

Prévention et réduction intégrées de la pollution (PRIP)

**Document de référence sur les meilleures techniques disponibles
dans l'industrie du chlore-alcali**

Octobre 2000

Résumé

Le présent document de référence sur les meilleures techniques disponibles dans l'industrie du chlore-alcali est le résultat d'un échange d'informations organisé conformément à l'article 16(2) de la Directive 96/61/CE du Conseil. Ce document doit être considéré à la lumière de la préface qui décrit ses objectifs et son utilisation.

L'industrie du chlore-alcali

L'industrie du chlore-alcali est l'industrie qui produit du chlore (Cl_2) et un alcali, hydroxyde de sodium (NaOH) ou hydroxyde de potassium (KOH), par électrolyse d'une solution de sel. Les principales techniques utilisées pour produire du chlore-alcali sont l'électrolyse dans des cellules à mercure, à diaphragme ou à membrane, qui utilisent principalement du chlorure de sodium (NaCl) comme charge d'alimentation ou, dans une moindre mesure, du chlorure de potassium pour produire de l'hydroxyde de potassium.

Le procédé de l'électrolyseur (ou cellule) à diaphragme (cellule de Griesheim, 1885) et celui de l'électrolyseur à mercure (Cellule de Castner-Kellner, 1892) remontent à la fin des années 1800. Le procédé de l'électrolyseur à membrane a été mis au point beaucoup plus récemment (1970). Chacun de ces procédés représente une méthode différente pour séparer le chlore produit à l'anode de la soude caustique et de l'hydrogène produits, directement ou indirectement, à la cathode. Actuellement, 95 % de la production mondiale de chlore sont obtenus par le procédé chlore-alcali.

La répartition géographique des procédés chlore-alcali dans le monde est loin d'être uniforme (capacité de production de chlore) :

- Europe de l'Ouest, prédominance de la filière mercure (juin 2000) : 55 %
- États-Unis, prédominance de la filière diaphragme : 75 %
- Japon : prédominance de la filière membrane : > 90 %.

En Europe de l'Ouest, le reste de la capacité de production de chlore se répartit entre le procédé à diaphragme 22 %, le procédé à membrane 20 % et les autres procédés 3 %.

Depuis 1940, la production de chlore a énormément augmenté, en raison de la demande sans cesse croissante pour les plastiques, en particulier le PVC et les polyuréthanes. La production d'aromatiques chlorés (chloro-aromatiques) (par exemple le chlorobenzène pour la synthèse du phénol), d'oxyde de propylène (procédé à la chlorhydrine), de solvants contenant des hydrocarbures chlorés, et de composés inorganiques de chlore sont également des facteurs qui ont contribué dans une grande mesure à l'utilisation croissante du chlore après 1940. La production de chlore d'un pays est un indicateur du stade de développement de son industrie chimique.

En 1995, la capacité globale de production de chlore était d'environ 44 millions de tonnes, l'UE représentant environ 24 % de cette capacité. En juin 2000, la capacité de production de chlore en Europe de l'Ouest était de 11,3 millions de tonnes. 65 % de la capacité mondiale est concentrée dans trois régions : Amérique du Nord, Europe de l'Ouest et Japon. Après une baisse au début des années 1990, la production de l'Europe de l'Ouest semble désormais s'être stabilisée aux alentours de 9 millions de tonnes par an (9,2 millions en 1999).

Le secteur chlore-alcali en Europe s'est développé sur un certain laps de temps et est dispersé géographiquement. La coproduction inévitable de chlore et d'hydroxyde de sodium en quantités pratiquement égales a toujours posé un problème à cette industrie. Ces deux produits sont destinés à des utilisations finales très différentes avec des marchés aux caractéristiques

dynamiques divergentes et ce n'est que très rarement que la demande des deux coïncide. En Europe, la situation est à peu près en équilibre en ce qui concerne le chlore, et c'était traditionnellement le second exportateur mondial de soude caustique, actuellement, elle est importateur net.

Le chlore est très utilisé dans la synthèse des composés organiques chlorés. Le VCM (chlorure de vinyle monomère) pour la synthèse du PVC reste le fer de lance de la production de chlore-alcali dans la plupart des pays européens.

Le chlore est difficile à stocker et à transporter dans des conditions économiques, c'est pourquoi il est généralement produit à proximité des consommateurs. Plus de 85 % du chlore produit dans l'UE est utilisé pour d'autres procédés chimiques sur le même site ou sur un site adjacent.

L'hydroxyde de sodium est généralement livré sous forme d'une solution aqueuse à 50 % et se transporte facilement (rail, route, bateau). Aujourd'hui, les principaux domaines d'application de l'hydroxyde de sodium sont les suivants :

- produits chimiques : synthèse de composés organiques ou inorganiques
- métallurgie, alumine/aluminium
- pâte à papier et papier
- textile
- savon, tensioactifs
- traitement de l'eau
- produits de consommation.

Produits consommés et émissions polluantes

Certains produits consommés et émissions polluantes provenant de l'industrie du chlore-alcali sont communs à tous les procédés. D'autres sont spécifiques à la technique d'électrolyse utilisée, à la pureté du sel consommé et aux spécifications applicables aux produits.

Les produits consommés sont essentiellement du sel et de l'eau comme charge d'alimentations ; les acides et agents chimiques de précipitation utilisés pour éliminer les impuretés contenues dans la saumure en entrée ou dans le chlore/la soude caustique obtenus en sortie, les agents réfrigérants (CFC, HCFC, HFC, ammoniaque etc.) employés dans la liquéfaction et la purification du gaz chloré obtenu. La filière chlore-alcali consomme d'énormes quantités d'électricité et l'énergie électrique est l'une des principales charges d'alimentation.

Les principales émissions polluantes communes aux trois procédés électrolytiques sont les émissions de gaz chloré (chlore gazeux) dans l'air et d'oxydants libres dans l'eau, les acides épuisés, les agents réfrigérants et les impuretés extraites du sel ou de la saumure en entrée.

Le polluant le plus préoccupant de l'industrie du chlore-alcali est le mercure, spécifique de la technique de l'électrolyseur à mercure. Compte tenu des caractéristiques du procédé, ce mercure peut être émis par le procédé via l'air, l'eau, les déchets et dans les produits. En 1998, les émissions totales de mercure dans l'air, l'eau et les produits provenant des installations de chlore-alcali en Europe de l'Ouest ont été de 9,5 tonnes, variant de 0,2 à 3,0 g Hg/tonne de capacité de chlore selon les installations.

Cela dit, la majorité des pertes de mercure se produisent dans les divers déchets du procédé. Pour 1997, OSPARCOM a indiqué le chiffre de 31 tonnes de mercure dans des déchets solides non recyclés. D'après les indications d'Euro Chlor (voir annexe C au présent document), en

1998, les rejets de solides contenaient, selon les installations, entre 0 et 84 g Hg par tonne de capacité de chlore.

Actuellement, les cellules à mercure utilisées pour la production de chlore dans l'UE contiennent quelques 12 000 tonnes de mercure. Lors de la conversion ou de la mise à l'arrêt de ces installations, le mercure peut, potentiellement, être rejeté dans l'environnement général. Actuellement, il n'existe aucune politique ou législation à l'échelle de l'Union européenne sur la façon de traiter cette énorme quantité de mercure pur.

La principale question liée à la technique du diaphragme est celle de l'amiante. Cette question concerne à la fois l'exposition potentielle du personnel à l'amiante et les rejets d'amiante dans l'environnement.

Sur certains sites, on rencontre un grave problème environnemental lié à la pollution historique du sol et des cours d'eau par le mercure et les PCDD et PCDF. Cette pollution est due aux retombées de mercure et au rejet traditionnel des boues de graphite, corollaire de l'emploi des anodes en graphite, et d'autres déchets sur le site même de l'installation ou à proximité.

Le procédé de l'électrolyseur à membrane présente des avantages écologiques spécifiques par rapport aux deux autres procédés plus anciens. En effet, il n'utilise ni mercure ni amiante et est le plus rentable en termes d'énergie. Malgré ces avantages, le passage aux cellules à membrane s'est fait lentement en Europe de l'Ouest, parce que la plupart des installations existantes de production de chlore avaient été construites dans les années 1970 avec une durée de vie de 40 à 60 ans et que l'on ne ressentait pas le besoin d'une nouvelle capacité de production. Il n'existait pas non plus de législation incitant à changer de technologie.

En même temps que les produits consommés et les productions (inputs/outputs) du secteur chlore-alcali, il importe de souligner l'importance particulière des questions de sécurité liées à la production, à la manutention et au stockage du chlore.

Conclusions concernant les meilleures techniques disponibles (MTD)

On considère que la meilleure technique disponible pour la production de chlore-alcali est celle de l'électrolyseur à membrane. La technique du diaphragme sans amiante peut aussi être considérée comme MTD. La consommation totale d'énergie associée à la MTD pour la production de gaz chloré et de soude caustique à 50 % est inférieure à 3 000 kWh (AC) par tonne de chlore lorsqu'on exclut la liquéfaction du chlore, et inférieure à 3 200 kWh (AC) par tonne de chlore lorsqu'on inclut la liquéfaction et l'évaporation du chlore.

Toutes les installations à cellules

Les meilleures techniques disponibles pour la fabrication du chlore-alcali comprennent les mesures suivantes :

- La mise en œuvre de systèmes de gestion pour réduire les risques pour l'environnement, la santé et la sécurité liés à l'exploitation d'une installation de chlore-alcali. Il faut tendre vers le niveau "zéro risque". Ces systèmes de gestion doivent inclure :
 - la formation du personnel
 - l'identification et l'évaluation des risques majeurs
 - des instructions pour une exploitation sûre
 - la mise au point préalable de mesures pour les urgences et l'enregistrement des accidents et quasi-accidents

- des efforts continus d'amélioration y compris les actions en retour et les leçons tirées de l'expérience.
- Une unité de destruction du chlore conçue pour pouvoir absorber toute la production du hall des cellules en cas de perturbation au niveau du processus, en attendant de pouvoir arrêter l'installation. L'unité d'absorption du chlore empêche les émissions de gaz chloré en cas d'urgences et/ou de dysfonctionnement dans l'installation.

