KOH 50 % et une matière première HCN pure à 99%). Ultérieurement, la solution brute peut être concentrée ou diluée avec de l'eau, en fonction du produit final requis. Généralement, le but est de former une solution concentrée de cyanure contenant environ 30 % de cyanure de sodium ou 40 % de cyanure de potassium.

#### **6.5.2.5 Filtration**

Les cristaux de NaCN ou KCN sont séparés de la solution par filtration (des filtres à tambour ou filtres-presses sont utilisés en tant que dispositif de filtration). En fonction du dispositif de filtration utilisé, entre 2 et 15 % de l'eau reste dans le cyanure solide. La solution est alors redirigée vers le cristalliseur et les cristaux sont introduits dans l'étape de séchage.

#### **6.5.2.6 Séchage**

Les cristaux de NaCN (qui contiennent encore environ 12 % d'eau) sont séchés (à environ 300 °C) avec de l'air chaud exempt de CO<sub>2</sub> qui circule dans une boucle fermée dans le procédé (voir schéma 6.25). Les étapes de séchage et de filtration sont mises en œuvre avec un léger vide afin que de petites quantités supplémentaires d'air puissent être aspirées. L'air en excès contaminé par du HCN et du NH<sub>3</sub> est dirigé vers un système de nettoyage de l'air. L'air contaminé est traité dans un système de lavage qui utilise du NaOH pour réduire HCN et de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour réduire NH<sub>3</sub>. L'air en excès peut également être incinéré dans des chauffes-air s'il est contaminé par des composés organiques, comme le benzène. Après le séchage, les cristaux sont séparés dans des cyclones. A ce stade, les sels de cyanure contiennent jusqu'à 0,5 % d'humidité.

#### **6.5.2.7 Compactage**

Les cristaux qui possèdent une densité apparente faible sont pressés dans des cylindres rotatifs pour augmenter leur densité apparente. Les cristaux compactés sont alors granulés.

#### **6.5.2.8 Granulation**

Les cristaux de cyanure sont granulés dans un granulateur rotatif à lames.

#### **6.5.2.9 Séparation de la poussière fine/tamisage/briquetage**

L'étape de granulation pouvant créer de la poussière fine, cette poussière est séparée avant la production des granules. Une faible teneur en poussière fine dans les granules entraîne des avantages en termes de sécurité et de traitement du produit sur le site du client. Les granules sont ensuite soit emballées soit mises sous forme de briquettes ou de poudre. Les fins sont séparées des granules sur un tamis. Les briquettes sont formées dans une machine à presser possédant des cylindres rotatifs.

#### **6.5.2.10 Emballage et stockage des cyanures**

Les cyanures solides sont généralement placés dans des cylindres en acier plaqué (contenant généralement entre 50 et 100 kg de produits) ou dans des sacs d'une tonne (généralement en polypropylène et équipés d'une doublure intérieure en polyéthylène en tant que protection supplémentaire

et pour rendre l'emballage étanche à la fois à l'air et à l'eau) qui sont transportés dans des caisses en contreplaqué. Le couvercle du cylindre est fixé avec une bague de blocage et hermétiquement fermé.

Les cylindres sont généralement utilisés pour les clients issus d'industries plus petites (par exemple la galvanoplastie) et les caisses en contreplaqué pour ceux issus d'industries plus importantes (particulièrement pour l'industrie minière).

Le conditionnement consigné qui permet de multiples utilisations est une alternative importante à l'application d'emballage jetable. L'emballage jetable et le conditionnement consigné sont tous deux utilisés dans le monde entier pour le transport des cyanures solides.

Une alternative pour le transport des cyanures est un système appelé « *Solid to Liquid System (SLS)* » (système solide-liquide). Les cyanures solides sont placés dans une unité contenant environ 20 tonnes de matériau. Cette unité est transportée vers le site du client et les cyanures solides sont dissouts dans l'installation de l'utilisateur et pompés vers une installation de stockage. L'unité de transport peut fréquemment être remplie à nouveau avec du matériau cyanure solide.

L'emballage choisi pour les cyanures solides dépend de considérations techniques, économiques et environnementales.

Les cyanures liquides sont toujours transportés dans un conditionnement consigné (cylindres métalliques ou wagons). Le cyanure liquide est économiquement viable uniquement dans un rayon limité de l'usine de production. La concentration de la solution peut être ajustée pour s'assurer qu'aucune précipitation ne se produit même en hiver. Le cyanure liquide est facile à manipuler et est la forme privilégiée quand de grandes quantités de cyanures sont requises et quand des solutions aqueuses peuvent être utilisées.

Tout l'emballage doit satisfaire aux conditions officielles pour le transport de substances toxiques (approbation UN), et il est étiqueté conformément à la réglementation sur les transports. Les cylindres métalliques et les caisses en contreplaqué chargés en produits sont stockés dans une zone couverte spéciale (dans laquelle seuls des cyanures sont stockés) équipée de systèmes de sûreté et de sécurité contre l'incendie de grand envergure (par exemple la zone de stockage est munie d'un grillage, équipée de portes verrouillées et d'un toit afin d'empêcher l'eau de pluie de pénétrer; l'utilisation d'eau est interdite pour éteindre un incendie dans la zone de stockage).

#### **6.5.2.11 Manipulation et stockage des cyanures**

[1, Ullmann, 2001]

La stabilité des cyanures solides dans des conditions sèches et sans air est très élevée, même à des températures assez élevées. Les cyanures solides et liquides réagissent avec le dioxyde de carbone pour libérer de l'HCN seulement quand ils sont exposés à de l'air humide :



Les cyanures sont stockés dans un endroit sec et protégé contre la corrosion. Les salles de stockage sont bien ventilées. Le stockage des cyanures est séparé des oxydants forts (par exemple les nitrates, les chlorates, l'acide nitrique et les peroxydes), des acides, des aliments et des denrées alimentaires, du dioxyde de carbone, de l'eau et des produits contenant de l'eau.

La zone de stockage des cyanures est clairement délimitée et le personnel non autorisé n'a jamais accès aux salles dans lesquelles les cyanures sont stockés ou traités. Une zone de stockage de cyanure est donc séparée des autres zones, par exemple par des grillages ou des murs. En cas d'urgence, les extincteurs à poudre, les douches de sécurité, les douches oculaires et les antidotes sont disponibles à proximité immédiate.

De l'acier inoxydable est utilisé en tant que matériau de construction pour l'équipement qui est en contact des solutions de cyanure. Cependant, les solutions de cyanure concentrées sont stockées dans des conteneurs en acier ou en acier inoxydable qui sont protégés contre les fuites par un récipient en béton résistant aux bases.

Avant d'être emballé (dans des conteneurs en vrac ou des wagons) et envoyés aux clients, les solutions de cyanure sont stockées sur le site de production dans des réservoirs en acier ou en acier inoxydable qui ont une capacité de 50 à 1000 m<sup>3</sup>. Tous les réservoirs sont équipés des dispositifs de sécurité nécessaires (par exemple une protection contre le débordement, un confinement secondaire et un double fond).

Travailler avec des cyanures nécessite d'observer les plus grandes précautions et d'adhérer le plus strictement possible à toutes les mesures de sécurité. Il n'est pas autorisé de travailler seul, de manger, de boire, de fumer, d'utiliser du tabac, ou de mâcher du chewing-gum (lors de la manipulation de cyanure). Il est également interdit de stocker des aliments, des boissons ou de fumer des matériaux dans la zone de cyanure. La production de cyanures est mise en œuvre dans des systèmes entièrement hermétiques afin d'éviter tout contact entre le cyanure et la peau et les yeux, ainsi que l'inhalation de poussière de cyanure ou de gaz d'acide cyanhydriques. Si un danger de contamination au cyanure existe, des gants, des chaussures et un tablier en caoutchouc, et des lunettes de sécurité ou une protection pour le visage et pour la tête doivent être disponibles immédiatement. Des douches de sécurité et des douches oculaires sont situées à proximité immédiate de chaque zone de cyanure.

### 6.5.3 Consommation et niveaux d'émission

La consommation de matières premières, de produits chimiques auxiliaires, d'énergie et d'eau pour la production de cyanures est illustrée dans le schéma 6.25. Les émissions dans l'air issues de la production de cyanures sont indiquées dans le schéma 6.26, et les émissions dans l'eau dans le schéma 6.27.

Les émissions issues de la production de cyanures se composent principalement d'HCN et de NH<sub>3</sub> dans les effluents gazeux et de cyanures dans les effluents liquides.

#### 6.5.3.1 Consommation de matières premières et de produits chimiques auxiliaires

La réaction de neutralisation/cristallisation (voir section 6.5.2.4) nécessite les matières premières HCN et NaOH ou KOH dans des proportions stœchiométriques, ainsi qu'un léger excès de NaOH ou de KOH (0,2 – 3 %). Le rendement de la réaction (par rapport au HCN) est supérieur à 98 %. La quantité de matières premières nécessaire pour produire une tonne de NaCN et une tonne de KCN respectivement est indiquée dans le tableau 6.34.

Produit	NaOH	KOH	HCN
	tonnes		
<del>NaCN</del>	0,82		0,55
<del>KCN</del>		0,87	0,42

**Tableau 6.34: Quantité de matières premières nécessaires pour produire une tonne de NaCN et une tonne de KCN respectivement**

A l'heure actuelle, HCN est produit par la réaction directe d'alcane avec de l'ammoniac, et indirectement en tant que sous-produit de la fabrication d'acrylonitrile (25 % de l'acide cyanhydrique aux Etats-Unis et 20 % en Europe occidentale est obtenue en tant que sous-produit dans la fabrication de l'acrylonitrile par l'oxydation du propane et du propylène en présence d'ammoniac [1, Ullmann, 2001]).

Quand HCN arrive dans une usine d'acrylonitrile, les impuretés présentes dans la matière première HCN (HCN pur à 99 %) incluent principalement du benzène (environ 70 ppm). Il n'existe aucune impureté significative dans la matière première HCN.

NaOH et KOH avec une très faible teneur en métaux lourds sont utilisés dans la production de cyanures afin de limiter la libération des métaux lourds dans l'environnement issue du procédé de production afin de satisfaire aux conditions de l'industrie galvanoplastique (voir section 6.5.1.2).

Pour la destruction oxydante (dans l'unité de détoxification) des résidus de cyanure contenus dans les effluents d'eau, de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) ou des produits chimiques à base de chlore sont utilisés. NaOH et de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) sont utilisés dans le système de nettoyage de l'air pour réduire HCN et de  $NH_3$  après l'étape de séchage. Dans une installation produisant 20000 tonnes de NaCN (base sèche) par an, 100 tonnes de matériau de détoxification ( $H_2O_2$  ou des produits chimiques à base de chlore), moins de 50 tonnes d' $H_2SO_4$  et moins de 100 tonnes de NaOH sont utilisées.

### **6.5.3.2 Consommation d'énergie**

Les coûts énergétiques pour la production de cyanure sont principalement basés sur l'électricité et la vapeur. L'électricité est utilisée pour alimenter les systèmes de contrôle, les moteurs et les pompes et pour chauffer les réservoirs et les tuyaux utilisés pour transporter NaOH. Du gaz naturel est utilisé pour alimenter les séchoirs à air. De la vapeur est utilisée dans la cristallisation et dans l'unité de détoxification des eaux usées. La vapeur est produite par des chaudières à haute pression.

La consommation de vapeur va de 1,3 à 1,5 tonne de vapeur/tonne de NaCN/KCN 100 %. La consommation d'électricité va de 0,1 – 0,15 MWh/tonne de NaCN/KCN 100 %.

### **6.5.3.3 Consommation en eau**

De l'eau est utilisée dans la production de cyanures pour :

- la préparation de la solution de cyanure
- l'équipement de nettoyage
- l'équipement de refroidissement.

Pour la production de la solution de cyanure (concerne uniquement les étapes de neutralisation/cristallisation and et de filtration), de l'eau est requise en tant que matière première en dosant la conduite. La majeure partie de l'eau nécessaire pour produire une solution de cyanure commercialement viable provient d'une solution caustique (NaOH ou KOH) qui est une source d'eau majeure. L'eau supplémentaire nécessaire est de l'eau douce ou de l'eau du procédé.

L'eau est également utilisée pour les équipements de refroidissement (par exemple les tours de refroidissement).

De plus, l'eau est utilisée pour les équipements de nettoyage du procédé (eaux de lavage et de rinçage). Après le nettoyage, les eaux contaminées en cyanure sont recueillies et réutilisées dans le procédé de

production. Les eaux avec une faible concentration en cyanure sont introduites dans l'unité de détoxification unit.

### 6.5.3.4 Émissions dans l'air

Les émissions dans l'air pour une usine de production de cyanure pleinement opérationnelle, qui produit du NaCN et du KCN en tant que produit solide et en solution, sont indiquées dans le tableau 6.35.

Polluant	Émissions dans l'air <sup>1</sup>
	g/tonne 100 % NaCN ou KCN
HCN	0,5 – 2
NH <sub>3</sub>	0,7 – 3
NO <sub>x</sub>	100 – 500
COV	0 – 0,01

<sup>1</sup> Les valeurs ont été calculées à partir des mesures des émissions dans diverses usines de production de cyanures. Les fourchettes indiquent la meilleure pratique en fonction du procédé et de la technologie utilisés et des conditions spécifiques au site qui varient d'un site à l'autre (c.-à-d. le traitement des eaux usées). Par exemple, un site publie une fréquence pour l'analyse d'une émission tous les trois mois

**Tableau 6.35: Émissions dans l'air issues d'une usine de production de cyanure pleinement opérationnelle**

Air heating	Chauffage de l'air
Drying	Séchage
HCN	HCN
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
COV	COV
CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>
Off-gas from process	Gaz de dégagement issu du procédé
Final émissions in air	Emissions finales dans l'air
NaOH scrubber	Laveur au NaOH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> scrubber	Laveur au H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

### Schéma 6.26: Émissions dans l'air issues de la production de cyanures

#### Solutions de NH<sub>3</sub> et d'HCN

NH<sub>3</sub> et HCN sont les contaminants présents dans l'excès d'air provenant de l'étape de séchage.

NH<sub>3</sub> est formé à la suite de l'hydrolyse des cyanures à haute température. Le cyanate (OCN<sup>-</sup>) est formé et entraîne la formation ultérieure de NH<sub>3</sub>.