L'unité d'absorption doit être conçue pour abaisser la teneur en chlore dans le gaz émis à moins de 5 mg/m³ dans le scénario du cas le plus défavorable.

Tous les effluents gazeux contenant du chlore doivent être acheminés directement vers l'unité d'absorption du chlore. Le niveau d'émission de chlore dans l'air associé aux MTD, pendant un fonctionnement normal, est inférieur à 1 mg/m³ dans le cas d'une liquéfaction partielle et inférieur à 3 mg/m³ si la liquéfaction est totale.

L'unité de destruction du chlore ne devrait provoquer aucun rejet systématique d'hypochlorite dans l'eau.

- Un programme propre à minimiser la consommation/éviter le rejet d'acide sulfurique en recourant à l'une ou l'autre des options suivantes ou à des systèmes équivalents :
 - reconcentration sur le site dans des évaporateurs en circuit fermé
 - utilisation de l'acide usé pour contrôler le pH dans le procédé et les effluents liquides
 - vente de l'acide usé à un utilisateur qui accepte cette qualité d'acide
 - retour de l'acide usé à un producteur d'acide sulfurique pour être régénéré.

Si l'acide sulfurique est régénéré sur place dans des évaporateurs à circuit fermé, la consommation peut être ramenée à 0,1 kg d'acide par tonne de chlore produit.

- Une réduction au maximum du rejet d'oxydants libres dans l'eau en appliquant les mesures suivantes :
 - réduction catalytique en lit fixe
 - réduction chimique
 - toute autre méthode présentant un niveau de performance équivalent.

Le niveau d'émission d'oxydants libres dans l'eau associé aux MTD est inférieur à 10 mg/l. Il convient de tenir compte de l'impact global sur l'environnement lors du choix de la méthode de destruction.

- Le recours à des procédés de liquéfaction et de purification du chlore n'utilisant pas de tétrachlorure de carbone.
- L'utilisation, si possible, de l'hydrogène en tant que produit chimique ou combustible pour assurer la conservation des ressources.

Installations à cellules à membrane

Les meilleures techniques disponibles spécifiques aux installations à cellules (électrolyseurs) à membrane se caractérisent par les mesures suivantes :

- La réduction au maximum du rejet de chlorate et de bromate dans l'eau en mettant en œuvre :

- des conditions acides dans l'anolyte (pH 1-2) pour réduire au maximum la formation de chlorate (ClO_3^-) et de bromate (BrO_3^-)
- la destruction du chlorate dans le circuit de la saumure pour éliminer le chlorate avant la purge.

L'acidité de l'anolyte est un paramètre de conception des installations à cellules à membrane et l'on ne peut pas l'ajuster sans influencer le fonctionnement de la cellule. Si l'on ne choisit pas cette option, il faudra peut-être installer un décomposeur de chlorate pour éliminer le chlorate avant la purge. Le taux de chlorate associé aux MTD dans le circuit de la saumure est de 1 à 5 g/l et celui du bromate de 2 à 10 mg/l (il faut noter que le taux de bromate dépend du taux de bromure dans le sel).

- Un traitement approprié des membranes et joints usagés.

Installations à cellules à mercure

On considère que la meilleure technique disponible spécifique aux installations à cellules à mercure consiste à passer à la technique de la cellule à membrane.

Pendant la durée de vie restante des installations à cellules à mercure, il convient de prendre toutes les mesures possibles pour protéger l'environnement dans son ensemble. Les installations à cellules à mercure les plus performantes atteignent un niveau annuel moyen de pertes de mercure dans l'air, dans l'eau et avec les produits de l'ordre de 0,2 à 0,5 g Hg/tonne de capacité de production de chlore. La plus grande partie des pertes de mercure se trouve dans les divers déchets provenant du procédé. Il convient de prendre des mesures pour réduire au maximum les émissions actuelles et futures de mercure lors de la manutention, du stockage, du traitement et de l'élimination des déchets pollués par le mercure. La mise hors service des installations à cellules à mercure devrait être conduite de manière à empêcher toute incidence sur l'environnement pendant et après la procédure d'arrêt et à protéger la santé de la population. On trouvera dans le chapitre 4.2 des détails complémentaires sur les techniques disponibles pour prévenir et/ou réduire les émissions, pour la manutention et le traitement des déchets, l'utilisation de l'énergie, la mise hors service des installations à cellules à mercure et leur conversion à la technologie de la cellule à membrane.

Installations à cellules à diaphragme en amiante

On considère que la meilleure technique disponible spécifique aux installations à cellules à diaphragme en amiante est de les convertir à la technique de la cellule à membrane ou, si l'on remplit le critère de la consommation d'énergie, d'utiliser des diaphragmes sans amiante.

Pendant la durée de vie restante des installations à cellules à mercure, il convient de prendre toutes les mesures possibles pour protéger l'environnement dans son ensemble. On trouvera dans le chapitre 4.3 des détails complémentaires sur les techniques disponibles pour prévenir et/ou réduire les émissions, les déchets et la consommation d'énergie dans les installations à cellules à diaphragme en amiante

Préface

1. Statut du présent document

Sauf indication contraire, les références à "la Directive" dans le présent document signifient la directive 96/61/CE du conseil relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution.

Ce document fait partie d'une série présentant les résultats d'un échange d'informations entre les États membres de l'UE et les industries concernées sur les meilleures techniques disponibles (MTD), les contrôles associés et les développements qui y sont apportés. *[Il est publié conformément à l'article 16(2) de la Directive et doit donc être pris en considération conformément à l'annexe IV de la Directive lorsqu'on détermine les "meilleures techniques disponibles"]].

* Remarque : les crochets seront supprimés lorsque la procédure de publication par la Commission sera achevée.

2. Obligations légales pertinentes de la Directive PRIP et définition de la MTD

Pour aider le lecteur à comprendre dans quel contexte juridique ce document a été rédigé, la présente préface reprend les dispositions les plus importantes de la Directive PRIP, y compris la définition du terme "meilleures techniques disponibles". Cette description est inévitablement incomplète et est donnée seulement à titre d'information. Elle n'a pas de valeur juridique et ne modifie ni ne préjuge les dispositions effectives de la Directive.

La Directive a pour objet la prévention et la réduction intégrées des pollutions résultant des activités figurant à l'Annexe I, afin d'atteindre un niveau élevé de protection de l'environnement considéré dans son ensemble. Son application doit également tenir compte des autres objectifs de la Communauté, tels que la compétitivité de l'industrie communautaire, afin de contribuer à son développement continu.

Plus précisément, elle met en place un système d'autorisations pour certaines catégories d'installations industrielles, par lesquelles les exploitants et les responsables des réglementations considèrent d'un point de vue global et intégré le potentiel de pollution et de consommation de l'installation. Le but global d'une telle approche intégrée doit consister à améliorer la gestion et le contrôle des procédés industriels de manière à atteindre un niveau élevé de protection de l'environnement considéré dans son ensemble. La caractéristique centrale de cette approche est le principe général énoncé à l'article 3 selon lequel les exploitants doivent prendre toutes les mesures préventives appropriées contre les pollutions, notamment en ayant recours aux meilleures techniques disponibles leur permettant d'améliorer leur action au niveau de l'environnement.

Le terme "meilleures techniques disponibles" est défini dans l'article 2(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 de valeurs limites d'émission visant à éviter et, lorsque cela s'avère impossible, à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble". L'article 2(11) continue en approfondissant cette définition de la façon suivante :

- par "techniques" on entend aussi bien les techniques employées que 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.

- par "meilleures" on entend les techniques les plus efficaces pour atteindre un niveau général élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

Par ailleurs, 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(2).

Les autorités compétentes responsables de la délivrance des autorisations sont tenues de tenir compte des principes généraux définis à l'article 3 lorsqu'elles établissent les conditions d'autorisation. Ces conditions doivent inclure les valeurs limites d'émission, complétées ou remplacées le cas échéant par des paramètres ou des mesures techniques équivalentes. Conformément à l'article 9(4) de la Directive, ces valeurs limites d'émission, paramètres et mesures techniques équivalents, sans préjudice d'autres mesures pouvant être prises pour respecter les normes de qualité environnementale, sont fondées sur les meilleures techniques disponibles, sans prescrire l'utilisation d'une technique ou d'une technologie spécifique, et en prenant en considération les caractéristiques techniques de l'installation concernée, son implantation géographique et les conditions locales de l'environnement. Dans tous les cas, les conditions d'autorisation prévoient des dispositions relatives à la minimisation de la pollution à longue distance ou transfrontière et garantissent un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

Conformément à l'article AA de la Directive, les États membres doivent veiller à ce que les autorités compétentes se tiennent informées ou soient informées de l'évolution des meilleures techniques disponibles.

3. Objectifs du présent document

L'article 16(2) de la Directive demande à la Commission d'organiser 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 de ces échanges.

L'objet de l'échange d'informations est indiqué dans le Considérant 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 la mise en œuvre efficace de la présente Directive".

La Commission (GD Environnement) a mis en place un Forum d'échange d'informations (FEI) pour faciliter les travaux prévus à l'article 16(2) et un certain nombre de groupes de travail techniques ont été organisés sous l'égide du FEI. Ce dernier ainsi que les groupes de travail techniques comprennent des représentants des États membres et de l'industrie, comme cela est stipulé dans l'article 16(2).

L'objectif de la présente série de documents est de donner un reflet exact de l'échange d'informations qui a été organisé en application de l'article 16(2) et de fournir des informations

de référence dont les autorités compétentes tiendront compte pour déterminer les conditions d'autorisation. En fournissant des informations pertinentes concernant les meilleures techniques disponibles, ces documents devraient constituer des outils précieux pour favoriser les activités en matière d'environnement.

4 Sources d'informations

Le présent document constitue un résumé d'informations recueillies auprès de différentes sources, qui incluent notamment les connaissances techniques des groupes créés pour aider la Commission dans son travail, et vérifiées par les services de la Commission. Nous remercions ici sincèrement tous ceux qui ont apporté leur contribution.

5 Comment interpréter et utiliser le présent document

Les informations figurant dans le présent document doivent être utilisées comme un critère pour déterminer les MTD dans des cas spécifiques. Lorsqu'on détermine les MTD et que l'on fixe les conditions d'autorisation basées sur les MTD, il faut toujours tenir compte de l'objectif global qui est d'atteindre un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

Le reste de la présente section décrit le type d'informations que l'on trouve dans chaque chapitre de l'ouvrage.

Les chapitres 1 et 2 contiennent des renseignements de caractère général sur le secteur industriel concerné et sur les procédés utilisés dans ce secteur. Le chapitre 3 contient des données et des renseignements concernant les niveaux actuels d'émission et de consommation qui reflètent la situation dans les installations existantes au moment de la rédaction du document.

Le chapitre 4 décrit plus en détail la réduction des émissions et les autres techniques qui sont considérées comme les plus pertinentes pour déterminer la MTD et les conditions d'autorisation basées sur la MTD. Ces informations comprennent les niveaux de consommation et d'émission que l'on devrait pouvoir atteindre grâce à cette technique, une idée approximative des coûts et des problèmes d'interaction entre les milieux liés à la technique, et la mesure dans laquelle la technique peut être appliquée à la gamme des installations soumises à l'obligation d'autorisation, par exemple les installations nouvelles, existantes, grandes ou petites. Les techniques généralement considérées comme obsolètes ne sont pas prises en compte.

Le chapitre 5 décrit les techniques et les niveaux d'émission et de consommation qui sont considérés comme compatibles avec les MTD au sens large. Il s'agit en l'occurrence de fournir des indications générales concernant les niveaux d'émission et de consommation qui devraient constituer un point de référence approprié pour aider à déterminer la MTD et les conditions d'autorisation basées sur la MTD ou pour fixer des prescriptions contraignantes générales en application de l'article 9(8). Il convient toutefois de souligner que le présent document ne propose pas de valeurs limites d'émission. Pour déterminer les conditions appropriées d'autorisation, il faudra tenir compte des facteurs locaux spécifiques au site, tels que les caractéristiques techniques de l'installation concernée, son implantation géographique et les conditions locales de l'environnement. Dans le cas d'installations existantes, il faudra aussi tenir compte de la viabilité économique et technique des améliorations à lui apporter. Le seul objectif d'assurer un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble impliquera souvent des jugements compromis entre divers types d'impact sur l'environnement et ces jugements seront souvent influencés par des considérations locales.

Bien que l'on se soit efforcé d'aborder certaines de ces questions, il n'est pas possible de les étudier de façon exhaustive dans le présent document. Les techniques et les niveaux présentés dans le chapitre 5 ne conviendront donc pas toujours pour toutes les installations. D'autre part, l'obligation d'assurer un niveau élevé de protection de l'environnement incluant la minimisation de la pollution à longue distance ou transfrontière implique que les conditions d'autorisation ne peuvent pas être fixées sur la base de considérations purement locales. Il est donc de la plus grande importance que les autorités compétentes en matière d'autorisation tiennent compte de toutes les informations figurant dans le présent document.

Étant donné que les meilleures techniques disponibles évoluent dans le temps, le présent document sera revu et mis à jour selon les besoins. Tout commentaire ou observation doit être communiqué au Bureau Européen PRIP, à l'Institute for Prospective Technological Studies (Institut pour les Études Technologiques de l'Avenir) à l'adresse suivante :

Document de référence sur les meilleures techniques disponibles dans l'industrie de la fabrication du chlore-alcali

RESUME

PREFACE

OBJET

1 GENERALITES

- 1.1 Développement industriel et économique du secteur chlore-alcali
- 1.2 Taille de l'industrie et répartition géographique des sites de production de chlore-alcali en Europe
- 1.3 Technologies utilisées
- 1.4 Consommation de chlore
- 1.5 Consommation d'hydroxyde de sodium
- 1.6 Chlore/Hydroxyde de soude : un équilibre délicat
- 1.7 Consommation d'hydrogène
- 1.8 Importance de l'industrie du chlore-alcali pour l'environnement

2 PROCEDES ET TECHNIQUES MIS EN ŒUVRE

- 2.1 Le procédé des cellules à mercure
 - 2.1.1 L'électrolyseur à cathode à mercure et le décomposeur
 - 2.1.2 Décomposition de l'amalgame
- 2.2 Le procédé des cellules à diaphragme
 - 2.2.1 Diaphragme sans amiante
 - 2.2.2 Cathodes activées
- 2.3 Le procédé des cellules à membrane
- 2.4 Procédés auxiliaires
 - 2.4.1 Déchargement et stockage du sel
 - 2.4.2 Purification et (resaturation) régénération) de la saumure
 - 2.4.2.1 Purification de la saumure
 - 2.4.2.2 Resaturation (régénération) de la saumure
 - 2.4.3 Production, stockage et manutention du chlore
 - 2.4.3.1 Traitement des impuretés
 - 2.4.3.2 L'unité d'absorption du chlore
 - 2.4.4 Production, stockage et manutention de la soude caustique
 - 2.4.5 Production, stockage et manutention de l'hydrogène

3 NIVEAUX ACTUELS DE CONSOMMATION ET D'EMISSION

- 3.1 Niveaux globaux de consommation et d'émission de l'ensemble des installations à cellules
 - 3.1.1 Produits en entrée ("inputs" ou "intrants")
 - 3.1.1.1 Chlorure de sodium / chlorure de potassium
 - 3.1.1.2 Eau
 - 3.1.1.3 Énergie
 - 3.1.1.4 Substances auxiliaires
 - 3.1.2 Productions ("outputs" ou "extrants") dans la chaîne de production
 - 3.1.2.1. Émissions provenant des cellules à mercure
 - 3.1.2.1.1 Émissions dans l'air
 - 3.1.2.1.2 Émissions dans l'eau
 - 3.1.2.1.3 Génération de déchets

- 3.1.2.1.4 Mercure contenu dans les produits
 - 3.1.2.1.5 Calcul de l'équilibre massique
 - 3.1.2.2. Émissions provenant des cellules à diaphragme
 - 3.1.2.2.1 Émissions dans l'air
 - 3.1.2.2.2 Émissions dans l'eau
 - 3.1.2.2.3 Génération de déchets
 - 3.1.2.3. Émissions provenant des cellules à membrane
 - 3.1.2.3.1 Émissions dans l'air
 - 3.1.2.3.2 Génération de déchets
 - 3.1.2.4 Émissions provenant des procédés auxiliaires
 - 3.1.2.4.1 Émissions provenant du déchargement et du stockage du sel
 - 3.1.2.4.2 Émissions provenant du circuit de la saumure
 - 3.1.2.4.2.1 Émissions dans l'air
 - 3.1.2.4.2.2 Émissions dans l'eau
 - 3.1.2.4.2.3 Génération de déchets
 - 3.1.2.4.3 Émissions provenant de la production, du refroidissement, du séchage, de la liquéfaction et du stockage du chlore gazeux
 - 3.1.2.4.3.1 Émissions dans l'air
 - 3.1.2.4.3.2 Émissions dans l'eau
 - 3.1.2.4.3.3 Génération de déchets
 - 3.1.2.4.4 Émissions du traitement de l'hydroxyde de sodium et de potassium
 - 3.1.2.4.5 Traitement de l'hydrogène
- 3.2 Contamination "historique" des sites des installations de chlore-alcali
- 3.3 Aspects relatifs à la sécurité des installations de chlore-alcali

4 TECHNIQUES A PRENDRE EN CONSIDERATION POUR DETERMINER LES MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES

- 4.1 Pour toutes les installations à cellules
 - 4.1.1 Mesures de sécurité
 - 4.1.2 L'unité d'absorption de chlore
 - 4.1.3 Anodes en métal
 - 4.1.4 Reconcentration sur le site de l'acide sulfurique utilisé
 - 4.1.5 Traitement des eaux usées (effluents liquides) contenant des oxydants libres, y compris la destruction du décolorant
 - 4.1.6 Liquéfaction et purification du chlore sans tétrachlorure de carbone
- 4.2 Installations à cellules à mercure
 - 4.2.1 Aperçu général de la réduction des émissions de mercure
 - 4.2.1.1. Réduction des émissions de mercure dans l'air, y compris l'hydrogène gazeux
 - 4.2.1.2 Réduction des émissions de mercure dans l'eau
 - 4.2.1.3 Élimination du mercure contenu dans la soude caustique
 - 4.2.1.4 Traitement des déchets contenant du mercure, y compris la récupération du mercure
 - 4.2.2 Conversion des installations de la filière mercure à la filière membrane
 - 4.2.3 Mise à l'arrêt définitif (fermeture)
- 4.3 Installations à cellules à diaphragme
 - 4.3.1 Réduction des émissions et des rejets d'amiante
 - 4.3.2 Mise en œuvre d'un matériau sans amiante pour les diaphragmes
 - 4.3.3 Conversion des installations à cellules à diaphragmes en amiante à la technique des cellules à membrane ou aux diaphragmes sans amiante
- 4.4 Installations à cellules à membrane
 - 4.4.1 Membranes haute performance

5 MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES

6 NOUVELLES TECHNIQUES NAISSANTES

- 6.1 Cathodes dépolarisées à oxygène dans les cellules à membrane modifiée
- 6.2 Membrane pour la production directe de soude caustique à 50 %
- 6.3 Diaphragme à précathode incorporée