HCN provient de l'étape de neutralisation/cristallisation, comme une matière première qui n'a pas réagi.

NH<sub>3</sub> et HCN sont réduits dans un système de lavage qui use NaOH pour la réduction du HCN et de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour la réduction de NH<sub>3</sub>. La solution contenant le NaCN récupéré dans le laveur basique est recyclée dans le procédé de production. La solution contenant le sulfate d'ammonium récupéré dans le laveur acide est recyclée, c.-à-d. vers une usine de production d'HCN voisine dans laquelle de grandes quantités de sulfate d'ammonium sont produites en tant que sous-produits imposés.

Pour des raisons d'hygiène et de sécurité, des dispositifs de surveillance sont installés pour détecter NH<sub>3</sub> et HCN dans les secteurs de travail.

## Emissions de CO<sub>2</sub> et de NO<sub>x</sub>

Les émissions de CO<sub>2</sub> et de NO<sub>x</sub> proviennent de la combustion du gaz naturel utilisé pour alimenter les réchauffeurs d'air qui servent à sécher les cristaux de NaCN/KCN avant le compactage. Les gaz de combustion (CO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub>) issus des réchauffeurs sont émis dans l'air.

Toutes les mesures sont prises pour atteindre le taux d'émission horaire de NO<sub>x</sub> le plus faible possible. Ceci comprend :

- l'optimisation de la construction du brûleur
- la réduction des composants azotés dans les gaz du procédé
- la séparation des courants gazeux avec une concentration en COV élevée des courants gazeux ne contenant aucune contamination par des COV
- la réduction des débits.

## Emissions de COV

Les émissions de COV proviennent de l'incinération de l'air contaminé par des composés organiques (comme le benzène qui peut être une impureté contenue dans la matière première HCN – voir section 6.5.3.1) dans les réchauffeurs d'air mentionnés ci-dessus. Les COV sont réduits dans les réchauffeurs d'air.

### 6.5.3.5 Émissions dans l'eau

Les eaux usées proviennent principalement de l'étape de neutralisation/cristallisation. Les émissions dans les eaux usées se composent principalement de cyanure libre dans les courants d'eaux usées.

CN <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>
TOC	COT
COD	DCO
Total N	N total
water volume	Volume d'eau
Waste Water Treatment Plant (WWTP) with biological treatment	Station d'épuration des eaux usées (SEEU) avec traitement biologique
Neutralisation/crystallisation	Neutralisation/cristallisation
Detoxification unit	Unité de détoxification
To receiving water	Vers les eaux réceptrices
Waste water from process	Eaux usées issues du procédé
Final émissions in air	Emissions finales dans l'air

### Schéma 6.27: Emissions dans les eaux issues de la production de cyanures

L'excès d'eau issu de la concentration des solutions de cyanure est évaporé dans l'étape de cristallisation et soit renvoyé vers le procédé après condensation, soit dirigé vers l'unité de détoxification.

Après détoxification (voir section 6.5.4.1), la concentration en cyanure dans l'effluent d'eau traité qui est dirigé vers les voies d'eau urbaines est largement inférieure à 0,01 ppm de cyanure libre.

Alors que la majorité de l'eau qui est évaporée est ensuite condensée, une petite quantité des vapeurs et des gaz non condensables doit être traitée avant d'être libérée dans l'air. Ceci est réalisé en utilisant des laveurs, une incinération, ou une combinaison des deux. Les systèmes de laveur humide utilisent des solutions de lavage conçues pour contenir ou pour neutraliser les gaz non condensables. Les efficacités de réduction pour ces systèmes sont supérieures à 98 %. L'incinération ou les systèmes d'oxydation thermique sont également utilisées pour la détoxification des gaz. Les efficacités de réduction pour ces systèmes sont supérieures à 99 %.

Les niveaux de rejet dans une station d'épuration des eaux usées (SEEU) issues d'une usine de production de cyanure typique, qui produit du NaCN et KCN en tant que produit solide et en solution, sont indiqués dans le tableau 6.36. Ces niveaux sont indiqués après détoxification et avant le traitement biologique dans la station d'épuration des eaux usées.

Polluant	Émissions vers une SEEU
	g/tonne NaCN ou KCN 100 %
NH4 <sup>(+)</sup> -N	400 – 2000
DCO	800 – 4000
CN-	0,4 – 6
COT	300 – 1500

**Tableau 6.36: Niveaux de rejet vers une SEEU issus d'une usine de production de cyanure typique**

### 6.5.3.6 Déchets solides

Aucun déchet solide n'est généré à la suite de la réaction chimique (par exemple, aucun déchet de cyanure solide). Les produits à base de cyanure solide hors des spécifications sont recyclés dans le procédé de production, en les dissolvant dans les eaux contaminées par des cyanures et en les réinjectant dans l'étape de neutralisation/cristallisation.

D'un autre côté, les isolations contaminées, les gants usagés et l'emballage endommagé (provenant du des opérations de remplissage ou de stockage) sont des déchets solides issus du procédé de production. Tous les déchets solides sont lavés avec de l'eau afin d'éliminer tout le cyanure avant l'élimination (les métaux sont recyclés dans le broyeur en acier; le reste est éliminé ou incinéré). Les eaux de lavage contenant des cyanures sont dirigées vers l'unité de détoxification afin d'être traitées.

### 6.5.3.7 Emissions d'odeur et de bruit

Les principales sources de bruit dans les usines de cyanure sont les moteurs, les pompes et les ventilateurs. Le bruit est régulièrement surveillé afin qu'il ne devienne pas une nuisance. L'odeur n'est pas un problème dans les installations de production de cyanure.

### 6.5.3.8 Surveillance

La surveillance de l'air est effectuée par des calculs ou par des mesures. Certaines indiquent que les émissions dans l'air sont surveillées sur une période allant de un à trois ans, et que l'efficacité du système de nettoyage de l'air est surveillée quotidiennement.

Les émissions dans l'eau sont continuellement surveillées (dans certains cas, avec une analyse en ligne pour le cyanure libre et le cyanure total ou sur une base (analyse) régulière (la plupart du temps quotidienne) en fonction du polluant.

## 6.5.4 Techniques à considérer pour la détermination de la MTD

### 6.5.4.1 Destruction des cyanures issus des gaz résiduaux et des eaux usées en utilisant de l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en tant qu'agent oxydant

#### Description

Les cyanures (sous la forme d'HCN gazeux) sont éliminés des gaz résiduaux en utilisant un laveur avec une solution de NaOH (ou de KOH). La solution est circulée entre une cuve de tampon et le laveur. La solution est régulièrement soumise à un prélèvement et changée si la teneur en ions OH<sup>-</sup> libre est trop faible afin d'obtenir l'absorption du HCN depuis le courant d'air. La solution utilisée chargée en cyanures est alors reconditionnée (le reconditionnement consiste principalement en un mélange de la solution utilisée afin d'obtenir une concentration relativement constante/homogène de CN<sup>-</sup>) avec d'autres courants d'eaux usées riches en CN<sup>-</sup> pour remplacer les matières premières dans l'étape de neutralisation/cristallisation (voir schéma 6.25). Un courant d'eaux usées avec une faible teneur en CN<sup>-</sup> quitte l'unité de reconditionnement. Le cyanure restant est détruit avec les courants d'eaux usées ayant une faible teneur en CN<sup>-</sup> en utilisant un ajustement du pH et une destruction oxydante avec de l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Un schéma de principe de cette technique est indiqué dans le schéma 6.28.

NaCN or KCN solution	Solution de NaCN ou de KCN
Buffer	Tampon
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Waste water to biological treatment	Eaux usées vers le traitement biologique
NaOH or KOH solution	Solution de NaOH ou de KOH
Water with low cyanide content	Eau avec une teneur en cyanure faible
Scrubber	Laveur
Cleaned gas	Gaz nettoyé
Waste gas with traces of HCN	Gaz résiduaux avec des traces of HCN
pH adjustment	ajustement du pH
Oxidation	Oxydation
NaOH/KOH or H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH/KOH or H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Water with high cyanide content	Eau avec une teneur élevée en cyanure
Reconditioning	Reconditionnement
Return to process	Retour dans le procédé

#### Schéma 6.28: Destruction des cyanures dans les gaz résiduaux et les eaux usées

L'utilisation d'une technologie basée sur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (par opposition à l'hypochlorite, par exemple) ne génère pas de sels et de sous-produits AOX.



Il est commun de catalyser la réaction avec un métal de transition comme du cuivre, du vanadium, du tungstène ou de l'argent soluble à des concentrations de 5 à 50 mg/l. L'oxydation nécessite 1,26 kg d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par kg de cyanure [41, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.com, 2003].

## Bénéfices environnementaux obtenus

- élimination d'HCN/CN<sup>-</sup> dans les gaz résiduaire et les eaux usées.
- réutilisation des courants d'eaux usées en tant que matières premières
- pas d'AOX dans les eaux usées
- pas de déchets contaminés.

	Concentration	Débit massique	Référence
Gaz résiduaire	1 mg HCN/m <sup>3</sup>	3 g HCN/h	CyPlus, Allemagne
Eaux usées	1,1 mg CN <sup>-</sup> /l	2,3 g CN <sup>-</sup> /h	

Les niveaux d'émission obtenus (pour le rejet vers une SEEU biologique) sont indiqués dans le tableau 6.37.

**Tableau 6.37: Niveaux d'émission obtenus après destruction oxydante des cyanures**

### Effets croisés

- consommation d'énergie
- consommation d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- consommation de catalyseurs.

### Données de fonctionnement

		Débit et concentration à l'entrée du système de traitement	Référence
Capacité de traitement	Courant gazeux	3400 m <sup>3</sup> /h 50 mg HCN/m <sup>3</sup>	CyPlus, Allemagne
	Eaux usées avec une concentration élevée en CN <sup>-</sup>	1 m <sup>3</sup> /h 5 % CN <sup>-</sup>	
	Eaux usées avec faible concentration en CN <sup>-</sup>	15 m <sup>3</sup> /h 700 mg HCN/m <sup>3</sup>	
Efficacité globale	99,9 %		

**Tableau 6.38: Données de fonctionnement pour la destruction des cyanures**

Un pH de 9 – 10 doit être maintenu afin d'éviter la libération d'acide cyanhydrique (HCN).

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Données économiques

- réduction des coûts pour le traitement des eaux usées en raison de l'absence de charge en AOX. La technique est pratique dans certaines installations.

### Force motrice pour la mise en œuvre

- élimination des composés toxiques dans les gaz résiduaire et les eaux usées.

### Usines modèles

- CyPlus plant, Allemagne.

### Littérature de référence

[41, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.com, 2003]

### 6.5.4.2 Incinération de l'air du procédé contenant des composés organiques volatiles (COV)

#### Description

La matière première HCN contient de petites quantités de composés organiques volatiles (par exemple le benzène) qui peut être trouvé dans plusieurs courants d'air du procédé de production. Les courants d'air qui contiennent des COV sont identifiés et séparés des autres courants. Les courants d'air contenant des COV sont incinérés dans un réchauffeur d'air qui fonctionne au gaz naturel. L'énergie issue de l'incinération est utilisée pour chauffer l'air qui est utilisé pour sécher les cristaux de cyanure. Un schéma de principe de cette technique est indiqué dans le schéma 6.29.

Air with traces of VOC	Air avec des traces de COV
Combustion air	Air de combustion
Incineration with heat recovery	Incinération avec récupération de la chaleur
Circulation of process air	Circulation de l'air du procédé
Dry product	Produit sec
Dryer and gas-solid separator	Séchoir et séparateur gaz-solide
Natural gas	Gaz naturel
Moist product	Produit humide

#### Schéma 6.29: Incinération de l'air du procédé contenant des composés organiques volatiles (COV)

#### Bénéfices environnementaux obtenus

- élimination des COV (par exemple le benzène) issus des gaz résiduaux
- économie de carburant au gaz naturel en utilisant du benzène contenu dans les courants d'air en tant que carburant
- la chaleur récupérée à partir de l'incinération est utilisée pour sécher les cristaux de cyanure.

The niveaux d'émission obtenus sont indiqués dans le tableau 6.39.

	Concentration en COV	Débit massique	Référence
Gaz résiduaux	<0,6 mg/m <sup>3</sup>	0,4 g/h	CyPlus, Allemagne

Tableau 6.39: Niveaux d'émission obtenus après l'incinération des COV

#### Effets croisés

- aucun.

## Données de fonctionnement

		Débit et concentration à l'entrée du système de traitement	Référence
Capacité de traitement	Courant gazeux	2500 m <sup>3</sup> /h Concentration en benzène variable	CyPlus, Allemagne
Efficacité globale	99,9 %		

Tableau 6.40: Données de fonctionnement pour the l'incinération des COV

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Données économiques

- réduction des coûts énergétiques
- coûts d'investissement aussi faibles.

### Force motrice pour la mise en œuvre

- élimination des composés toxiques issus des gaz résiduels.

### Usines modèles

- CyPlus plant, Allemagne.

## 6.5.4.3 Système « *Cleaning-In-Place (CIP)* » (nettoyage sur place) pour l'équipement contaminé par des cyanures

### Description

Pendant la production, le cyanure solide s'accumule dans les conduits, les machines et les cuves et peut au bout du compte causer un dysfonctionnement ou un blocage de l'équipement. Un système « *Cleaning-In-Place (CIP)* » permet un nettoyage et un rinçage de l'équipement dans un système fermé. Avec ce système, les travailleurs ne sont pas exposés aux émissions nocives. Les eaux de rinçage contenant du cyanure sont recueillies dans un réseau de canalisation fermé et stockées dans des réservoirs. Elles sont ensuite recyclées dans le procédé afin de réduire l'utilisation d'eau douce en tant que matière première. De plus, les sels de cyanures en dehors des spécifications peuvent être dissouts dans les réservoirs de collection des eaux de rinçage et recyclés dans le procédé afin de réduire la quantité de déchets dangereux produits. Un schéma de cette technique est indiqué dans le schéma 6.30.