7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

ANNEXE A : CAPACITE DES INSTALLATIONS DE PRODUCTION DE CHLORE-ALCALI EN EUROPE DE L'OUEST (JUN 2000)

ANNEXE B : SURVEILLANCE DES EMISSIONS DE MERCURE

Questions pertinentes concernant la surveillance du mercure

Surveillance du mercure dans l'air

Surveillance du mercure dans l'eau

Surveillance du mercure dans les produits

Accumulation de mercure dans le matériel et les déchets

ANNEXE C : PERTES DE MERCURE PAR INSTALLATION 1998 ET TENDANCE 1977 à 1998

ANNEXE D : LEGISLATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES

Législation flamande concernant le secteur du chlore-alcali

Résumé de la législation allemande actuellement en vigueur applicable au secteur de l'industrie du chlore-alcali

Réglementation italienne

Réglementation néerlandaise

Législation autrichienne en matière d'effluents liquides

Réglementation concernant l'industrie du chlore-alcali en Finlande

Législation britannique concernant l'industrie du chlore-alcali

Législation Européenne concernant les déchets mercuriels

ANNEXE E : ADRESSES UTILES

REFERENCES

GLOSSAIRE DES TERMES ET ABREVIATIONS

Liste des tableaux

Tableau 1.1 :	Répartition des procédés et des capacités de production des installations de chlore-alcali en Europe de l'Ouest (juin 2000)
Tableau 2.1 :	Principales caractéristiques des différents procédés d'électrolyse
Tableau 2.2 :	Exemple de spécifications applicables à la saumure pour le procédé des cellules à membrane fonctionnant avec une densité de courant de 4 kA/m ² max.
Tableau 2.3 :	Compromis possibles pour la liquéfaction du chlore gazeux
Tableau 3.1 :	Aperçu des consommations ("intrants") et des productions ("extrants") des procédés de fabrication du chlore-alcali
Tableau 3.2 :	Comparaison de la consommation typique d'énergie pour les techniques de production de chlore-alcali utilisant les cellules à mercure, à diaphragme et à membrane, dans l'hypothèse d'une production de soude caustique à 50 % et avant la liquéfaction du chlore
Tableau 3.3 :	Consommation et utilisation des substances chimiques auxiliaires dans les installations de chlore-alcali utilisant un procédé avec recyclage de la saumure
Tableau 3.4 :	Production de déchets et traitement final sur le site d'Akzo Nobel Bohus en 1998/99
Tableau 3.5 :	Production annuelle de déchets et traitement final sur le site d'Hydro Polymers AB
Tableau 3.6 :	Rejets dans l'eau du circuit de saumure utilisant un procédé de recyclage
Tableau 3.7 :	Application du tétrachlorure de sodium dans l'industrie du chlore-alcali en Europe de l'Ouest
Tableau 4.1 :	Listes de quelques mesures préventives et mesures palliatives ou d'urgence pour éviter les accidents dans les zones de chargement d'une installation de production de chlore-alcali
Tableau 4.2 :	Listes de quelques mesures préventives et mesures palliatives ou d'urgence pour éviter les accidents associés au stockage du chlore liquide
Tableau 4.3 :	Aperçu des mesures, niveaux et émissions de mercure correspondants de l'installation de production de chlore-alcali par le procédé des cellules à mercure de l'installation Hydro Polymers (Stenungsund, Suède) en 1997
Tableau 4.4 :	Aperçu des mesures, niveaux et émissions de mercure correspondants de l'installation de production de chlore-alcali par le procédé des cellules à mercure de l'installation Akzo Nobel (Bohus, Suède) en 1997
Tableau 4.5 :	Possibilités de traitement pour les déchets contenant du mercure (mercuriels)
Tableau 4.6 :	Quelques techniques disponibles, avec leurs résultats typiques, pour le traitement des déchets contenant du mercure (déchets mercuriels)
Tableau 4.7 :	Données relatives à la conversion à la filière membrane de l'installation de chlore-alcali de Borregaard
Tableau 4.8 :	Etude comparative des coûts de conversion communiqués
Tableau 6.1 :	Technologie de la précathode chez CHLORALP (Le Pont de Claix, France)

Liste des figures

- Figure 1.1 : Évolution de la production de chlore en Europe de l'Ouest
Figure 1.2 : Production de chlore en Europe de l'Ouest en 1999
Figure 1.3 : Répartition géographique des installations de chlore-alcali dans l'Union Européenne en 1999
Figure 1.4 : Comparaison de la capacité totale de production de chlore, par technique, en Europe de l'Ouest, aux États-Unis et dans le monde
Figure 1.5 : Utilisations du chlore en Europe de l'Ouest
Figure 2.1 : Diagramme schématique des trois principaux procédés de chlore-alcali
Figure 2.2 : Schéma simplifié des cellules d'électrolyse pour la production de chlore
Figure 2.3 : Diagramme schématique du procédé à cellules à mercure
Figure 2.4 : Cellules à mercure avec décomposeur horizontal
Figure 2.5 : Cellules à mercure avec décomposeur vertical
Figure 2.6 : Diaphragme typique d'une cellule d'électrolyse
Figure 2.7 : Diagramme schématique de l'intégration des procédés à membrane ou à mercure et à diaphragme
Figure 2.8 : Diagramme d'un procédé des cellules à membrane
Figure 2.9 : Vue éclatée d'un électrolyseur à membrane unipolaire
Figure 2.10 : Vue d'une salle de cellules à membrane équipée d'électrolyseurs bipolaires
Figure 2.11 : Structure possible d'un système de purification de la saumure utilisé dans le procédé à membrane
Figure 2.12 : Vue des tours à résine de chélation dans un système de purification secondaire de la saumure
Figure 2.13 : Vue des filtres de traitement du condensat dans un système de purification secondaire de la saumure
Figure 2.14 : Le circuit du chlore depuis les électrolyseurs jusqu'à son stockage
Figure 2.15 : Vue d'une installation de production et de stockage de soude caustique
Figure 2.16 : Circuit de la soude caustique jusqu'à son stockage selon les différentes techniques
Figure 3.1 : Sources de déchets solides dans le procédé au mercure
Figure 4.1 : Diagramme schématique d'un procédé de réduction catalytique à réacteur à lit fixe
Figure 4.2 : Conversion d'une installation à mercure à la technique de la membrane
Figure 4.3 : Exemple de traitement de l'amiante, chez Dow à Stade (Allemagne).
Figure 6.1 : Influence des cathodes dépolariées à oxygène sur les potentiels des électrodes, NaCl
Figure 6.2 : Principe de l'électrode à poche de gaz pour compenser la pression
Figure 6.3 : Structure de la membrane Fx-50 produisant de la soude caustique à 50 %
Figure 6.4 : Principe de fonctionnement du diaphragme à précathode incorporée

OBJET

Le présent document porte sur le secteur du chlore-alcali dans le contexte de l'Annexe 1 de la Directive 96/61/CE, à savoir :

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

- a) chlore
- b) hydroxyde de sodium et hydroxyde de potassium

Les procédés impliqués dans la fabrication de chlore et de soude caustique en solution par électrolyse de saumure englobent :

- le déchargement et le stockage du sel
- la purification et la resaturation (régénération) de la saumure
- les différents procédés électrolytiques
- les techniques de concentration, purification, stockage et chargement de la solution caustique
- les techniques de refroidissement, séchage, purification et liquéfaction du chlore avant son stockage et son chargement
- les techniques de refroidissement, purification et compression de l'hydrogène avant son stockage et son chargement.

En plus de l'examen des activités de base liées à la fabrication, le présent document étudie également les substances suivantes, citées dans l'Annexe III de la Directive, qui sont associées à ces activités et qui pourraient avoir un effet sur les émissions ou la pollution :

Concernant l'air :

- 5. Métaux et leurs composés (en particulier le mercure)
- 7. Amiante (particules en suspension, fibres)
- 8. Chlore et ses composants
- 13. Polychlorodibenzodioxine et polychlorodibenzofurannes

Concernant les eaux :

- 1. Composés organohalogénés et substances susceptibles de former de tels composés en milieu aquatique
- 7. Métaux et leurs composés (en particulier le mercure)

Les questions relatives à l'environnement et à la sécurité qui se sont pas spécifiquement liées au secteur du chlore-alcali ne sont pas prises en compte dans le présent document, par exemple les aspects environnementaux des circuits de refroidissement, les émissions liées au stockage et à la manutention des matières d'alimentation ou des agents spéciaux utilisés comme précipitants.

La toxicité élevée du chlore étant l'un des facteurs essentiels dans l'industrie du chlore-alcali, le présent document étudie :

- les procédures de gestion de la sécurité
- le contrôle des opérations de manutention et de chargement
- la prévention des pertes de chlore.

1 GENERALITES

1.1 Développement industriel et économique du secteur chlore-alcali

En 1800, Cruickshank a été le premier à préparer du chlore par un procédé électrochimique. Mais ce procédé n'a revêtu que peu d'importance jusqu'à la mise au point d'un générateur adapté et du graphite synthétique pour les anodes en 1892. Ces deux développements ont permis de produire du chlore par électrolyse, le procédé chlore-alcali, à l'échelle industrielle. A peu près à la même date, on a aussi introduit les deux procédés à cellule à diaphragme (cellule de Griesheim, 1885) et à mercure (cellule de Castner-Kellner, 1892). Le procédé à cellules à membrane est beaucoup plus récent (1970). Actuellement, 95 % de la production mondiale de chlore sont obtenus par le procédé chlore-alcali [Ullmann's 1996].

Depuis 1970, les anodes en graphite ont été en grande partie remplacées par des anodes en titane activé dans les électrolyseurs à diaphragme et à mercure. Le nouveau procédé à cellule à membrane utilise uniquement des anodes en titane activé [Ullmann's 1996].