Rinsing water	Eaux de rinçage
Equipment with a CIP system	Équipement avec un système CIP
Water with high cyanide content	Eaux avec une teneur élevée en cyanure
Closed collecting system for rinsing waters	Système de collection fermé pour les eaux de rinçage
Recycling back into process	Recyclage dans le procédé
Return to process	Retour dans le procédé
Solid cyanide salts	Sels de cyanure solides

## Schéma 6.30: Système « *Cleaning-In-Place (CIP)* » pour l'équipement contaminé par des cyanures

### Bénéfices environnementaux obtenus

- pas de déchets solides contenant des cyanures
- recyclage des eaux usées contenant des cyanures dans le procédé
- réduction de la consommation de matières premières (c.-à-d. eau douce)
- protection des travailleurs
- réduction des émissions dans l'environnement et les zones de travail.

Les niveaux d'émission obtenus sont indiqués dans le tableau 6.41.

	Concentration	Débit massique	Référence
Déchet solide		0 kg/an	CyPlus, Allemagne

**Tableau 6.41: Niveaux d'émission obtenus associés au nettoyage de l'équipement contaminé par des cyanures**

### Effets croisés

- consommation d'énergie.

### Données de fonctionnement

		Débit et concentration à l'entrée du système de traitement	Référence
Capacité de traitement	Eaux de rinçage	15 m <sup>3</sup> /h Concentration en cyanure variable	CyPlus, Allemagne
Efficacité globale	99 % <sup>1</sup>		
<sup>1</sup> Les 1 % restant de cyanures se décomposent (hydrolyse) en sous-produits ou terminent dans l'unité de détoxification des cyanures			

**Tableau 6.42: Données de fonctionnement pour le nettoyage de l'équipement contaminé par des cyanures**

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Données économiques

- réduction des coûts pour le traitement des eaux usées
- réduction des coûts pour les matières premières.

### Force motrice pour la mise en œuvre

- réduction des émissions dans l'environnement et les zones de travail.

### Usines modèles

- CyPlus, Allemagne.

#### 6.5.4.4 Elimination d'HCN et de NH<sub>3</sub> des gaz résiduaire

##### Description

L'acide cyanhydrique (HCN) et l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) sont éliminés des gaz résiduaire en utilisant un laveur basique avec une solution de NaOH et un laveur acide avec une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pour chaque laveur, la solution est circulée entre une cuve de tampon et le laveur. La solution dans chaque laveur est régulièrement soumise à un prélèvement et change si la teneur en ions OH<sup>-</sup> libre est trop faible afin d'obtenir l'absorption du HCN depuis le courant d'air ou si la teneur en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> libre est trop faible afin d'obtenir l'absorption de l'ammoniac. La solution utilisée dans le laveur basique est recyclée dans le procédé pour remplacer les matières premières dans l'étape de neutralisation/cristallisation (voir schéma 6.25). La solution de sulfate d'ammonium formée dans le laveur acide peut être recyclée en dehors du site (par exemple dans des usines produisant des fertilisants).

Pour de raisons de sécurité, le confinement secondaire du laveur acide est complètement séparé du confinement secondaire du laveur basique et du reste du bâtiment de production, afin d'éviter, en cas d'accident, que des acides entrent en contact avec les solutions contenant du cyanure, une situation qui conduirait à l'émission d'HCN dans l'environnement.

Un schéma de principe de cette technique est indiqué dans le schéma 6.31.

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution	Solution de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution	Solution d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Acid scrubber	Laveur acide
Recycled back into the process	Recyclé dans le procédé
Buffer	Tampon
NaCN solution	Solution de NaCN
NaOH solution	Solution de NaOH
Alkaline scrubber	Laveur basique
Cleaned gas	Gaz nettoyé
Waste gas with traces of HCN et NH <sub>3</sub>	Gaz résiduaire contenant des traces d'HCN et de NH <sub>3</sub>
Recycled off-site	Recyclé en dehors du site
Secondary containment only for alkaline substances	Confinement secondaire uniquement destiné aux substances basiques
Secondary containment only for acidic substances	Confinement secondaire uniquement destiné aux substances acides

**Schéma 6.31: Elimination d'HCN et NH<sub>3</sub> des gaz résiduaire**

##### Bénéfices environnementaux obtenus

- élimination d'HCN et NH<sub>3</sub> des gaz résiduaire
- pas d'eaux usées issues du laveur basique (réutilisation de la solution du laveur basique dans le procédé pour remplacer les matières premières)
- la séparation stricte du confinement acide et basique réduit les émissions dangereuses potentielles en cas d'accident.

Les niveaux d'émission obtenus sont indiqués dans le tableau 6.43.

	Concentration	Débit massique	Référence
HCN	1 mg/m <sup>3</sup>	3 g/h	CyPlus, Allemagne
NH <sub>3</sub>	1,2 mg/m <sup>3</sup>	3 g/h	

**Tableau 6.43: Niveaux d'émission obtenus pour l'élimination d'HCN et NH<sub>3</sub> dans les gaz résiduaire.**

### Effets croisés

- consommation d'énergie.

### Données de fonctionnement

		Débit et concentrations à l'entrée du système de traitement	Référence
Capacité de traitement	Courant gazeux	3400 m <sup>3</sup> /heure 50 mg/m <sup>3</sup> HCN 250 mg/m <sup>3</sup> NH <sub>3</sub>	CyPlus, Allemagne
Efficacité globale	99,2 %		

**Tableau 6.44: Données de fonctionnement pour l'élimination d'HCN et de NH<sub>3</sub> issus des gaz résiduels**

### Applicabilité

- généralement applicable.

### Données économiques

- coûts de fonctionnement faibles
- réduction des coûts pour les matières premières.

### Force motrice pour la mise en œuvre

- élimination des composés toxiques issus des gaz résiduels.

### Usines modèles

- CyPlus, Allemagne.

#### **6.5.4.5 Conditionnement consigné pour le transport des cyanures solides**

##### **Description**

Outre l'emballage à usage unique, le conditionnement consigné est utilisé pour le transport des cyanures solides. Dans une ligne de remplissage, l'emballage (cylindres, boîtes, IBC) est rempli avec les cyanures. Une fois que le client a vidé les emballages, ils sont scellés et retournés au producteur. Une deuxième option est que le client démonte la partie de l'emballage qui n'est pas entrée en contact avec les cyanures (c.-à-d. caisse en contreplaqué), puis de la retourner au producteur, elle est alors vérifiée et remontée afin d'être réutilisée. Les clients peuvent être équipés de dispositifs de déchargement pour décharger le contenu de l'emballage dans un système fermé afin d'éviter l'exposition des travailleurs.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la quantité d'emballage et de déchets contaminés.

##### **Effets croisés**

- le transport pour le renvoi de l'emballage entraîne une consommation de carburant supplémentaire.

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

##### **Données économiques**

- réduction des coûts d'emballage (en fonction du contrat, le producteur ou le client doit prendre les coûts en charge)
- réduction des coûts de traitement des déchets.

##### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- réduction des déchets contaminés.

##### **Usines modèles**

- CyPlus, Allemagne.

## **6.5.4.6 Utilisation d'un système de contrôle automatisé pour faire fonctionner l'usine**

### **Description**

Le fonctionnement d'une usine de production de cyanure nécessite une surveillance importante et fréquente de plusieurs paramètres de fonctionnement, et des ajustements des conditions de procédé, particulièrement afin d'assurer le contrôle de la sécurité et de l'environnement. Un système de contrôle automatisé peut aider à surveiller des centaines de paramètres de fonctionnement et à faire automatiquement les réglages nécessaires afin de s'assurer d'un fonctionnement respectueux de la sécurité et de l'environnement. Par exemple, un système de contrôle automatisé des verrouillages automatiques peut être mis en œuvre afin d'éviter le surremplissage des réservoirs ou de réduire au minimum la production d'eaux usées.

### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des émissions
- réduction des eaux usées contaminées
- hygiène et sécurité des travailleurs
- réduction de la consommation de matières premières.

### **Effets croisés**

- aucun.

### **Applicabilité**

- généralement applicable.

### **Données économiques**

- légère réduction des coûts de production (par exemple énergie, traitement des déchets).

### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- contrôle plus efficace des conditions de procédé
- réduction des émissions.

### **Usines modèles**

- CyPlus, Allemagne.

### **6.5.4.7 Double confinement des usines de cyanure**

#### **Description**

Mêmes si toutes les mesures sont prises pour éviter les fuites, elles peuvent se produire dans les installations de production de cyanure (qu'elles proviennent de l'exploitation de l'usine ou en raison du fait que du ciment ou d'autres matériaux de travaux publics soient sujets à des fissures) et peuvent entraîner la présence d'eaux contaminées en cyanure sur le rez-de-chaussée de l'usine de production. La fourniture d'un double confinement pour le rez-de-chaussée et les bassins d'aspiration réduit la probabilité que le cyanure soit libéré sur le sol ou dans les eaux souterraines.

Le confinement est dimensionné pour contenir le volume du plus gros équipement dans le bâtiment. De l'acier, de l'acier inoxydable ou des matériaux plastiques spéciaux qui résistent aux cyanures, peuvent être utilisés pour le confinement.

#### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la contamination des sols
- réduction des matériaux de travaux publics contaminés.

#### **Effets croisés**

- aucun.

#### **Applicabilité**

- généralement applicable.

#### **Données économiques**

- fourchette de coûts étendue, à partir d'environ 100 euros pour 5000/m<sup>2</sup>, principalement en fonction du matériau de construction utilisé
- réduction des coûts de nettoyage et de mesures correctives.

#### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- amélioration de l'assurance qu'aucune fuite d'eau contaminée en cyanure ne se propage dans les sols.

#### **Usines modèles**

- CyPlus, Allemagne.

#### **6.5.4.8 Application du Code international de gestion des cyanures (CIGC)**

##### **Description**

Le Code International de Gestion des Cyanures (CIGC) pour la fabrication, le transport et l'utilisation des cyanure dans la production d'or est un code d'industrie volontaire développé par un comité à parties prenantes multiples formé sous l'auspice du Programmes des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) et du Conseil International des Métaux et de l'Environnement (CIME). C'est un programme volontaire de l'industrie minière de l'or, qui opère au niveau mondial. L'objectif du code est de garantir des normes très élevées pour la sécurité, l'environnement, et la qualité dans le monde entier en ce qui concerne la production, le transport et l'utilisation des cyanures dans l'extraction de l'or afin que l'homme et l'environnement soient protégés.

L'application du code dans les usines de production de cyanures englobe des activités comme l'audit, la certification et la formation du personnel de l'usine.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de l'impact global de la production des cyanures sur l'environnement.

##### **Effets croisés**

- aucun.

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

##### **Données économiques**

Aucune économie ne sera réalisée grâce à l'application du code. Les coûts dépendent des normes que le producteur de cyanure utilise déjà – cela signifie donc que les coûts seront moins élevés pour les producteurs qui ont déjà mis en œuvre un système de gestion environnemental important, et des coûts plus élevés pour les autres.

L'audit peut prendre une journée, et les préparations en interne pour cet audit peuvent prendre de plusieurs jours à plusieurs semaines avec certaines conséquences, par exemple des coûts de personnels associés.

##### **Usines modèles**

- CyPlus, Allemagne.

##### **Littérature de référence**

<http://www.cyanurecode.org/>

#### **6.5.4.9 Mesures de stockage pour les cyanures solides**

##### **Description**

Les cyanures solides sont emballés dans des emballages certifiés UN pour le transport de matières dangereuses et sont stockées dans l'usine de cyanure dans des bâtiments de stockage spécialement conçus. Ces bâtiments de stockage sont munis de grillage et verrouillés afin d'interdire l'accès au personnel non autorisé. Les cyanures solides se dissolvent facilement dans l'eau, les bâtiments de stockage sont donc construits de telle sorte qu'aucun eau de pluie et aucune eau de surface ne puisse pénétrer dans le bâtiment. De plus, l'utilisation d'eau est interdite pour éteindre des incendies dans le bâtiment (des mousses alcalines doivent être utilisées en tant qu'agent extincteur. L'utilisation de mousses acides est interdite car de l'HCN pourrait être libéré en utilisant ce genre de mousse).

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la contamination des sols et de l'eau
- réduction des matériaux de travaux publics contaminés.

##### **Effets croisés**

- aucun.

##### **Applicabilité**

- généralement applicable, quand les sels de cyanure solides sont stockés dans des emballages.

##### **Données économiques**

- coûts de construction peu élevés.

##### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- amélioration des normes de sécurité et de sûreté.

#### **6.5.4.10 Utilisation de NaOH et de KOH avec une faible teneur en métaux lourds**

##### **Description**

NaOH et KOH sont des matières premières importantes pour la production de NaCN et de KCN. La qualité d'ensemble de ces matériaux est principalement influencée par leurs procédés de production respectifs. Basé sur ces procédés, les sels de métaux lourds peuvent être des ingrédients de ces substances caustiques à diverses plages de concentration.

Une des utilisations majeures des cyanures est la galvanoplastie. Dans ces applications, différents types d'ions de métaux sont précipités, principalement sur des surfaces métalliques. Le procédé galvanoplastique et la qualité des produits finaux sont fortement influencés par les sels de métaux lourds présents dans la solution. Dès lors, afin d'obtenir des produits finaux de haute qualité, la teneur des ions métalliques non désirés dans tout produit chimique doit être aussi faible que possible. Pour ces procédés galvanoplastiques, les cyanures sont produits avec une très faible teneur en sels de métaux lourds, basée sur l'utilisation de NaOH et de KOH avec une très faible teneur en métaux lourds.

Lors de la production de cyanures, les métaux lourds présents dans les matières premières NaOH et KOH peuvent également être transférés dans les résidus pendant le procédé. Cet effet peut conduire à la mise en œuvre de mesures supplémentaires pour satisfaire aux normes sur les soins de santé au travail et peut entraîner la génération de déchets supplémentaires dangereux.

### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction de la quantité de déchets contenant ions de métaux lourds
- l'exposition du personnel aux métaux lourds, particulièrement le mercure, le plomb, et le nickel est réduite
- l'optimisation technique des procédés conduit également à des performances environnementales optimales

### **Effets croisés**

- aucun.

### **Données de fonctionnement**

- teneur totale en métaux lourds < 5 ppm, Hg < 0,1 ppm.

### **Applicabilité**

- généralement applicable quand les cyanures sont utilisés en galvanoplastie ou dans un autre procédé sensible aux ions de métaux lourds.