Dans les années 1800, la production de chlore était très faible, et ce produit n'était utilisé que comme décolorant. En 1887, la production annuelle était de 115 tonnes [le Chlore, 1996]. Depuis les années 1940, la production de chlore a augmenté de façon spectaculaire, portée par la demande naissante de matières synthétiques, notamment le PVC [J. Ind. Ecology, 1997] et les polyuréthanes. La production de chlorures aromatiques (par exemple le chlorobenzène pour la synthèse du phénol), d'oxyde de propylène (procédé de la chlorhydrine), de solvants contenant des hydrocarbures chlorés et de composés inorganiques du chlore joue également un rôle important dans l'accroissement de la consommation de chlore après 1940.

Après une baisse au début des années 1990, la production en Europe de l'Ouest semble maintenant s'être stabilisée aux environs de 9 millions de tonnes par an (9,2 millions de tonnes en 1999). Elle se place ainsi derrière les États-Unis, avec une production de 11,2 millions de tonnes en 1994, mais devant le Japon, avec une capacité de production de 4,2 millions de tonnes en 1995. La production mondiale de chlore était de 38 millions de tonnes en 1994. On s'attend à une augmentation de la demande globale à la fois de chlore et de soude caustique, mais principalement en Amérique latine et en Asie.

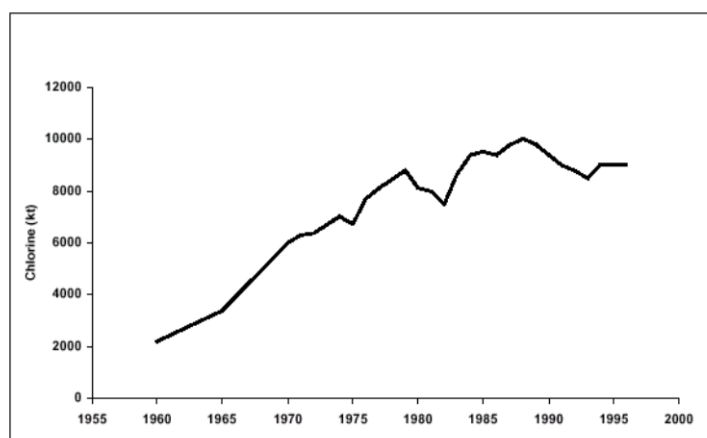


Figure 1.1: Development of chlorine production in western Europe
[Le Chlore, 1996]

Figure 1.1 : Évolution de la production de chlore en Europe de l'Ouest
[Le Chlore, 1996]

La figure 1.2 illustre la production annuelle de chlore en Europe de l'Ouest, par pays, en 1999. Le Danemark et le Luxembourg ne possèdent aucune installation de production de chlore-alcali et l'Irlande, avec seulement 6 000 tonnes de production, n'y figure pas. En juin 2000, il y avait 79 installations de production de chlore correspondant à 93 unités de production dans 15 pays d'Europe de l'Ouest (pays membres de l'UE, Suisse et Norvège). Une liste détaillée est donnée dans l'Annexe A.

1 Chlore (kt)
2 Allemagne
3 France
4 Royaume Uni
5 Italie
6 Belgique
7 Pays-Bas
8 Espagne
9 Finlande/Suède/Autriche
10 Norvège/Suisse
11 Portugal/Grèce

12 Production de chlore 1999 (milliers de tonnes)
Allemagne
France
Royaume Uni
Italie
Belgique
Espagne
Pays-Bas
Finlande/Suède/Autriche
Norvège/Suisse
Portugal/Grèce

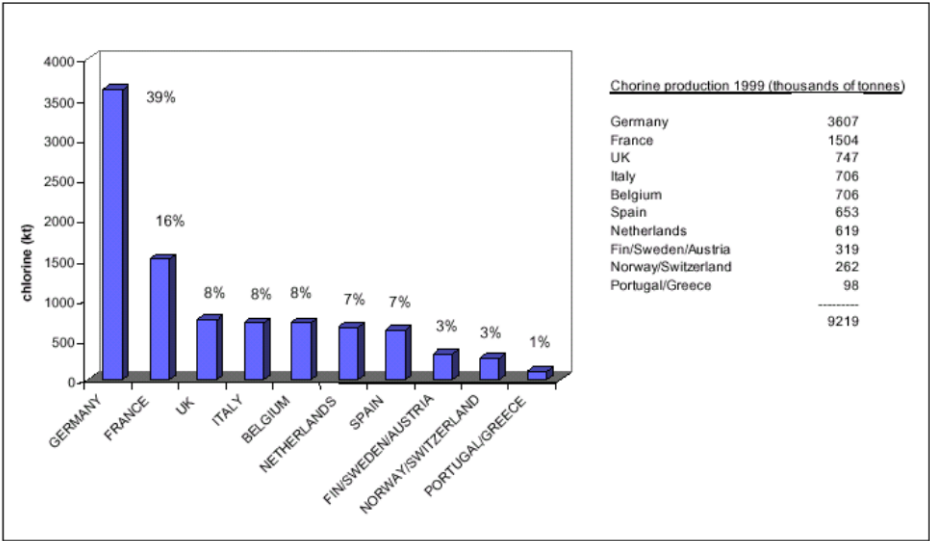


Figure 1.2: Chlorine production in western Europe in 1999
[Euro Chlor]

Figure 1.2 : Production de chlore en Europe de l'Ouest en 1999
[Euro Chlor]

La croissance soutenue aux USA et en Europe s'est traduite par une expansion pour faire face à la demande. Malgré quelques fluctuations, le taux d'exploitation des installations s'est maintenu entre 80 % et 95 % dans les deux régions depuis la fin des années 1980. Actuellement, il n'y a pas de surcapacité et il semblerait que l'on investisse dans de nouvelles installations [Euro Chlor report, 1997]. En 1995, la production globale de chlore était de l'ordre de 44 millions de tonnes, dont 24 % pour l'UE. 65 % de la capacité mondiale de chlore-alcali est concentrée dans trois régions : Amérique du Nord, Europe de l'Ouest et Japon [Beal, 1995].

Le procédé chlore-alcali est l'un des plus grands consommateurs d'énergie électrique. La production de chlore d'un pays est un indicateur du niveau de développement de son industrie chimique.

La valeur totale de la production du secteur chlore-alcali en Europe de l'Ouest se chiffre à 3 milliards d'euros, selon [SRI Consulting, 1997]). Cette société estime que le chiffre d'affaires généré en 1995 par les produits liés à l'industrie du chlore-alcali s'élevait à quelque 230 milliards d'euros, soit environ 60 % du chiffre d'affaires de l'industrie chimique de l'Europe de l'Ouest.

Euro Chlor estime à 46 000 le nombre de personnes liées à la production directe de chlore dans les pays de l'UE. Si l'on inclut également les dérivés du chlore et les industries dépendant du chlore, on atteint un chiffre d'environ deux millions d'employés.

1.2 Taille de l'industrie et répartition géographique des sites de production de chlore-alcali en Europe

Les sites de production de chlore-alcali en Europe sont indiqués sur la carte de la figure 1.3. Par comparaison avec la même industrie aux États-Unis, la taille moyenne des installations est inférieure et, en général, le coût des principales matières premières, du sel et de l'électricité est nettement plus élevé. Le secteur du chlore-alcali en Europe s'est développé sur un laps de temps étendu et est dispersé géographiquement [SRI Consulting, 1997]).



Figure 1.3: Geographic distribution of chlor-alkali plants within the European Union 1999

Figure 1.3 : Répartition géographique des installations de chlore-alkali dans l'Union Européenne en 1999

Étant donné que le chlore et la soude caustique sont des co-produits obtenus en quantités presque égales, la répartition de l'industrie de la soude caustique est pratiquement identique à celle de l'industrie du chlore.

1.3 Technologies utilisées

Les principales techniques employées pour la production de chlore-alcali sont les procédés de l'électrolyse dans des cellules à mercure, à diaphragme ou à membrane, qui utilisent principalement comme produit de base du chlorure de sodium ou, dans une moindre mesure du chlorure de potassium pour produire de l'hydroxyde de potassium. Il existe d'autres procédés électrochimiques pour produire du chlore, notamment l'électrolyse de l'acide chlorhydrique et l'électrolyse de chlorures fondus d'alcali-métal et de terre alcaline-métal, dans lesquels le chlore est un sous-produit, mais ils ne représentent que moins de 3 % de la capacité totale de production de chlore.

Le tableau 1.1 illustre la répartition des procédés de production du chlore dans les pays d'Europe de l'Ouest, en indiquant le nombre d'installations et la capacité annuelle de production de chlore.

Pays d'Europe de l'Ouest	Électrolyse mercure		Électrolyse diaphragme		Électrolyse membrane		Autres procédés		TOTAL
	Nombre d'instal.	Capacité (kt)	Nombre d'instal.	Capacité (kt)	Nombre d'instal.	Capacité (kt)	Nombre d'instal.	Capacité (kt)	Capacité (kt)
AUTRICHE					1	55			55
BELGIQUE	5	662			1	120	1 (HCl)	50	832
FINLANDE	1	40			1	75			115
FRANCE	7	874	3	560	2	232	1 5Na)	20	1686
ALLEMAGNE	13	1762	3	1446	4	844	3 (HCl)	230	4282
GRECE	1	37							37
IRLANDE					1	6			6
ITALIE	9	812			1	170			982
PAYS-BAS	1	70	1	140	2	414			624
NORVEGE			1	130	2	50			180
PORTUGAL	1	43			2	46			89
ESPAGNE	9	762			1	40			802
SUEDE	2	320			1	90			310
SUISSE	3	104							104
ROYAUME UNI	3	856	2	220	4	105			1181
TOTAL	35	6242	10	2496	23	2247	5	300	11284

N.B. N'importe quelle installation peut utiliser plus d'un type d'électrolyseurs.