### **Données économiques**

- réduction des déchets dans les installations de galvanoplastie
- qualité améliorée des produits finaux
- moins d'effort de surveillance et de traçage des résidus de métaux lourds dans le procédé
- durée de vie potentiellement plus longue des produits finaux.

### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- optimisation du procédé et qualité du produit final.

### **Usines modèles**

- CyPlus, Allemagne.

#### **6.5.4.11 Niveau de connaissance élevé et formation continue du personnel**

##### **Description**

Le procédé complexe de production des cyanures, l'utilisation de technologies modernes, le fait que des substances hautement toxiques soient générées et que des situations d'urgence puissent se produire mettent beaucoup de pression sur le personnel de l'usine, en particulier ses opérateurs. Afin de s'assurer que le nombre d'incidents soit réduit au minimum, d'éviter les accidents et de réduire le risque d'erreur dans les situations d'urgence, un niveau de connaissance spécifique et des programmes de formation sont mis en œuvre. Au-delà, d'une formation de base en génie chimique et en exploitation, le personnel de l'usine est continuellement formé sur les travaux. Sa compétence peut régulièrement être évaluée et ses performances peuvent être enregistrées à la suite d'examens écrits et pratiques. De plus, tous les opérateurs sont régulièrement formés sur la façon de réagir aux situations d'urgence, sur l'hygiène et la sécurité au travail, et sur les règlements de sécurité concernant les produits et le transport.

##### **Bénéfices environnementaux obtenus**

- réduction des risques d'incident et d'accident qui pourraient entraîner des émissions dans l'air, dans l'eau et dans les sols.

##### **Effets croisés**

- aucun.

##### **Applicabilité**

- généralement applicable.

##### **Données économiques**

Un meilleur niveau de connaissance et une formation continue du personnel conduit à une meilleure prise de décision lorsque des problèmes sont rencontrés (y compris les incidents et les situations d'urgence) et en fin de compte à une réduction des coûts de production.

##### **Force motrice pour la mise en œuvre**

- améliorer les normes de sécurité.

##### **Usines modèles**

- CyPlus, Allemagne.

## 6.5.5 Meilleures techniques disponibles

En prenant note de l'introduction sur les MTD du chapitre 5 et en se souvenant que la MTD générique pour le secteur SIC est également définie dans le chapitre 5, cette section présente les conclusions MTD spécifiques qui sont généralement applicables à la production de cyanures. Dès lors, la MTD pour la production de cyanures est la combinaison d'éléments génériques présentés dans le chapitre 5 et d'éléments spécifiques indiqués dans cette section.

### Choix des matières premières

La MTD :

6.5.1 réduit au minimum la quantité de déchets dans le procédé de production en utilisant des matières premières NaOH/KOH avec une faible teneur en métaux lourds (voir section 6.5.4.10).

### Émissions dans l'air

La MTD :

6.5.2 permettra d'obtenir les niveaux d'émission indiqués dans le tableau 6.45 (voir section 6.5.3.4).

Polluant	Émissions dans l'air 1
	g/tonne 100 % NaCN ou KCN
HCN	0,5 – 2
NH <sub>3</sub>	0,7 – 3
NO <sub>x</sub>	100 – 500
COV	0 – 0,01

1 Les valeurs ont été calculées à partir des mesures des émissions dans diverses usines de production de cyanures. Les fourchettes indiquent la meilleure pratique en fonction du procédé et de la technologie utilisés et des conditions spécifiques au site qui varient d'un site à l'autre (c.-à-d. le traitement des eaux usées). Par exemple, un site publie une fréquence pour l'analyse d'une émission tous les trois mois

**Tableau 6.45: Niveaux d'émission dans l'air associés à la MTD pour la production de cyanures**

Dans la production de cyanures solides, la MTD :

6.5.3 réduira au minimum les émissions de COV issues de l'étape de séchage en incinérant l'air du procédé contenant des COV afin d'obtenir un rendement d'élimination de 99.9 % et en réutilisant l'énergie de l'incinération pour sécher les cristaux de cyanure (voir section 6.5.4.2).

La MTD :

6.5.4 réduira au minimum les émissions d'HCN et de NH<sub>3</sub> et obtiendra les niveaux d'émissions indiqués dans le tableau 6.45, par exemple en utilisant un laveur basique avec une solution de NaOH pour réduire HCN et un laveur acide avec une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour réduire NH<sub>3</sub> (voir section 6.5.4.4).

La MTD :

6.5.5 réduira au minimum les émissions de NO<sub>x</sub> en utilisant une combinaison des techniques suivantes (voir section 6.5.3.4):

- optimisation de la construction du brûleur
- réduction des composants d'azote dans les gaz du procédé
- séparation des courants gazeux avec des concentrations élevées en COV de ceux n'étant pas contaminé avec des COV
- réduction des débits.

## Gestion des eaux usées

La MTD :

6.5.6 obtiendra les niveaux de rejet indiqués dans le tableau 6.46 (voir section 6.5.3.5).

Polluant	Emissions dans une SEEU
	g/tonne 100 % NaCN ou KCN
NH <sub>4</sub> <sup>(+)</sup> -N	400 – 2000
DCO	800 – 4000
CN <sup>-</sup>	0,4 – 6
COT	300 – 1500

**Tableau 6.46: Niveaux de rejet dans l'eau à l'entrée de la SEEU associée à la MTD pour la production of cyanures**

La MTD :

6.5.7 réduira au minimum l'émission de cyanures dans l'eau en utilisant des techniques qui oxydent les cyanures (par exemple, en utilisant des peroxydes – comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, voir section 6.5.4.1). Utiliser de l'hypochlorite est également une MTD quand le courant d'effluent de cyanures est exempt de matériaux organiques et quand aucun hypochlorite libre n'est laissé dans l'effluent après la réaction d'oxydation.

La MTD :

6.5.8 réduira au minimum la consommation de matières premières en reconditionnant les résidus aqueux contenant des cyanures afin de remplacer les matières premières quand cela est techniquement possible (voir section 6.5.4.1).

## Prévention de la pollution des sols

La MTD :

6.5.9 utilisera une protection pour les sols et des systèmes entièrement hermétiques pour la production des cyanures (voir section 6.5.2.11).

La MTD :

6.5.10 utilisera une zone couverte spéciale équipée de systèmes de grande envergure contre les incendies pour stocker les cyanures (voir section 6.5.2.10).

La MTD :

6.5.11 fournira un double confinement pour le rez-de-chaussée et des bassins d'aspiration dans les zones de production et de stockage (voir section 6.5.4.7). Ceci implique :

- a. la fourniture d'un confinement qui est dimensionné pour contenir le volume du plus gros équipement du bâtiment
- b. l'utilisation d'acier, d'acier inoxydable ou de matériaux plastiques spéciaux pour le confinement, qui résistent aux cyanures.

## Energie

La MTD :

6.5.12 réduira au minimum la consommation d'énergie en recyclant la chaleur libérée lors de la réaction de neutralisation pour vaporiser l'eau dans l'étape de cristallisation ultérieure (voir section 6.5.2.4).

### Consommation en eau

La MTD :

6.5.13 réduira au minimum la consommation d'eau douce par une combinaison des éléments suivants :

- a. réutilisation du filtrat issu de l'étape de filtration dans le cristalliseur (voir section 6.5.2.5)
- b. réutilisation des eaux de nettoyage dans le procédé de production (voir section 6.5.4.3 et 6.5.3.6)
- c. utilisation d'un système de nettoyage sur place (voir section 6.5.4.3).

### Stockage et emballage du produit

La MTD :

6.5.14 réduira au minimum les risques d'accidents en stockant les cyanures dans des zones séparées des secteurs où se trouvent les oxydants forts (par exemple les nitrates, les chlorates, l'acide nitrique et les peroxydes), l'eau ou les produits contenant de l'eau sont stockés (voir section 6.5.2.11).

La MTD :

6.5.15 réduit au minimum la quantité de résidus solides, par exemple en utilisant le conditionnement consigné pour le transport des cyanures solides (voir section 6.5.4.5).

### Stockage des cyanures solides

La MTD :

6.5.16 stockera les cyanures solides dans des bâtiments de stockage couverts, munis de grillage et verrouillés. Ceci inclut à la fois (voir section 6.5.4.9):

- a. s'assurer qu'aucune eau de pluie et aucune eau de surface ne puisse pénétrer les bâtiments de stockage
- b. fournir des mousses alcalines en tant qu'agent extincteur d'incendie dans les bâtiments de stockage afin de l'utiliser en cas d'incendie.

### Fonctionnement de l'usine

La MTD :

6.5.17 utilisera un système de contrôle automatisé pour faire fonctionner l'usine (voir section 6.5.4.6).

La MTD :

6.5.18 appliquera les principes du code international de gestion des cyanures (voir section 6.5.4.8). Ceci inclut à la fois :

- a. application de normes élevées pour la sécurité, l'environnement et la qualité dans la production des cyanures
- b. mise en œuvre d'activités comme l'audit, la certification, et la formation du personnel de l'usine.

### Formation du personnel

La MTD :

5.18 disposera d'un personnel avec un niveau de connaissance élevé, et bénéficiant d'une formation continue (voir section 6.5.4.11). Ceci inclut tous les points suivants :

- a. disposer d'un personnel qui possède une formation de base en génie chimique et en exploitation
- b. constamment former le personnel de l'usine sur les travaux
- c. régulièrement évaluer et enregistrer les performances du personnel
- d. régulièrement former le personnel sur la façon dont ils doivent réagir aux situations d'urgence, sur l'hygiène et la sécurité au travail, et sur les règlements de sécurité concernant les produits et le transport.

### **6.5.6 Techniques émergentes**

Ce sont des procédés de production de cyanure brevetés qui conduisent à la formation directe de cyanure dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant une solution basique et de l'HCN gazeux comme matières premières.

D'autres procédés ont été brevetés pour sécher les cristaux de cyanure dans un réacteur à lit fluidisé (brevet Degussa).

Cependant, ces procédés ne sont pas actuellement pas appliqués industriellement et ne peuvent donc pas encore être considérés pour la MTD, mais comme des techniques émergentes.

Tout procédé conduisant directement à un matériau solide transportable qui satisfait aux normes de qualité et de sécurité requises par le client peut idéalement être considéré comme une MTD. C'est le cas des procédés brevetés pour former des granules de cyanure – mais ce procédé n'est pas encore utilisé pour des opérations à grand échelle et doit être considéré comme une technologie émergente.

Les développements concernant l'élimination électrochimique des cyanures dans les eaux usées sont abordés dans la section 7.4.

## 7 TECHNIQUES EMERGENTES

### 7.1 Décontamination des gaz d'échappement et des eaux usées à l'aide d'échangeurs d'ions inorganiques chimiquement modifiés et de charbons actifs

[38, Dr. Boenke, 2005]

#### Généralités

Ce projet financé par l'UE mettra en œuvre des recherches approfondies et établira une usine semi-pilote pour la production d'adsorbants destinés à l'élimination des ions de métaux lourds, des radionucléides et des substances toxiques organiques dans les déchets industriels et l'eau potable. De nouveaux catalyseurs pour la décontamination du H<sub>2</sub>S, du CO et du NO dans les gaz d'échappement seront étudiés. Le projet combinera les dernières réalisations dans le domaine du développement et des applications de nouveaux adsorbants (ionites inorganiques) et de catalyseurs (principalement basés sur des charbons synthétiques, d'écorce et de noyau de fruit, ainsi que des oxydes de composition diverse). Des méthodes de synthèse ont été déjà développées et une technologie pour la production d'ionites inorganiques a été mise en place, basée sur des hydroxydes de titane et de zirconium insolubles et des phosphates sous forme de granules sphériques qui possèdent une haute résistance mécanique et une chimie de surface bien régulée. Il a été démontré que ces matériaux avaient de bien meilleures propriétés que celles de la plupart des résines échangeuses d'ions produites industriellement dans de nombreux pays. Par conséquent, ce projet vise à déterminer les conditions optimales pour la décontamination des ions Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, As<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> et Hg<sup>2+</sup> dans les eaux d'égout ordinaires. L'application de ces ionites, combinées à des charbons actifs et oxydés, s'avère très bénéfique dans l'élaboration de cartouches destinées à une utilisation domestique afin d'éliminer de l'eau potable un grand nombre de contaminants organiques, de radionucléides (qui ont pollué l'environnement après l'accident de Tchernobyl) et d'ions de métaux lourds, en particulier les microquantités de plomb que l'on retrouve dans l'eau potable dans quelques pays, par exemple le Royaume-Uni et l'Allemagne. Le projet peut être divisé en plusieurs activités de recherche : la préparation des matériaux adsorbants; la caractérisation des matériaux comme par exemple les propriétés de surface, la morphologie et les propriétés mécaniques ; les échanges ioniques ; le comportement catalytique ; l'optimisation.

#### Réalisations

Le niveau prévu d'accomplissement des deux objectifs est relativement différent. En ce qui concerne les matériaux carbonés activés (y compris adsorption et catalyse), les travaux préliminaires conduits par les différents participants et l'existence d'une usine semi-pilote de production permettront de parvenir à la pré-industrialisation des matériaux. La probabilité de succès est plus élevée pour l'adsorption d'ions que pour la catalyse destinée à la destruction des polluants gazeux. L'utilisation des ionites inorganiques comme adsorbants est plus prospective. Il est prévu que le potentiel des nouveaux matériaux soit examiné et que leur efficacité soit comparée à celle des matériaux carbonés.

#### Littérature de référence

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>

<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>

<http://www.cordis.lu/en/home.html>

## **7.2 Utilisation de déchets industriels, plus particulièrement les résidus pétrochimiques, pour la production d'énergie avec de faibles émissions**

[38, Dr. Boenke, 2005]

### **Généralités**

Le concept est basé sur un système confidentiel de combustion combiné à un système de traitement à sec en deux étapes des gaz de combustion et une chaudière existante. La chambre de combustion est constituée d'une chambre à tourbillonnement élevé et substœchiométrique, suivie d'une chambre de postcombustion, à laquelle de l'air secondaire est ajouté tout en s'assurant d'un temps de séjour de 0,3 s et d'une température de 1200°C. La géométrie particulière, combinée à la configuration de l'écoulement conduisent à une combustion complète, avec des niveaux de formation de NO<sub>x</sub>, de CO et de dioxines faibles. Les gaz de combustion sont désulfurés par injection de calcaire broyé, et ceci combiné à la recirculation des gaz de combustion ramène la température à 1100 – 1150°C. Après récupération de la chaleur, la chaux en poudre et la vapeur sont ajoutées afin d'éliminer l'HCl. Pour terminer, les gaz de combustion sont nettoyés à l'aide des filtres à manches.

### **Réalisations**

L'usine qui utilise cette technique a commencé à pleinement fonctionner en septembre 1988. La capacité de brûleur a été variée entre 120 et 450 kilogrammes d'huile/heure tandis que pour tous les essais celle d'air de combustion fourni était de 125 m<sup>3</sup>/h. La température de fonctionnement du four était dans la fourchette 1150 – 1250°C et contrôlée en recyclant les gaz de combustion. Le système de purification des gaz de combustion a été considérablement modifié et il a été conclu que la désulfuration des gaz chauds n'était pas nécessaire alors que pour l'élimination d'HCl, une combinaison d'injection de calcaire et de vapeur dans le réacteur de déchloration s'est avérée efficace et a résolu tous les problèmes de fonctionnement dus à l'accumulation de solides et de CaCl<sub>2</sub>. Aucun problème n'a été rencontré avec le filtre à manches.

Les mesures d'émission de poussière, de CO, de SO<sub>2</sub>, d'HCl et de carbone total sont effectuées de manière continue tandis que les mesures d'émission des composés halogénés inorganiques (HF, phosgène), des aromatiques BTEX, des hydrocarbures chlorés, des PCB et des PCDD sont effectuées périodiquement. Il a également été noté qu'aucune quantité significative de phosgène, d'aromatiques BTEX, d'hydrocarbures chlorés et de biphényles polychlorés n'est émise par l'installation et ces derniers étaient toujours largement en dessous des limites établis par la TA Luft. Cependant, les émissions de dioxines par les fours étaient toujours proches des limites spécifiées par la TA Luft, et bien que ces limites aient rarement été dépassées, l'entrepreneur prévoit de continuer le travail de développement dans ce secteur. Néanmoins, il peut être conclu, du point de vue des émissions, que le laboratoire de four avec tourbillonnement brûlait les huiles usagées de manière efficace. Pendant la période de démonstration qui s'est achevée en décembre 1989, l'usine de démonstration a réalisé presque 80% de la capacité prévue de combustion des huiles usagées et environ 50 % de l'économie d'énergie visée. La capacité réduite était due à l'optimisation technique au niveau du système de purification des gaz de combustion tandis que l'économie d'énergie réduite était due à l'utilisation d'un ancien type de chaudière à rayonnement existant à la place d'une chaudière à convection.

### **Littérature de référence**

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>

<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>

<http://www.cordis.lu/en/home.html>

### **7.3 Filtration de l'air pour la réduction des composés chromés volatiles dans le secteur de la tannerie**

[38, Dr. Boenke, 2005]

#### **Objectifs**

Le but de ce projet financé par l'UE est d'identifier des technologies innovantes pour la réduction des polluants atmosphériques (principalement le chrome) présents dans les effluents d'air du secteur de la tannerie, et qui seront appliquées aux usines de petite taille, principalement pour une utilisation dans les petites et moyennes entreprises ; une option pratique combinera une efficacité raisonnable à des coûts d'investissement et d'entretien réduits. Un prototype de système de filtrage innovant pour les composés chromés sera développé, testé et certifié avec la participation directe des utilisateurs finaux partenaires. Le système devra être conforme à des conditions techniques, mais aussi économiques précises, qui peuvent garantir une applicabilité réelle et durable (également pour de plus petites sociétés de tannerie).

#### **Littérature de référence**

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>

<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>

<http://www.cordis.lu/en/home.html>

### **7.4 Développement et application d'électrodes en céramique perfectionnées pour l'élimination électrochimique des cyanures dans les eaux usées**

[38, Dr. Boenke, 2005]

#### **Généralités**

Les bains contenant des composés cyanurés s'avèrent être parmi les plus utilisés dans l'industrie galvanique. Cette présence industrielle remarquable des cyanures a été grandement remise en cause en raison de leur toxicité élevée. Parmi les nouvelles méthodes de traitement des eaux usées contaminées par des cyanures, l'oxydation électrocatalytique des polluants inorganiques sur des électrodes en céramique à haute surtension en oxygène peut être notée. Des exemples de cette technique sont les anodes appelées « dimensionnellement stables » (*Dimensionally Stable Anodes, (DSA)*) qui sont utilisées dans l'industrie du chlore et de la soude. Un projet financé par l'Union Européenne a pour but de développer les électrodes poreuses en céramique ayant une activité électrocatalytique plus élevée en raison de leur rapport surface/volume important. Le point de départ sera la technologie DSA, et différentes procédures de traitement des poudres de céramique, comme des structures de type SnO et pérovskite qui seront appliquées.

L'élimination électrochimique des cyanures dans les eaux usées étant une technique qui consomme beaucoup d'énergie, sa viabilité d'un point économique pour la production des cyanures décrits dans la section 6.5 est mise en doute. Cependant, la technique pourrait être applicable dans les cas où les traitements chimiques (c.-à-d. oxydation chimique) ne sont pas réalisables ou possibles (comme dans les applications à faible volume et d'utilisation finale, pour lesquelles une usine consacrée uniquement au traitement des eaux usées n'est pas économiquement viable).

#### **Littérature de référence**

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>

<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>

<http://www.cordis.lu/en/home.html>

## 8 Remarques finales

La Directive IPPC ne définit pas le terme « Speciality Inorganic Chemicals » (*Spécialités Chimiques Inorganiques*) et il n'existe pas de définition courante de ce terme dans l'industrie. Ceci a donné lieu à une difficulté pour définir la portée du présent document et nécessite une gestion soignée de l'interface éventuelle avec d'autres BREF chimiques, en particulier le LVIC-S BREF [24, Bureau Européen de l'IPPC, 2004].

Il est important de remarquer que les techniques de réduction des fins de canalisation rapportées comme ayant été utilisées dans le secteur des SIC au cours du présent travail sont toutes des techniques couramment employées dans le secteur de la chimie qui sont décrites plus en détail dans le CWW BREF [21, Bureau Européen de l'IPPC, 2003].

Il y avait certaines questions au début du présent travail qui incluaient le fait de savoir si l'acide cyanhydrique (le HCN, qui est une matière première importante pour les substances SIC – par exemple les cyanures, voir Section 6.5) et l'hydrazine devaient être considérées ou non dans la portée des SIC. Il a été considéré que ces deux substances ne sont pas des substances SIC. Cependant, ce sont toutes deux des produits chimiques inorganiques et leur production donne lieu à des problèmes importants d'environnement et mérite donc d'être couvert dans un document BREF. Comme l'acide cyanhydrique est un produit chimique fabriqué en de grands volumes, sa production pourrait être abordée dans une révision du document LVIC-AAF BREF. Pour ce qui concerne l'hydrazine, il n'y a que deux producteurs en Europe qui utilisent des moyens de production différents et une situation de concurrence féroce, ceci pouvant par conséquent constituer un obstacle pour un échange significatif d'informations sur les MTD.

### 8.1 Calendrier du travail

L'échange d'informations sur les Meilleures Techniques Disponibles (MTD) pour la production de SIC a été menée à bien pendant environ deux ans, d'octobre 2003 à novembre 2005. Le travail impliquait deux réunions plénières du GTT (*Groupe de Travail Technique*) et deux ébauches complètes du présent document furent établies pour consultation par la totalité du GTT. Les étapes de ce travail pour le présent document sont présentées dans le Tableau 8.1.

Réunion de démarrage	27-28 octobre 2003
Première ébauche établie pour consultation	Septembre 2004
Seconde ébauche établie pour consultation	Mai 2005

**Tableau 8.1: Etapes pour le travail sur le BREF des Spécialités Chimiques Inorganiques**

Après la réunion finale, une courte consultation du GTT a eu lieu sur le résumé exécutif, les remarques finales, et le chapitre et des sections des MTD revus a été organisé avant l'ébauche finale du présent document.

## 8.2 Sources des informations et du développement du présent document

Du fait qu'il avait été décidé lors de la réunion de démarrage de cibler six familles de substances SIC (c'est-à-dire des spécialités de pigments inorganiques, des composés phosphorés, des silicones, des explosifs inorganiques, des cyanures et des sels inorganiques de nickel), les informations soumises ne concernaient que ces familles, couvrant ainsi partiellement l'ensemble du secteur des SIC qui recouvrirait manifestement un plus grand nombre de substances chimiques.

Le GTT (composé de 67 experts des Etats membres, de l'Industrie et de la Commission européenne en même temps que d'une ONG Environnementale) était la principale source d'informations utilisée pour élaborer le présent document.

Le GTT fournit l'introduction au travail sur les SIC principalement avec :

- des rapports et des documents élaborés pour fournir des informations ciblées pour le développement du présent document (c'est-à-dire pour chacune des familles illustratives des substances SIC abordées)
- des commentaires sur les deux ébauches établies (environ 600 commentaires ont été reçus sur la première ébauche et environ 400 commentaires ont été reçus sur la seconde)
- des réponses aux demandes d'informations complémentaires développées par le Bureau européen de l'IPPC
- des réponses aux e-mails et aux appels téléphoniques du Bureau européen de l'IPPC
- visites des sites.

Les rapports soumis par l'Allemagne [2, Dr. Köppke, 2003, 5, Dr. Köppke, 2003, 11, Dr. Köppke, 2004, 17, Rudolph and Köppke, 2003], Cefic [10, ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSOM/VdMi, 1998, 16, CEFIC Cyanide Sector and Working Group, 2004], et par l'UEE [15, Castresana, 2004] peuvent être considérés comme étant les blocs principaux de la construction de la première ébauche du présent document.

Malgré le fait que, lorsque la première ébauche a été établie, l'attention du GTT a été attirée par le manque d'informations concernant la consommation et les niveaux d'émissions dans le secteur des SIC et les techniques à considérer pour la détermination des MTD (Chapitre 4 et Sections 6.X.4 du présent document), il ne fut envoyé que des informations supplémentaires limitées en réponse à la consultation

sur la première ébauche. Cependant, la deuxième ébauche ajouta un supplément d'informations dans le Chapitre 4 (sur les techniques courantes à considérer dans la détermination des MTD) essentiellement avec des techniques dérivant de la partie spécifique et illustrative du présent document (Chapitre 6) et à partir du CWW BREF.

Dans la deuxième ébauche du présent document, la section concernant les sels inorganiques solubles de nickel (qui figuraient à la Section 6.6 de la première ébauche) fut supprimée. Cette décision fut prise parce que le travail sur cette section n'avancait pas à la même vitesse que les autres sections et que le fait d'amener cette section au même niveau d'avancement pourrait avoir compromis l'objectif de la tenue de la réunion plénière finale du GTT avant fin 2005 (la réunion finale du GTT eut lieu du 21 au 24 novembre 2005). Les informations échangées sur la production de sels inorganiques solubles de nickel rendirent difficile, voir même impossible, d'en arriver à des conclusions sur les MTD. Malgré cela, et afin de conserver les très précieuses informations qui avaient été fournies pour une utilisation future (par exemple pour la révision du présent document), il a été préparé un document distinct qui compile les résultats des informations échangées sur la production de ces substances [49, Bureau Européen de l'IPPC, 2005]. En outre, il convient de remarquer que les parties génériques et courantes ont été développées de telle sorte que le présent document peut être employé dans le processus d'autorisation d'installations produisant des spécialités chimiques ne recouvrant pas spécifiquement le Chapitre 6.

Certaines informations pour le travail sur les SIC ont été également obtenues en visitant des installations de SIC. Un total de neuf installations de SIC ont été visitées par le Bureau européen IPPC pour le présent document. Ces visites ont été faites en Italie (pour les pigments), en France (pour les silicones), en Espagne (pour les explosifs), en Allemagne (pour les composés phosphorés et les cyanures) et en Finlande (pour les sels inorganiques de nickel). Ces visites ont été organisées et généralement accompagnées par un membre du GTT.

En outre, le Bureau Européen de l'IPPC a développé un questionnaire afin de rassembler des données spécifiques au site (ou spécifiques à l'installation) en particulier au sujet de la consommation et des niveaux d'émission ainsi que des techniques employées pour minimiser les impacts environnementaux sur les installations de SIC. Cependant, un nombre très limité de ces questionnaires ont été remplis et retournés au Bureau Européen de l'IPPC. L'industrie indiquait que le manque de réponse était dû à des soucis de confidentialité pour certaines informations demandées. Le questionnaire est présenté sous forme d'Annexe au présent document (Voir Section 9.1).

### **8.3 Niveau de consensus atteint**

Les conclusions du travail, et particulièrement sur les MTD pour le secteur des SIC, ont été convenues lors de la réunion plénière finale du GTT en novembre 2005. Le consensus a été atteint et aucun avis contraire n'a été enregistré lors de cette réunion finale. Ceci doit être considéré dans une perspective dans laquelle il y a peu de données de performances réelles fournies par l'industrie. Les principales raisons en sont l'importante concurrence et le faible nombre d'entreprises dans certains secteurs des SIC (en particulier pour la production de silicones et de composés phosphorés).

Il n'a été tiré aucune conclusion générique sur les MTD pour ce qui est de la réduction de métaux lourds dans les eaux résiduaires. Cependant, des conclusions sur les MTD pour la réduction des métaux lourds à partir d'eaux résiduaires spécifiques à trois des cinq familles illustratives de substances SIC abordées dans le présent document ont été tirées pour les pigments spécialités inorganiques (voir Section 6.1.5, MTD 6.1.11 et MTD 6.1.12), pour les silicones (voir Section 6.2.5, MTD 6.3.14) et pour les explosifs

inorganiques (voir Section 6.4.5, MTD 6.4.7). Pour les informations sur la réduction des métaux lourds dans la production de substances non couvertes dans les sections des familles illustratives du présent document, le GTT recommande de se référer au document CWW BREF [21, Bureau Européen de l'IPPC, 2003].