Tableau 1.1 : Répartition des procédés et des capacités de production des installations de chlore-alkali en Europe de l'Ouest (juin 2000)
[Euro Chlor]

S'il s'agit de produire de la soude caustique, il existe un procédé alternatif à l'électrolyse du chlorure de sodium, à savoir le procédé soude-chaux. Aujourd'hui, ce procédé n'est pas considéré comme une opération rentable en Europe par rapport à l'électrolyse du chlorure de sodium. La situation semble différente aux USA, où il existe des gisements minéraux de carbonate naturel.

La répartition géographique des différents procédés diffère sensiblement dans le monde :

- Europe de l'Ouest, prédominance du procédé par amalgame (juin 2000) : 55 %
- États-Unis, prédominance du procédé à cellules à diaphragme : 75 %
- Japon, prédominance du procédé à cellules à membrane : > 90 %

La figure 1.4 donne un tableau plus général comparant la répartition de la capacité totale de production de chlore, par technique, aux États-Unis, en Europe de l'Ouest et dans le monde.

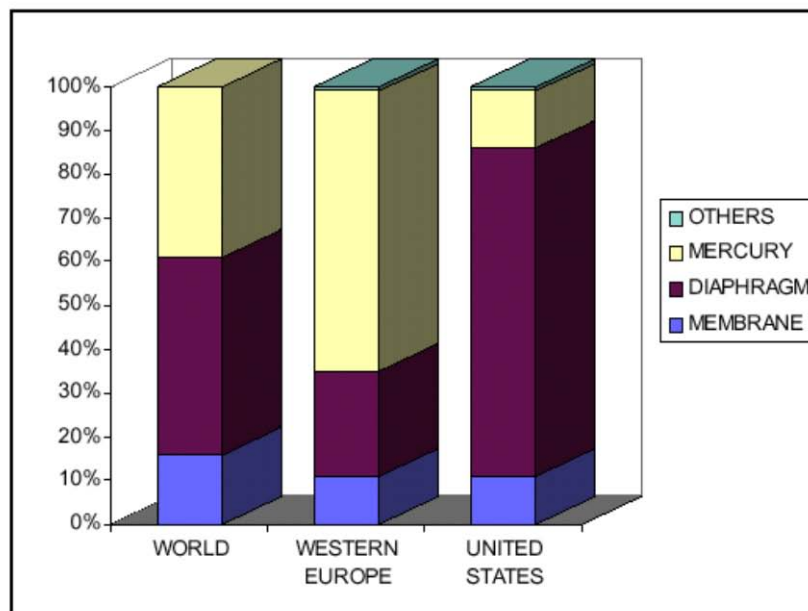


Figure 1.4: Comparison of the total chlorine capacity by technology between western Europe, United States and world-wide
[Lindley, 1997]

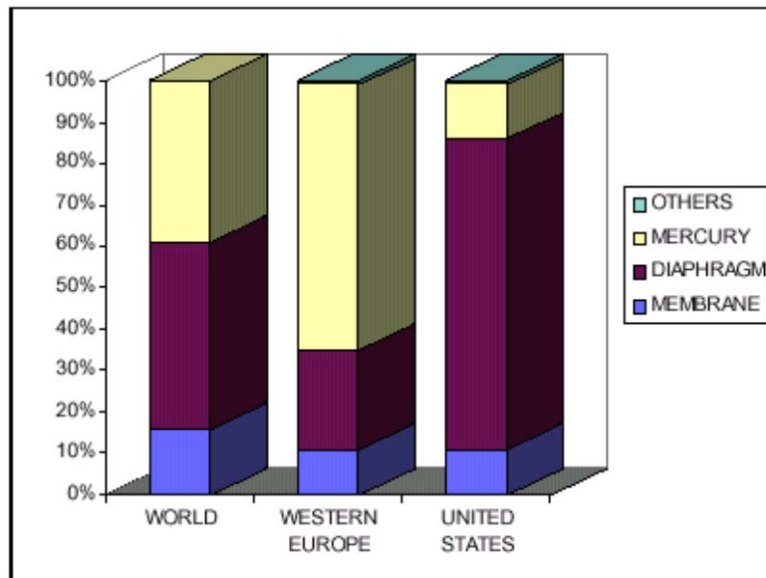


Figure 1.4 : Comparaison de la capacité totale de production de chlore, par technique, en Europe de l'Ouest, aux États-Unis et dans le monde.

[Lindley, 1997]

Depuis 1975, le procédé des catalyseurs à membrane a atteint un degré élevé de sophistication. Il présente des avantages écologiques par rapport aux deux procédés plus anciens et, ces dernières années, c'est devenu le procédé le plus avantageux sur le plan économique. En dépit de ces avantages, le passage à cette technique des cellules à membrane a été lent en Europe de l'Ouest, car la plupart des installations de chlore ont été construites au cours des années 1970, avec une durée de vie de 40 à 60 ans, et il n'y a pas de demande pour de nouvelles capacités de production. Il n'y a pas eu non plus d'efforts de la part du législateur pour faire changer de technique.

1.4 Consommation de chlore

Le chlore s'utilise en grande quantité dans la synthèse des composés organiques chlorés. Le CVM pour la synthèse du PVC reste le principal moteur de la production de chlore-alcali dans la plupart des pays européens.

Le chlore est difficile à stocker et à transporter dans des conditions économiques et, par conséquent, il est généralement produit à proximité des consommateurs. Si l'on ne peut pas trouver d'autres solutions, il est transporté par pipe-line, par route ou par rail.

On peut répartir les utilisations du chlore en :

- **utilisations organiques**, qui représentent environ 80 % de la consommation :
synthèse du VCM, chlorométhane, phosgènes, solvants organiques chlorés tels que le trichloroéthène, le tétrachloroéthène, les dérivés oxygénés, produits de base (précurseurs) ou intermédiaires pour la synthèse de pesticides ou de produits pharmaceutiques.
- **utilisations inorganiques**, qui représentent environ 15 % de la consommation :
synthèse de l'hypochlorite de sodium, acide chlorhydrique, chlorures métalliques, brome.
- **utilisations directes**, qui représentent moins de 4 % de la consommation :
traitement de l'eau, pâte à papier et papier.

Les exportations de chlore élémentaire des pays d'Europe de l'Ouest à l'extérieur de la région sont négligeables. Plus de 85 % du chlore produit dans l'UE est utilisé sur le même site ou sur des sites voisins pour d'autres procédés chimiques. La production de chlore et de soude caustique est entièrement subordonnée aux secteurs situés en aval, y compris l'industrie du PVC et les produits intermédiaires utilisés pour fabriquer le PVC [Lindley, 1997].

La figure 1.5 illustre les principaux domaines d'application du chlore en Europe de l'Ouest.

1	Décoloration	Fluoropolymères
	Désinfection	Solvants organiques
2	PVC	6 Tensioactifs (surfacteurs)
3	Agrochimie	7 Polyuréthanes
	Pharmacie	8 Polycarbonates
	Traitement de l'eau	9 Denrées alimentaires diverses
4	*Autres	10 Hypochlorite de sodium
	épichlorhydrine, dérivés C3-C4 du	11 DCE (dichlorure d'éthylène) / CVM (chlorure de
	propane/propène, dérivés chlorés acycliques du	vinyle monomère)
	butane/butène, précurseurs pour l'agrochimie, la	12 Autres *
	pharmacie, tétrachlorure de titane	13 Dérivés C1 et C2
5	Silicones	14 Oxyde de propylène
	Méthylcellulose	15 Phosgènes
	Réfrigérants	16 Acide chlorhydrique

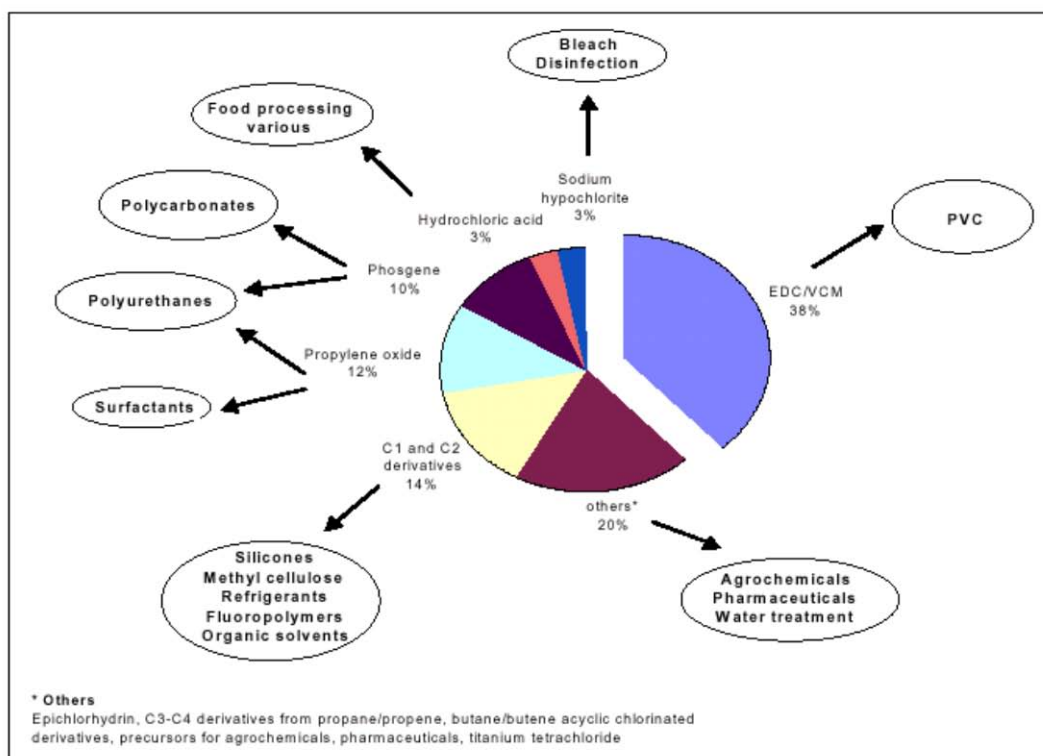


Figure 1.5: Chlorine applications in western Europe

Based on [Euro Chlor report, 1997], [SRI Consulting, 1997]

Figure 1.5 : Utilisations du chlore en Europe de l'Ouest

sur la base de [Euro Chlor report, 1997], [SRI Consulting, 1997]

1.5 Consommation d'hydroxyde de sodium (soude caustique)

Conçue à l'origine pour la production de chlore, l'électrolyse a rapidement fourni la quantité de soude caustique requise pour de nombreux secteurs nouveaux : textiles artificiels, détergents etc. La production de soude caustique est proportionnelle à celle du chlore, selon le rapport de leur poids moléculaire ($40.00 / 35.45 = 1.128$). C'est-à-dire que l'on produit par électrolyse 1 128 tonnes de soude caustique (100 %) par tonne de chlore.