## **8.4 Recommandations pour des travaux futurs**

Du fait que nombre de techniques entraînant des avantages environnementaux employées dans le secteur des SIC ont été déjà décrites dans d'autres documents BREF (en particulier dans le document CWW BREF), elles ne sont que brièvement décrites dans le Chapitre 4 du présent document. Cependant, des questions spécifiques concernant l'application de ces techniques au secteur de l'industrie des SIC ne sont pas toujours mentionnées, en particulier sous les titres Données opérationnelles, Applicabilité, et Exemples d'usines. Des travaux futurs pourraient fournir les informations manquantes.

Il existe généralement un manque de données sur les performances réelles obtenues sur la consommation et les niveaux d'émission, et plus spécifiquement sur les données concernant la consommation d'énergie et d'eau. Dans le domaine des explosifs SIC, les données présentées dérivent essentiellement d'une installation espagnole (bien que la production d'explosifs inorganiques ait été identifiée dans plusieurs pays de l'UE au cours du présent travail – on pense que chaque Etat membre dispose d'installations produisant des explosifs inorganiques à des fins de défense nationale). Le manque de données sur les explosifs n'a pas permis que le GTT dérive les niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD pour le traitement des eaux résiduaires pour la production d'explosifs SIC. Dans le domaine des silicones, des composés phosphorés et des cyanures, les données fournies ont été regroupées, ceci rendant difficile de déterminer les MTD et les niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD. L'industrie a expliqué que certaines entreprises de SIC hésitaient à fournir des données de performance spécifiques à des installations (c'est-à-dire dégroupées) du fait que ces informations pouvaient être présentées dans le présent document de telle sorte que leur confidentialité ne pourrait pas être garantie ou de telle sorte que les concurrents pourraient être amenés à estimer les coûts de production (ce que l'industrie a expliqué comme étant contraire aux lois de la concurrence). Les travaux futurs pourraient rechercher des données sur les performances réelles supplémentaires (dégroupées) pour chacune des familles illustratives déjà couvertes dans le présent document ainsi que pour toute nouvelle famille illustrative. Ceci permettrait de dériver les niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD en particulier pour le traitement des eaux résiduaires dans la production de silicones et d'augmenter le nombre de polluants abordées dans les conclusions des MTD concernant la réduction des métaux lourds dans la production des pigments inorganiques (MTD 6.1.12). Pour préserver la confidentialité des informations et pour respecter les lois de la concurrence, les données dégroupées considérées comme sensibles pourraient être présentées dans le présent document de manière regroupée une fois que le Bureau Européen de l'IPPC aura réalisé l'analyse nécessaire.

Il s'est produit un manque d'informations sur les techniques employées ou qui auraient pu être employées dans le secteur SIC pour économiser de l'énergie ou pour récupérer la chaleur et/ou l'énergie. Ces informations pourraient être recueillies en même temps que les données associées sur les performances. Ceci est particulièrement important pour les productions de SIC grosses consommatrices d'énergie telles que les pigments, les composés phosphorés et les silicones.

Il s'est produit un manque d'informations reçues des dix nouveaux Etats membres malgré le fait que des installations de SIC ont été identifiées dans ces pays (par exemple des explosifs inorganiques, des cyanures). Les futurs travaux pourraient fournir les informations manquantes.

Le présent document comporte très peu d'informations sur la surveillance. En outre, lorsque les données sur les niveaux d'émission et de consommation ont été soumises, le régime de surveillance associé aux données n'était pas toujours fourni. Ceci a généré un manque de clarté dans certaines conclusions sur les MTD dans lesquelles les niveaux d'émission ont été employés (par exemple, les conclusions sur les MTD génériques sur la réduction de la poussière totale, les conclusions sur les MTD sur la réduction de la poussière totale pour la production de pigments inorganiques). Les travaux futurs pourraient observer ces questions de plus près (par exemple les émissions caractéristiques du secteur, les problèmes particuliers de surveillance, les techniques de surveillance spécifiques aux secteurs et spécifiques aux substances, l'assurance qualité de l'ensemble de la chaîne des informations concernant la surveillance).

Comme indiqué précédemment à la Section 8.2, ainsi que dans d'autres parties du présent document, l'échange d'informations sur les sels inorganiques solubles de nickel ne pouvait pas être réalisé dans une mesure telle que des conclusions sur les MTD pouvaient être tirées, et il a donc été décidé de retirer la section sur les sels inorganiques de nickel. En se basant sur les informations déjà soumises qui ont été compilées dans un document séparé (voir Section 8.2), les travaux futurs pourraient apporter les informations manquantes qui permettront de tirer les conclusions sur les MTD pour cette famille de SIC (en particulier les données sur les performances réelles particulières sur les consommations et les émissions ainsi que sur les techniques candidates à considérer pour les MTD). En outre, les sels inorganiques solubles de nickel ne sont pas les seuls sels inorganiques qui pourraient être considérés dans la portée des SIC. Les travaux futurs pourraient donc comprendre l'élargissement de l'échange d'informations à d'autres sels inorganiques (par exemple les sels inorganiques de cuivre qui sont parfois produits dans les mêmes installations que les sels de nickel).

La production de pigments spécialités inorganiques par des procédés chimiques est couverte par le présent document et est abordée à la Section 6.1. Il y a d'autres modes de production pour la production de pigments spécialités inorganiques (par exemple les oxydes de fer), c'est-à-dire en employant des processus de production non chimiques. Les travaux futurs pourraient fournir une comparaison entre les modes de production chimiques et les modes de production non chimiques.

## **8.5 Sujets suggérés pour de futurs projets de R&D**

Les présents travaux ont identifié que la poussière est un des problèmes environnementaux majeurs pour la production de SIC. Le GTT a identifié plusieurs facteurs importants dont il faut tenir compte au moment de choisir les systèmes de réduction de la poussière. Ces facteurs concernent à la fois les caractéristiques de la poussière (par exemple la taille, le poids, la dureté – voir Section 4.4.2.1), ainsi que les propriétés du véhicule gazeux (par exemple débit, température, humidité). Cependant, les informations présentées dans le présent document ne mettent pas en corrélation ces facteurs avec les techniques de réduction présentées pour réduire la poussière (les techniques de réduction de la poussière sont décrites à la Section 4.4.2.1). Il serait donc profitable de mener à bien des recherches sur la pertinence de ces facteurs pour chacune des techniques présentées. Ceci non seulement serait avantageux pour une éventuelle révision du présent document à l'avenir mais également pour la révision d'autres BREF, en particulier le document CWW BREF.

Dans la production d'explosifs inorganiques, le plomb des eaux résiduaires est retiré par précipitation. Quand du carbonate de sodium est employé en tant qu'agent de précipitation, la teneur en plomb dans l'effluent aqueux après l'étape de précipitation est encore relativement élevé (par exemple 5 mg/l dans une installation espagnole). La recherche peut identifier les conditions spécifiques pour la production d'explosifs qui limitent les performances de la précipitation et les manières de les surmonter.

La CE lance et soutient, à travers ses programmes de DRT, une série de projets concernant les technologies propres, le traitement des effluents émergents et les technologies de recyclage et les stratégies de gestion. Ces projets pourraient potentiellement fournir une contribution utile à des examens de BREF. Les lecteurs sont donc invités à adresser au Bureau Européen de l'IPPC tous les résultats de recherches qui correspondraient à la portée du présent document (voir également la préface du présent document).

## REFERENCES

- 1 Ullmann (2001). "Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Electronic Release".
- 2 Dr. Köppke, K.-E. (2003). "Manufacture of Phosphorus Compounds", German Federal Environmental Agency, Berlin.
- 3 UNEP; ILO and WHO (1989). "Phosphorus trichloride and phosphorus oxychloride health and safety guide", World Health Organization (WHO), <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg035.htm>.
- 5 Dr. Köppke, K.-E. (2003). "Silicon and Silicon compounds", German Federal Environmental Agency, Berlin.
- 7 Dr. Held, W. (2003). "Silicones - Their Science, Production and Major Qualities", Centre Européen des Silicones.
- 8 European IPPC Bureau (2003). "Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage", European Commission.
- 9 Vito (2001). "Beste Beschikbare Technieken voor de Gieterijen", 90 382 0312 8.
- 10 ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSOM/VdMi (1998). "Ceramic Decorating Materials".
- 11 Dr. Köppke, K.-E. (2004). "BAT Notes for the Production of Silicones", CES - Centre Européen des Silicones.
- 15 Castresana, J. M. (2004). "SIC-EXPLOSIVES - CONTRIBUTION FROM UEE", Union Española de Explosivos, S.A.
- 16 CEFIC Cyanide Sector and Working Group (2004). "Proposal for BREF on Speciality Inorganic Chemicals (SIC) Cyanides", CEFIC.
- 17 Rudolph, P. D. and Köppke, D. (2003). "Investigations concerning Integrated Environmental Protection in Certain Industrial Productions (Manufacture of Speciality Chemicals) Industrial Inorganic Pigments", Federal Environmental Agency, Berlin.
- 18 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals", European Commission.
- 21 European IPPC Bureau (2003). "Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector", European Commission.
- 24 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Large Volume Inorganic Chemicals (Solids and others)", European Commission.
- 29 Cefic (2004). "Facts and Figures", Cefic, [http://www.cefic.org/factsandfigures/level02/profile\\_index.html](http://www.cefic.org/factsandfigures/level02/profile_index.html).
- 30 European IPPC Bureau (2003). "Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry", European Commission.
- 31 European IPPC Bureau (2000). "Reference Document on the application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems", European Commission.

## References

---

- 32 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants", European Commission.
- 33 European Industrial Gases Association (1999). "Hazards of inert gases", IGC Doc 44/00/E.
- 34 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration", European Commission.
- 35 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries", European Commission.
- 36 European IPPC Bureau (2003). "Reference Document on the General Principles of Monitoring", European Commission.
- 37 European IPPC Bureau (2003). "Draft Reference Document on Economics and Cross-Media Effects", European Commission.
- 38 Dr. Boenke, A. (2005). "List of Different Research Projects Relevant to Speciality Inorganic Chemicals (SIC) BREF", European Commission.
- 39 Karschunke, K. (2004). "Additional Information from UBA-Germany on the production of inorganic pigments", German Federal Environmental Agency, Berlin.
- 40 ZANTE, H. (2004). "Comments from SFEPA on BREF "Speciality inorganic chemical (SIC) explosives"".
- 41 H2O2.com (2003). "Cyanide treatment with peroxygen compounds", H2O2.com, <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/cyanide.html>.
- 45 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilisers Industries", European Commission.
- 46 Research and Markets (2001). "The Chemical Industry Market Report - Jan 2001", Key Note Publications Ltd, [http://www.reserachandmarkets.com/reportinfo.asp?report\\_id=3870](http://www.reserachandmarkets.com/reportinfo.asp?report_id=3870).
- 47 Dr Pflug, K. (2003). "Participation models in speciality chemicals", Arthur D Little Chemicals Executive Newsletter, Summer 2003.
- 49 European IPPC Bureau (2005). "Information Exchanged on the Production of Soluble Inorganic Salts of Nickel between October 2003 and April 2005".

## GLOSSAIRE DE TERMES ET D'ABREVIATIONS

Terme ou abréviation	Signification
Acide	Donneur de protons. Une substance qui, plus ou moins facilement, libère des ions hydrogène dans une solution aqueuse.
Aération	L'action de mélanger un liquide avec de l'air (oxygène).
Agglomérat	Un réseau d'agrégats généralement connectés en des points discrets.
Agrégat	Un ensemble de particules primaires qui ont fusionné pour former une structure agglomérée en face à face.
Al	Aluminium.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde d'aluminium.
Alcali	Divers composés solubles dans l'eau capables de faire virer le papier tournesol au bleu et de réagir avec un acide pour former un sel et de l'eau.
AMP	Adsorption Modulée en Pression.
Aniline	Une base organique appartenant aux phénylamines. C'est une amine liquide incolore, huileuse et toxique. Elle peut être considérée comme une molécule d'ammoniac dans laquelle un atome d'hydrogène a été remplacé par le radical phényle.
Anti-adhésifs	Les anti-adhésifs sont des films ou des revêtements qui sont utilisés pour empêcher ou grandement diminuer l'adhésion.
AOX	Composés organo-halogénés adsorbables. La concentration totale en milligrammes par litre, exprimée en chlore, de tous les composés halogénés (c'est-à-dire chlore, brome, iode, astate, à l'exception du fluor) présents dans un échantillon d'eau qui sont capable d'être adsorbés sur du charbon actif.
As	Arsenic.
Ba	Barium.

Bi	Bismuth.
Biodégradable	Qui peut être décomposée physiquement et / ou chimiquement par des microorganismes. Par exemple, divers agents chimiques, déchets alimentaires, coton, laine et papier sont biodégradables.
BP	Basse Pression. Picrate de plomb.
BPC	Biphényles polychlorés.
BREF	Document de référence sur les MTD
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, ou Xylènes.
°C	Degré Celsius.
CaCl <sub>2</sub>	Chlorure de calcium.
CAS	Base de données CAS de substances chimiques.
CC	Courant Continu.
Cd	.Cadmium
CE	Communauté Européenne.
CE <sub>50</sub>	Concentration Efficace 50. La concentration à laquelle des effets sont observés pour 50 % d'un échantillon de population après l'administration d'une dose unitaire. Les effets comprennent l'immobilisation de daphnies, l'inhibition de la croissance, de la division cellulaire ou de la production de biomasse, ou la production de chlorophylle par des algues.
Cefic	Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique.
CEH	Chemical Economics Handbook
CHF	Franc Suisse.
CIC	Pigments Inorganiques Colorés Complexes.
CIP	Système de nettoyage sur place.
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer.
Cl	Chlore.
Cl <sup>-</sup>	Ion chlorure.