L'hydroxyde de sodium est généralement fourni sous forme d'une solution aqueuse à 50 %, et il peut être stocké pendant longtemps et se transporte facilement (par rail, route, bateau). Aujourd'hui, les principaux domaines d'application de l'hydroxyde de sodium sont :

- produits chimiques : synthèse de composés organiques ou inorganiques
- métallurgie, alumine/aluminium
- pâte à papier et papier
- textile
- savon, tensioactifs
- traitement de l'eau
- produits de consommation.

L'Europe de l'Ouest est un grand exportateur de soude caustique à l'extérieur de la région (140 millions d'euros en 1996 [SRI Consulting, 1997]).

1.6 Chlore/Hydroxyde de soude : un équilibre délicat

La coproduction de chlore et d'hydroxyde de sodium en proportions fixes, 1 128 tonnes de soude caustique (en tant que NaOH à 100 %) par tonne de chlore produit, a toujours posé un problème à l'industrie du chlore-alcali. Ces deux produits sont utilisés pour des applications finales très diverses avec des dynamiques de marché différentes, et il est très rare que les deux demandes coïncident. Selon la demande qui domine, l'autre produit peut être considéré comme un sous-produit et son prix varie en conséquence. Les prix peuvent subir des variations extrêmes : sur le marché libre, en cas d'offre excédentaire, les prix de la soude caustique peuvent tomber jusqu'à 20 à 30 \$ la tonne, alors que, si l'offre est insuffisante, ils peuvent atteindre 300 \$ et plus la tonne [Euro Chlor report, 1997].

Le chlore proprement dit est difficile à transporter sur de longues distances ; cela dit, il peut être et est exporté sous forme de DCE, un précurseur du PVC. La soude caustique est un produit d'usage commercial courant. Compte tenu des conditions économiques favorables de production dans le Golfe des États-Unis (électricité, sel et éthylène bon marché), les USA sont le principal exportateur de DCE et de soude caustique. L'Europe est à peu près dans l'équilibre pour le chlore et est traditionnellement le deuxième exportateur mondial de soude caustique. Actuellement, elle est importateur net. L'Australie (alcali pour l'industrie de l'alumine) et l'Asie du Sud-Est (DCE et soude caustique) sont les principales régions importatrices.

De nouvelles capacités de production au Moyen-Orient et en Asie du Sud-est risquent de perturber cette structure traditionnelle du commerce. Qui plus est, la croissance du marché du chlore en Europe sera vraisemblablement moins importante que dans les autres régions du monde. Alors que, globalement, on estime que cette croissance pourra atteindre en moyenne 2 à 3 % par an au cours des 10 prochaines années, on prévoit qu'elle sera inférieure à 1 % par an en Europe.

1.7 Consommation d'hydrogène

L'hydrogène est également un co-produit de l'électrolyse de la saumure (28 kg pour 1 tonne de chlore). Il est généralement utilisé sur place comme combustible ou expédié en tant que combustible vers d'autres sociétés. On peut également l'utiliser sur des sites intégrés pour certaines applications en particulier à cause de sa grande pureté : synthèse de l'ammoniaque, méthanol, acide chlorhydrique, peroxyde d'hydrogène, etc.

1.8 Importance de l'industrie du chlore-alcali pour l'environnement

Les produits consommés et les émissions de polluants de l'industrie du chlore-alcali sont spécifiques du type de cellule utilisé, de la pureté du sel employé et des spécifications des produits. Étant donné l'énorme quantité d'électricité requise par le procédé, on peut considérer l'énergie comme une matière première. L'industrie du chlore-alcali est l'un des plus grands consommateurs d'énergie.

Sur certains sites, la technique historique des électrolyseurs à mercure et la contamination des terres et des cours d'eau par les PCDD / PCDF (dibenzodioxines et dibenzofurannes polychlorés) provenant des installations de production de chlore-alcali dans des cellules à mercure et à diaphragme pose un grave problème pour l'environnement.

Pendant de nombreuses années, la cellule à mercure a été une source importante de pollution de l'environnement, car avec ce procédé, on retrouve du mercure dans l'air, l'eau, les produits et les déchets. Le mercure inorganique peut être métabolisé par des bactéries anaérobies pour donner du méthylmercure hautement toxique et ce mercure organique se retrouve par bio-accumulation¹⁾ dans la chaîne alimentaire.

Il est admis que la plus grande partie des déperditions de mercure se trouvent dans les différents déchets provenant du procédé. D'importantes émissions de mercure peuvent également se produire au niveau des eaux d'écoulement. En de nombreux endroits, le sol des sites est contaminé par du mercure résultant du dépôt d'émissions diffuses et/ou de décharges anciennes de déchets contaminés par du mercure. Le mercure s'échappe du sol et finit par arriver dans les eaux d'écoulement. Un autre grand problème est la "Différence par rapport à l'équilibre". L'équilibre annuel du mercure n'est jamais égal à zéro pour un site. Pour la simple raison que le mercure s'accumule dans l'équipement et les structures de l'installation tout au long de sa vie.

L'industrie du chlore-alcali a été le plus grand utilisateur de mercure sur le plan intérieur pendant les années 1989 à 1990 aux États-Unis, et l'on peut s'attendre à la même constatation en Europe [J. Ind. Ecology, 1997]. D'après l'Inventaire Européen des Émissions dans l'Atmosphère de Métaux Lourds et de Polluants Organiques Persistants [UBA (D)-TNO report, 1997] dans les quinze pays de l'UE, les principales sources d'émission de mercure dans l'air en 1990 incluent : les installations électriques fonctionnant au charbon (chiffre le plus élevé de 90,5 tonnes), les installations d'incinération des déchets urbains et des déchets dangereux spéciaux et l'industrie du ciment (37,7 tonnes). Les émissions dans l'air provenant de la production de chlore-alcali sont chiffrées à 28,4 tonnes. Un rapport de l'USEPA, de 1998, identifie les mêmes sources d'émission : installations d'incinération des déchets urbains, installations d'incinération des déchets médicaux, installations d'incinération des déchets dangereux spéciaux et les chaudières industrielles. En outre, certains procédés industriels, et

¹⁾ En 1950, une installation chimique produisant de l'acétaldéhyde a déversé un catalyseur épuisé contenant du mercure organique dans la baie de Minimata au Japon. Un certain nombre de personnes (essentiellement des pêcheurs) sont tombées gravement malades, certaines même devenant incapables de travailler. Cet événement a été à l'origine des règlements en matière d'environnement au Japon et a entraîné, dans certains secteurs industriels, le passage à des techniques n'employant pas de mercure.

plus particulièrement les installations de chlore-alkali et les cimenteries, sont également citées bien que leurs émissions soient considérablement inférieures à celles des installations d'incinération.

Selon Euro Chlor, les émissions totales de mercure dans l'air, l'eau et les produits provenant des installations de chlore-alkali en Europe de l'Ouest ont été de 9,5 tonnes en 1998, et elles étaient comprises entre 0,2 et 3,0 g Hg/tonne de capacité de chlore selon les installations.

La décision 90/3 du 14 juin 1990 de la Commission pour la protection de l'environnement marin de l'atlantique du nord-est (PARCOM²) recommande la fermeture progressive des installations existantes de production chlore-alkali par le procédé du catalyseur à mercure dès que cela est faisable. Le but est qu'elles aient entièrement disparu d'ici 2010.

En ce qui concerne la technique de l'électrolyseur à diaphragme, compte tenu du risque d'exposition des employés à l'amiante et du rejet dans l'environnement, il convient de mettre en œuvre les normes du "bon usage" et certains efforts sont faits pour remplacer l'amiante par un autre matériau pour le diaphragme.

Parallèlement aux consommations et aux productions (inputs/outputs) du secteur du chlore-alkali, il convient aussi de souligner l'importance des aspects relatifs à la sécurité concernant la production, la manutention et le stockage du chlore.

²) Depuis 1992, les publications de l'OSPARCOM peuvent être consultées sur le site <http://www.ospar.org>

2 PROCÉDES ET TECHNIQUES MIS EN OEUVRE

Le présent chapitre donne une description qualitative des procédés et techniques mis en œuvre. Le chapitre 3 couvre les aspects quantitatifs des niveaux de consommation et d'émission.

Les principes chimiques, thermodynamiques et cinétiques ne sont pas expliqués. Se reporter pour cela à la bibliographie pertinente [Ullmann's, 1996] ou [Kirk-Othmer, 1996].