Cl <sub>2</sub>	Chlore gazeux.
CL <sub>50</sub>	Concentration Létale 50. La concentration la plus faible d'une substance dans l'eau ou l'air ambiant en milligrammes par litre suffisante pour provoquer la mort pour 50 % d'un échantillon de population en une période définie (par exemple 96 heures pour le poisson, 48 heures pour les daphnies).
CN <sup>-</sup>	Ion cyanure.
Co	Cobalt.
CO	Monoxyde de carbone.
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone.
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ion carbonate.
Contrôle	Procédé destiné à estimer ou à déterminer la valeur et les variations réelles d'une émission ou d'un autre paramètre, en fonction des procédures de surveillance systématique, périodique ou par point, d'inspection, d'échantillonnage et de mesure ou d'autres procédés d'évaluation destinés à fournir une information sur les quantités émises et / ou des tendances à émettre des polluants.
COT	Carbone Organique Total.
COV	Composés Organiques Volatiles.
Cr	Chrome.
Cr(III)	Chrome trivalent.
Cr(VI)	Chrome hexavalent.
Crasses	L'écume ou la matière de rejets qui est projetée de, ou tombe de, métaux lors de la fonte du minerai, ou lors du procédé de fusion.
Cu	Cuivre.
CWW	BREF sur les systèmes de gestion / traitement des eaux résiduaires communes et des gaz résiduaires dans le secteur de l'industrie chimique.
dB	Décibel(s).
Déchets dangereux	Déchets qui présentent des propriétés dangereuses qui

	peuvent les rendre nocifs pour la santé de l'homme ou l'environnement.
DL <sub>50</sub>	Dose létale 50. La dose la plus faible d'une substance administrée à des espèces telles que les souris ou les rats suffisante pour provoquer la mort pour 50 % d'un échantillon de population en une période définie (pas plus de 14 jours), exprimée en milligrammes de la substance testée par kilogramme de poids corporel.
DS	Solides secs (teneur en). La masse d'une substance restant après séchage selon le procédé standard de l'analyse.
DSA	Anodes Dimensionnellement Stables.
Eau de refroidissement	Eau utilisée pour le transfert d'énergie (refroidissement, chauffage), qui est gardée dans un réseau séparé de l'eau industrielle et qui peut être libérée en retour vers les eaux de réception sans traitement supplémentaire.
Eaux mères	Flux des eaux usées résultant directement d'une synthèse ou d'une réaction chimique, généralement hautement concentrée en produits, en produit de départ ou en produits secondaires, en particulier les rejets aqueux initiaux.
Effets inter-milieux	Le calcul des impacts environnementaux des émissions sur l'eau / l'air / le sol, de l'utilisation de l'énergie, de la consommation de matières brutes, du bruit et de l'extraction par de l'eau (c'est-à-dire tout ce qui est exigé par la directive IPPC).
Effets multimédia	Voir effets inter-milieux.
Effluent	Fluide physique (air ou eau conjointement à des contaminants) formant une émission.
EINECS	Inventaire Européen des Substances Commerciales Existantes.
EIPPCB	Bureau IPPC Européen.
Electrolyse	Un procédé qui décompose un composé chimique ou qui produit un nouveau composé par l'action d'un courant électrique. Le courant électrique traverse une cellule électrolytique et des réactions

	d'oxydation / réduction ont lieu aux électrodes, par exemple, l'eau peut être décomposée en hydrogène et en oxygène par l'électrolyse.
Emission	La libération directe ou indirecte de substances, de vibrations, de chaleur ou de bruit à partir de sources individuelles ou diffuses de l'installation dans l'air, l'eau ou le sol.
Emission courte	Emission provoquée par un équipement non hermétique / une fuite : émission dans l'environnement résultant d'une perte progressive d'étanchéité d'une pièce d'un équipement conçu pour contenir un fluide enfermé (gazeux ou liquide), essentiellement provoquée par une différence de pression et une fuite résultante. Exemples d'émissions courtes : fuite à partir d'une flasque, une pompe, un équipement scellé ou fermé hermétiquement.
Emission diffuse	Emissions résultant du contact direct de substances de poussière volatiles ou légères avec l'environnement (l'atmosphère, sous des conditions de fonctionnement normales). Celles-ci peuvent résulter de : <ul style="list-style-type: none"> <li>- une conception inhérente à l'équipement (filtres, séchoirs, etc.)</li> <li>- les conditions de fonctionnement (par exemple pendant le transfert de matière entre les conteneurs)</li> <li>- le type d'opération (par exemple des activités de maintenance)</li> <li>- ou d'une libération progressive vers d'autres milieux (par exemple vers l'eau de refroidissement ou l'eau résiduaire).</li> </ul> Les émissions courtes sont une partie des émissions diffuses et concernent communément des substances qui entrent dans l'environnement par des fuites de l'équipement. Pour les substances de poussière le terme émissions diffuses est plus communément utilisé. Voir également la définition de 'émissions courtes' ci-dessous.
Emission spécifique	Emission en fonction d'une base de référence, telle que

	la capacité de production, ou la production réelle (par exemple la masse par tonne ou par unité produite).
EOP	En fin de canalisation.
EOX	Total des composés organo-halogénés extractibles.
EPER	Registre Européen des Emissions de Polluants.
ESP	Filtre électrostatique.
EU	Etats-Unis.
EUR	Euro.
Eutrophisation	La pollution d'un plan d'eau par les eaux d'égout, les fertilisants lavés de la terre, et les eaux industrielles (nitrates et phosphates inorganiques). Ces composés stimulent la croissance des algues, en diminuant la teneur en oxygène dans l'eau, et tuent ainsi les animaux avec un besoin en oxygène élevé.
Fe	Fer.
FGD	Désulfuration des gaz de combustion.
FHM	Floculant.
Floculation	Le procédé pendant lequel des particules dans un colloïde s'agrègent en des amas plus grands. Souvent, le terme est utilisé pour une agrégation réversible de particules dans laquelle les forces retenant les particules ensemble sont faibles et le colloïde peut être dispersé à nouveau par agitation.
g	Gramme.
GAC	Charbon Actif en Granulés.
Gaz inerte	Un gaz qui n'est pas toxique, qui n'intervient pas dans la respiration humaine et qui ne réagit guère ou jamais avec d'autres substances. Les gaz inertes sont principalement l'azote et les gaz rares comme l'hélium, l'argon, le néon, le xénon, le krypton.
GE	General Electric company.
GTT	Groupe de Travail Technique.
h	Heure.
H	Hydrogène.
H <sup>+</sup>	Ion hydrogène.
H <sub>2</sub> O	Eau.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde d'hydrogène.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique.
HCl	Chlorure d'hydrogène. Acide chlorhydrique.
HCN	Cyanure d'hydrogène. Acide cyanhydrique.
HCOO <sup>-</sup>	Formiate.
HEAF	Filtre à air à efficacité élevée.
HEPA	Filtre à efficacité élevée pour les particules de l'air.
HF	Fluorure d'hydrogène.
Hg	Mercure.
HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique.
HP	Haute Pression.
HVU	Unité à vide poussé. Unité de production (étape dans la ligne de production) qui fonctionne sous vide poussé.
I. V.	Indice de Viscosité.
IBC	Grands récipients pour vrac.
IEF	Forum de l'Echange d'Information (corps de consultation informelle dans le cadre de la directive IPPC).
Installation	Unité technique stationnaire où une ou plusieurs activités listées dans l'annexe 1 sont mises en œuvre, et l'une quelconque des autres activités directement associées qui ont une connexion technique avec les activités mises en œuvre sur ce site et qui pourraient avoir un effet sur les émissions et la pollution.
Installation existante	Une installation en opération ou, en accord avec la législation existante avant la date à laquelle cette directive a été mise en application, une installation autorisée ou au vu de l'administration compétente le sujet d'une requête complète pour autorisation, à condition que cette installation soit mise en fonctionnement au plus tard un an après la date à laquelle cette directive a été mise en application.
IPC	Le précurseur de l'IPPC au RU.
IPPC	Prévention et Contrôle Intégré de la Pollution.
ISO	Organisation internationale de normalisation.
J	Joule(s).

JO	Journal Officiel.
k	Kilo(s).
K <sup>+</sup>	Ion potassium.
KCN	Cyanure de potassium.
KOH	Hydroxyde de potassium.
kPa	Kilo pascal(s).
kW	Kilowatt(s).
kWh	Kilowatt(s)-heure(s).
LA	Azoture de plomb.
LIE	Limite Inférieure d'Explosivité.
LTNR	Trinitrorésorcinate de plomb.
LVIC	Fabrication en grands volumes de substances inorganiques.
LVIC-S	Fabrication en grands volumes de substances inorganiques – Solides et autres.
LVOC	Fabrication en grands volumes de substances organiques.
m <sup>3</sup>	Mètre(s) cube(s).
Matte	Un mélange de sulfures qui se forme lorsque les minerais métalliques sulfurés (contenant par exemple du nickel, du cuivre, du cobalt) sont fondus.
MeCl	Chlorure de méthyle.
MeOH	Méthanol.
Mesure / technique Primaire	Une technique qui en quelque sorte change la manière avec laquelle le procédé principal opère réduisant de ce fait les consommations ou émissions brutes (voir technique en fin de canalisation).
Mesure / technique secondaire	Voir technique en fin de canalisation.
Métaux lourds	La littérature technique les décrit comme des métaux avec une densité supérieure à 4,5 g/ml. Selon cette définition, la plupart des éléments chimiques sont des métaux lourds.
MF	Microfiltration (séparation par membrane).
mg	Milligramme(s).
MPa	Mega Pascal(s).

MW	Megawatt(s).
MWh	Mégawatt(s)-heure(s).
N	Azote.
N/A ou n/a	Non applicable OU non disponible (selon le contexte).
N/D or n/d	Aucune donnée.
N <sub>2</sub>	Gaz azote.
N <sub>2</sub> O	Oxyde nitreux.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonate de sodium, soude. Egalement appelé carbonate de soude.
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Dichromate de sodium.
NACE	Association nationale d'ingénieurs experts en corrosion.
NaClO <sub>4</sub>	Perchlorate de sodium.
NaCN	Cyanure de sodium.
NaNO <sub>2</sub>	Nitrite de sodium.
NaOCl	Hypochlorite de sodium.
NaOH	Hydroxyde de sodium. Egalement appelé soude caustique.
NF	Nanofiltration (séparation par membrane).
NFM	Métal non ferreux (BREF).
ng	Nanogramme(s).
NH <sub>3</sub>	Ammoniac.
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ion ammonium.
NH <sub>4</sub> -N	Teneur en azote sous la forme de NH <sub>3</sub> ou NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .
Ni	Nickel.
Nm <sup>3</sup>	Mètre(s) cube(s) normal (normaux). Typiquement à 0°C et à 101,3 kPa.
NO	Oxyde d'azote.
NO <sub>2</sub>	Dioxyde d'azote.
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrate.
NO <sub>3</sub> -N	Nitrate d'azote.
NO <sub>x</sub>	Oxydes d'azote (mélange de NO et de NO <sub>2</sub> ).
NU	Nations Unies.
O <sub>2</sub>	Gaz oxygène.
O <sub>3</sub>	Ozone.
OCl <sup>-</sup>	Ion hypochlorite.
OCN <sup>-</sup>	Ion cyanate.

DCO	Demande Chimique en Oxygène. la quantité de dichromate de potassium, exprimée en oxygène, nécessaire pour oxyder chimiquement à environ 150°C les substances contenues dans l'eau.
OFC	Produits de chimie organique fine.
OI	Osmose Inverse (séparation par membrane).
ONG	Organisation Non Gouvernementale.
Opérateur	Toute personne naturelle ou légale qui opère ou contrôle l'installation ou, là où cela est fourni par la législation nationale, celle à qui le pouvoir économique décisif sur le fonctionnement technique de l'installation a été délégué.
P	Phosphore.
Pa	Pascal. Une unité de pression égale à un newton par mètre carré.
PAC	Charbon Actif en Poudre.
Pb	Plomb.
PCDD	Dibenzodioxines polychlorées.
PCDF	Dibenzofuranes polychlorés.
PDMS	Polydimethylsiloxane.
pH	Calculé en prenant le logarithme de la concentration en ions hydrogène présents en solution. $pH = -\log_{10}[H^+]$ .
PI	Intégré au procédé.
PIB	Produit Intérieur Brut.
PLC	Commande Logique Programmable.
PM	Matière Particulaire. Toute matière solide ou liquide finement divisée aéroportée à l'exception de l'eau non combinée.
PM <sub>0,01</sub>	Matière Particulaire avec un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à un 0,01 micromètres nominal.
PM <sub>0,1</sub>	Matière Particulaire avec un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à un 0,1 micromètres nominal.
PM <sub>0,12</sub>	Matière Particulaire avec un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à un 0,12 micromètres nominal.
PM <sub>0,3</sub>	Matière Particulaire avec un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à un 0,3 micromètres nominal.

PM <sub>10</sub>	Matière Particulaire avec un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à un 10 micromètres nominal.
PM <sub>2,5</sub>	Matière Particulaire avec un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à un 2,5 micromètres nominal.
PME	Petite(s) et Moyenne(s) Entreprise(s).
PM <sub>HAP</sub>	Polluants atmosphériques dangereux sous forme particulaire.
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement.
PO <sub>4</sub> -P	Teneur en phosphore sous la forme de phosphates.
Polluant	Substance individuelle ou groupe de substances qui peuvent être dangereuses ou affecter l'environnement.
Poussière	Une particule solide, produite mécaniquement avec une taille dans la plage allant de ultramicroscopique à macroscopique.
PPM or ppm	Parties Par Million.
PTFE	Polytétrafluoro-éthylène.
R&D	Recherche et Développement.
RCO	Oxydation Catalytique Régénératrice.
RTD	Recherche et Développement Technologique.
RTO	Système d'Oxydation Thermique Régénératrice.
RU	Royaume-Uni.
Sb	Antimoine.
Scories	Un produit de fonte, contenant, principalement sous forme de silicates, les substances qui ne sont pas sensées être produites comme la matte ou le métal, et ayant un poids spécifique inférieur au précédent. La scorie des hauts fourneaux de fer est essentiellement du silicate de calcium, de magnésium, et d'aluminium ; celle des fours de fusion du plomb et du cuivre contient du fer.
SCR	Réduction Catalytique Sélective.
SCWO	Oxydation aqueuse supercritique.
Sel	Un composé ionique obtenu à partir d'un cation et d'un anion, autre que l'hydroxyde.
SIC	Produits chimiques inorganiques de spécialité.
Sn	Etain.

SNCR	Réduction Non Catalytique Sélective.
SnO	Monoxyde d'étain.
SO <sub>2</sub>	Dioxyde de soufre.
SO <sub>3</sub>	Trioxyde de soufre.
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ion sulfate.
Sources diffuses	Sources d'émissions diffuses ou directes similaires qui sont multiples et réparties à l'intérieur d'une zone définie.
SO <sub>x</sub>	Oxydes de soufre (mélange de SO <sub>2</sub> et de SO <sub>3</sub> ).
SRI	Stanford Research Institute.
SS	(Teneur en) Solides en Suspension (dans l'eau) (voir également TSS).
STEU	Station de Traitement des Eaux Usées.
t	Tonne(s).
TA Luft	Réglementation allemande.
Technique / mesure en fin de canalisation	Une technique / mesure qui réduit les consommations ou émissions par un certain procédé supplémentaire mais qui ne change pas l'opération fondamentale du procédé principal. Synonymes : 'technique / mesure secondaire', 'technique / mesure d'abaissement'. Antonymes : 'technique / mesure intégrée au procédé', 'technique / mesure primaire' (une technique / mesure qui en quelque sorte change la manière avec laquelle le procédé principal opère réduisant de ce fait les consommations ou émissions brutes).
TEQ	Equivalents Toxiques. Utilisés pour rapporter les masses pondérées à la toxicité de mélanges de dioxines / furanes.
Ti	Titane.
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane.
TNR	Trinitrorésorcinate.
tpm	Tours par minute.
TS	(Teneur en) Matières Solides Totales. Teneur en solide avant séchage de la matière.
TSS	(Teneur en) Matières Solides Totales en Suspension (dans l'eau) (voir également SS).

UASB	Réacteur ou procédé anaérobie à lit de boues expansées.
UBA	Umweltbundesamt (Agence fédérale allemande de l'environnement).
UE	Union Européenne.
UE-15	Les 15 premiers pays qui ont rejoints la Communauté / Union Européenne.
UEB	Unión Explosivos-Ensign Bickford company.
UF	Ultrafiltration (séparation par membrane).
UV	Ultraviolet.
V	Vanadium
Valeurs limites d'émissions	La masse, exprimée en termes de certains paramètres spécifiques, la concentration et / ou le niveau d'une émission, qui ne peuvent pas être dépassées pendant une ou plusieurs périodes de temps.
W	Tungstène.
yr	Année.
Zn	Zinc.
ZnO	Oxyde de zinc.

## 9 ANNEXES

### 9.1 Annexe I. Questionnaire utilisé pour rassembler des informations environnementales sur les installations SIC

	COMMISSION EUROPÉENNE DIRECTION GÉNÉRALE DU CRC CENTRE DE RECHERCHE COMMUN Institut pour les études technologiques prospectives (Séville) Bureau PRIP européen		
<b><u>QUESTIONNAIRE PRIP SUR LA PRODUCTION DES SUBSTANCES INORGANIQUES SPÉCIALISÉES (SIC)</u></b>			
<b>BUT DU QUESTIONNAIRE</b>			
Dans le cadre de la mise en œuvre de la directive PRIP et de l'élaboration du document européen de référence sur les meilleures techniques disponibles (MTD) pour la production des substances chimiques inorganiques spécialisées (SIC), le document également désigné sous le nom de			
<b>COMMENT LES INFORMATIONS SOUMISES VONT-ELLES ÊTRE UTILISÉES ?</b>			
Les informations soumises seront seulement utilisées pour le SIC BREF et sous une forme qui empêchera l'identification de l'entreprise ou du site de production spécifique dont elles proviennent. Les données soumises seront seulement traitées par le personnel EIPPCB (			
<b>SI DES DONNÉES DEMANDÉES SONT CONFIDENTIELLES, VEUILLEZ LE PRÉCISER</b>			
La confidentialité ne doit généralement pas être un problème car la majeure partie des données de consommation et d'émission incluses dans ce questionnaire sont fournies aux autorités nationales et saisies dans les registres publics (quand elles ne sont pas simplement une partie de			
<b>QU'EN EST-IL SI JE NE POSSÈDE PAS TOUTES LES INFORMATIONS DEMANDÉES ?</b>			
Vous êtes invité à soumettre les informations que vous avez à votre disposition. Les informations partielles sont également utiles.			
<b>QUELLES CASES DOIS-JE REMPLIR ?</b>			
Les cases qui nécessitent des informations ou des données sont colorées en bleu. Veuillez ne pas hésiter à ajouter toute information d'intérêt ici.			
LE SCHEMA SUIVANT RÉCAPITULE LA FAÇON DONT VOTRE INSTALLATION DOIT ÊTRE PERÇUE AFIN DE REMPLIR LE QUESTIONNAIRE CORRECTEMENT			
<b>ENTRÉES</b>	<b>Substances chimiques inorganiques spécialisées (SIC)</b>  <b>Installation évaluée</b>	<b>SORTIES</b>	
<b>Personne remplissant le questionnaire</b>			
Nom :			
Fonction :			
E-mail :			
Tél.:			
Ces informations seront seulement utilisées si une clarification supplémentaire est nécessaire			
POUR DE PLUS AMPLES INFORMATIONS SUR CE QUESTIONNAIRE, VEUILLEZ CONTACTER :			
Serge Roudier (EIPPCB), tél. 34+ 95 448 8308			
e-mail: <a href="mailto:serge.roudier@cec.eu.int">serge.roudier@cec.eu.int</a>			
<b>UNE FOIS REMPLI, VEUILLEZ ENVOYER CE QUESTIONNAIRE A <a href="mailto:serge.roudier@cec.eu.int">serge.roudier@cec.eu.int</a></b>			

<b>1. GÉNÉRALITÉS SUR L'INSTALLATION SIC</b>	
Pays où l'installation est située	
Nom de l'entreprise	
Nom de l'installation (ou ville où elle est située)	
Date de mise en fonctionnement	
Année de référence pour les données fournies dans ce questionnaire	
Informations supplémentaires	





**BRÈVE DESCRIPTION DES PROCÉDÉS**

Veuillez mentionner la liste des procédés/activités mis en œuvre dans votre installation (stockage déjà partiellement inclus). Pour une meilleure compréhension de votre procédé, veuillez ajouter un schéma de procédé de l'installation dans la feuille de travail suivante.

	Procédés ou activités mis en œuvre	Brève description/remarques	Sorties (c.-à-d. émissions dans l'air et dans l'eau, résidus, bruit, odeur)	Entrées (ex: matières premières, énergie, eau)
1	Stockage des gaz			
2	Stockage des liquides			
3	Stockage des solides (y compris les déchets)			
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				

<b>SYSTÈMES DE REDUCTION DES EMISSIONS DANS L'AIR UTILISÉS</b>				
Veuillez mentionner dans le tableau suivant quels types de systèmes de nettoyage de gaz d'évacuation sont utilisés dans votre				
	Type de système de réduction utilisé	Efficacité de la réduction*	Base de l'efficacité*	Remarques
A1	Filtre électrostatique par voie sèche		PM	
A2	Filtre électrostatique par voie humide		PM	
A3	Cyclone		PM	
A4	Désactivateur			
A5	Filtre à manche		PM	
A6	Installation de filtres à sac avec injection de charbon actif		PM	
A7	Laveur humide acide			
A8	Laveur humide basique			
A22	Laveur à l'eau			
A9	Système de lavage supplémentaire			
A10	Laveur par voie sèche avec injection de chaux			
A11	Réduction catalytique non sélective		NO <sub>x</sub>	
A12	Réduction catalytique sélective pour NO <sub>x</sub>		NO <sub>x</sub>	
A13	Réduction catalytique sélective pour NO <sub>x</sub> et les dioxines			
A14	Filtre au charbon actif (fixe)			
A15	Incinérateur des COV		COV	
A16	Bio-filtre			
A17				
A18				
A19				
A20				
A21				
* si plusieurs polluants sont réduits par la technique, veuillez noter l'efficacité de la réduction et la base de l'efficacité pour chaque polluant				
<b>Planifiez-vous de mettre en œuvre tout autre traitement de l'eau au cours des deux prochaines années ?</b>				
<b>NON</b>	Si oui, veuillez spécifier lequel.			

**SYSTÈMES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES UTILISÉS**

Veillez mentionner les traitements des eaux usées utilisés dans votre installation et qui ne font pas partie de la station d'épuration des eaux usées (SEEU) dans le tableau suivant

	Système de réduction utilisé	Efficacité de la réduction	Base de l'efficacité	Remarques
W11				
W12				
W13				
W14				
W15				
W16				
W17				
W18				

**STATION D'EPURATION DES EAUX USEES (SEEU)**

- 1) Votre installation génère-t-elle des eaux usées ? Si oui, veuillez répondre à la question 2)
- 2) Les eaux usées générées par votre installation sont-elles traitées par une SEEU ? Si oui, veuillez répondre à la question 3)
- 3) La SEEU traite-t-elle seulement les eaux usées générées par votre installation

Efficacité globale			%	En termes de COT
			%	
	<b>Traitements possibles contenus dans la SEEU</b>	<b>Appliqué</b>		<b>Remarques</b>
W1	Sédimentation			
W2	Neutralisation			
W3	Traitement chimique avec .....			
W4	Séparation des émulsions			
W5	Filtration			
W6	Déshydratation			
W7	Filtre-presse			
W8	Echange d'ions			
W9	Floculation			
W10				
W11				
W12				
W13				
W14				
W15				
Planifiez-vous de mettre en œuvre tout autre traitement de l'eau au cours des deux prochaines années ?				
NON Si oui, veuillez spécifier lequel				

--	--	--

<b>INSERER UN SCHEMA DE PROCEDURE DE L'INSTALLATION ICI</b>					
<b>Installation -</b>					
Dans l'idéal, le schéma de procédé doit indiquer les diverses étapes de procédé, le débit de matières premières et des produits finis, et les émissions principales.					
<b>4. RESULTATS ISSUS DE L'INSTALLATION SIC</b>					
<b>Installation: -</b>					
<b>PRODUITS SIC</b>					
Nom des produits ayant un prix positif sur le marché					
Quantité annuelle de produits fabriqués (tonnes/an)					
Electricité (MWh/an)					
Chaleur (MWh/an)					
<b>Notes:</b> C=Continu, D=Discontinu, MI= Mesure Indirecte, E=estimé					
Si un paramètre d'émission n'est pas applicable pour le procédé, écrire S/O dans le tableau. Si vous savez qu'il peut y avoir une émission mais que vous ne connaissez pas sa valeur, veuillez laisser la case vierge.					
EMISSIONS DANS L'AIR		Types de mesure			
Paramètre	(C, D, IM, E)	Concentration	Unités	Charge	Unités
Temps moyen					
CO <sub>2</sub>					kg/an
Poussière			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
NH <sub>3</sub>			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
NO <sub>x</sub>			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
N <sub>2</sub> O			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
COV (Composés Organiques Volatiles)			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
SO <sub>x</sub>			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
CFC			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
Chlorobenzènes			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
CH <sub>4</sub>			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
CO			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
HCN			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
HCl			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
HF			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
H <sub>2</sub> S			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
Métaux (total)			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
As			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
Hg			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
Cd			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
PAH			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
PCB			mg/Nm <sup>3</sup>		kg/an
PCDD/PCDF			(ngTEQ/Nm <sup>3</sup> )		g/an
Odeur					
Bruit					
<b>Note: N signifie conditions normales (0°C et 1 atm). Veuillez fournir les données dans les conditions sèches.</b>					

<b>EMISSIONS DANS L'EAU</b>		<b>Types de mesure</b>			
<b>Paramètre</b>	<b>(C, D, IM, E)</b>	<b>Concentration</b>	<b>Unités</b>	<b>Charge</b>	<b>Unités</b>
Temps moyen					
Eaux usées générées					m³/an
SS (Solides en suspension (séchés à 105°C))			mg/l		kg/an
COT (Carbone Organique Total)			mg/l		kg/an
DBO <sub>5</sub> (Demande biologique en oxygène 5 jours)			mg/l		kg/an
DCO (Demande chimique en oxygène 2 heures)			mg/l		kg/an
AOX (Halogènes Organiques adsorbables)			mg/l		kg/an
Métaux (total)			mg/l		kg/an
Al			mg/l		kg/an
As, total			mg/l		kg/an
B, total			mg/l		kg/an
Cd, total			mg/l		kg/an
Chlorures			mg/l		kg/an
CN (libre)			mg/l		kg/an
Cr, total			mg/l		g/an
Cr (VI)			mg/l		kg/an
Cu, total			mg/l		kg/an
F, total			mg/l		kg/an
Fe			mg/l		kg/an
Hg			mg/l		kg/an
Hydrocarbures			mg/l		kg/an
Mn, total			mg/l		kg/an
Azote total (sous la forme N)			mg/l		kg/an
Nitrite N (NO <sub>2</sub> - N)			mg/l		kg/an
Ni, total			mg/l		kg/an
Nitrates			mg/l		kg/an
P, total			mg/l		kg/an
Pb, total			mg/l		kg/an
Phénols			mg/l		kg/an
Sn			mg/l		kg/an
Sulfates			mg/l		kg/an
Zn, total			mg/l		kg/an
<b>DECHETS GENERES</b>					
Déchets générés dans le procédé					
Quantité annuelle de déchets (tonnes/an)					
Composition des déchets et origine dans le procédé					
Sorties qui s'en suit					

5. BONNES PRATIQUES ENVIRONNEMENTALES		
<b>Installation: -</b>		
Les informations contenues dans cette fiche de travail concerne les techniques (qui sont déjà mises en œuvre ou qui le seront dans un future proche dans votre installation) que vous considérez comme étant des <b>Bonnes Pratiques Environnementales (BPE)</b> . Pour chaque technique, veuillez fournir i		
<b>Information</b>		
Description		
Bénéfices environnementaux obtenus		
Effets croisés		
Données de fonctionnement		
Applicabilité		
Données économiques		
Force motrice pour la mise en œuvre		
Usines modèles		
Littérature de référence		
<b>Information</b>		
Description		
Bénéfices environnementaux obtenus		
Effets croisés		
Données de fonctionnement		
Applicabilité		
Données économiques		
Force motrice pour la mise en œuvre		
Usines modèles		
Littérature de référence		
Dupliquez le format ci-dessus afin de fournir les informations sur toutes les techniques appliquées dans votre installation que vous considérez comme étant des BPE		