L'industrie du chlore-alcali produit simultanément du chlore et une solution caustique (hydroxyde de sodium ou de potassium) par la décomposition d'une solution de sel dans de l'eau. Il y a également production d'hydrogène à côté du chlore et de la solution caustique. Une unité de production industrielle de chlore-alcali comporte une série d'opérations, structurées selon le schéma de la figure 2.1

Dans le procédé d'électrolyse chlore-alcali, une solution chlorure-sel est décomposée par électrolyse par un courant direct. Le plus souvent, en Europe de l'Ouest, on utilise pour ce procédé du chlorure de sodium et, moins fréquemment, du chlorure de potassium (environ 3 à 4 % de la capacité de production de chlore). Il existe aussi d'autres procédés qui sont mis en œuvre, tels que l'électrolyse de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium fondu, mais ils ne représentent que 3 % environ de la capacité totale de production de chlore en Europe.

Le sodium étant un métal alcalin, l'électrolyse des sels de sodium fondus qui est utilisée pour obtenir du sodium, le chlore n'étant alors qu'un co-produit, est décrite dans le document de référence BAT sur les métaux non ferreux.

Il existe trois procédés de base pour produire du chlore par électrolyse, dans lesquels la nature de la réaction à la cathode dépend du procédé considéré. Ce sont le procédé à électrolyseur à membrane (cellule de Griesheim, 1885), le procédé à électrolyseur à mercure (cellule Castner-Kellner, 1892) et le procédé à électrolyseur à membrane (1970). Chaque procédé utilise une méthode différente pour que le chlore produit à l'anode reste séparé de la soude caustique et de l'hydrogène produit, directement ou indirectement, à la cathode [Ullmann's, 1996].

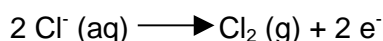
Le principe de base de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium est le suivant :

- à l'anode, les ions chlorure sont oxydés, avec formation de chlore (Cl_2).
- à la cathode : dans le procédé au mercure, il se forme un amalgame sodium/mercure avec formation d'hydrogène (H_2) et d'ions hydroxydes (OH^-) par réaction du sodium contenu dans l'amalgame avec l'eau du décomposeur. Dans les cellules à membrane et à diaphragme, l'eau se décompose pour donner de l'hydrogène (H_2) et des ions hydroxydes (OH^-) à la cathode.

Pour tous les procédés, la dissolution du sel, chlorure de sodium, donne :



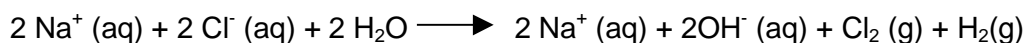
A l'**anode**, pour tous les procédés, la réaction est la suivante :



A la **cathode**, la réaction est :



La réaction **globale** est la suivante :



A PROCÉDE DU CATALYSEUR A MERCURE

1	Sel	18	Amalgame
2	Saumure épuisée	19	Eau
3	Régénération de la saumure	20	Décomposition de l'amalgame
4	Solution caustique	21	Refroidissement
5	Saumure brute	22	Solution caustique
6	Précipitation	23	Hydrogène
7	Agents de précipitation	24	Séchage
8	Déchloration de la saumure	25	Compression
9	Filtration	26	Élimination du mercure
10	Résidu	27	Liquéfaction
11	Saumure purifiée	28	Stockage
12	Préchauffage	29	Évaporation
13/14	Acide chlorhydrique	30	Hydroxyde de sodium
15	Électrolyse	31	Hydrogène
16	Gaz chloré	32	Chlore
17	Mercure		

B PROCÉDE DU CATALYSEUR A DIAPHRAGME

1	Eau	14	Solution caustique
2	Sel (saumure)	15	Hydrogène
3	Saturation de la saumure	16	Refroidissement
4	Saumure brute	17	Sel
5	Précipitation	18	Séchage
6	Agents de précipitation	19	Concentration
7	Filtration	20	Compression
8	Résidu	21	Élimination de l'oxygène
9	Saumure purifiée	23	Stockage
10	Régénération de la saumure	23	Liquéfaction
11	Acide chlorhydrique	24	Évaporation
12	Gaz chloré	25	Hydroxyde de sodium
13	Électrolyse	26	Hydrogène
		27	Chlore

C PROCÉDE DU CATALYSEUR A MEMBRANE

1	Eau	17	Anolyte
2	Sel	18	Électrolyse
3	Saumure épuisée	19	Gaz chloré
4	Solution caustique	20	Eau
5	Régénération de la saumure	21	Solution caustique
6	Saumure brute	22	Hydrogène
7	NaHSO ₃	23	Refroidissement
8	Précipitation	24	Concentration
9	Agents de précipitation	25	Séchage
10	Déchloration de la saumure	26	Compression
11	Filtration	27	Liquéfaction
12	Résidu	28	Stockage
13	Purification fine	29	Évaporation
14	Saumure purifiée	30	Hydroxyde de sodium
15/16	Acide chlorhydrique	31	Hydrogène
		32	Chlore

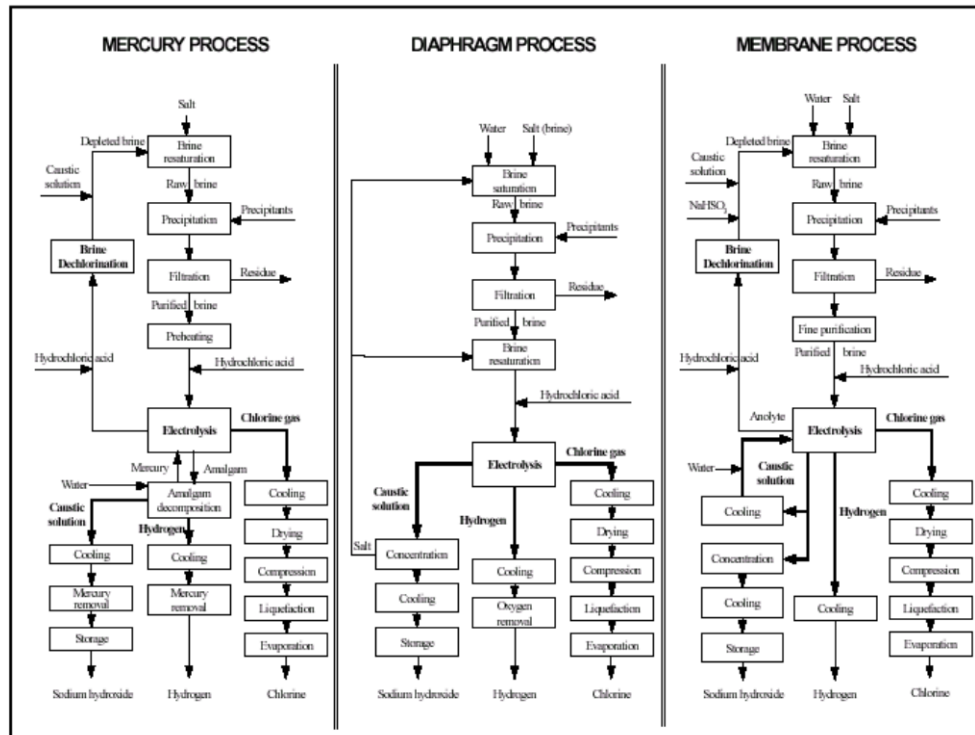


Figure 2.1: Flow diagram of the three main chlor-alkali processes
based on [Kirk-Othmer, 1991], [Ullmann's, 1996]

Figure 2.1 : Diagramme schématique des trois principaux procédés de chlore-alkali
basé sur [Kirk-Othmer, 1991], [Ullmann's, 1996]

Les principales caractéristiques des trois procédés d'électrolyse sont présentés dans le tableau 2.1

	Mercure	Diaphragme	Membrane
Qualité de la soude caustique	élevée, < 30 ppm NaCl 5 à 150 µg Hg/l (avant traitement, le taux de Hg est compris entre 2,5 et 25 mg Hg/l)	1,0 à 1,5 % en poids NaCl (avant traitement, la teneur en NaCl est d'environ 18 %) 0,1 % NaClO ₃ Ne convient pas pour certaines applications	élevée, < 50 ppm NaCl
Concentration de la soude caustique	50 %	12 %, doit être concentrée à 50 % pour certaines applications	33 %, doit être concentrée à 50 % pour certaines applications
Qualité du chlore	Contient de faibles pourcentages d'oxygène (< 0,1 %) et d'hydrogène	Teneur en oxygène comprise entre 1,5 et 2,5 %	Teneur en oxygène comprise entre 0,5 % et 2 %, selon que l'on utilise ou non un électrolyte acidifié
Saumure en entrée	Demande une certaine purification, mais cela dépend de la pureté du sel ou de la saumure utilisée	Demande une certaine purification, mais cela dépend de la pureté du sel ou de la saumure utilisée	Une saumure d'une très grande pureté est nécessaire étant donné que les impuretés influent sur la performance de la membrane
Performance de la charge électrique variable	Bonne performance de la charge électrique variable, jusqu'à 30 % de la pleine charge possible pour certains halls de cellules, ce qui revêt une très grande importance dans certains pays européens.	N'admet que de faibles variations de la charge électrique et des courants de saumure de manière à conserver la performance du diaphragme	Performance de la charge électrique variable inférieure à celle du mercure (40 à 60 % selon la charge prévue), influe sur la qualité des produits et le rendement pour les charges faibles

Tableau 2.1 : Principales caractéristiques des différents procédés d'électrolyse
selon [Kirk-Othmer, 1991], [Lindley, 1997], [Ullmann's, 1996] et d'autres sources.

Cellule à mercure

2	Chlore (Cl ₂)	8	Hydrogène (H ₂)
3	Saumure saturée	9	Bloc graphite
4	Anode (+)	10	Eau
5	Saumure épuisée	11	Électrolyseur
6	Cathode (-)	12	Mercure recyclé vers l'électrolyseur
	Amalgame Na-Hg	13	Décomposeur
7	Amalgame vers le décomposeur	14	Soude caustique à 50 %

Cellule à diaphragme / Cellule à membrane

16	Saumure
17	Soude caustique diluée et chlorure de sodium
18	Soude caustique à 33 %

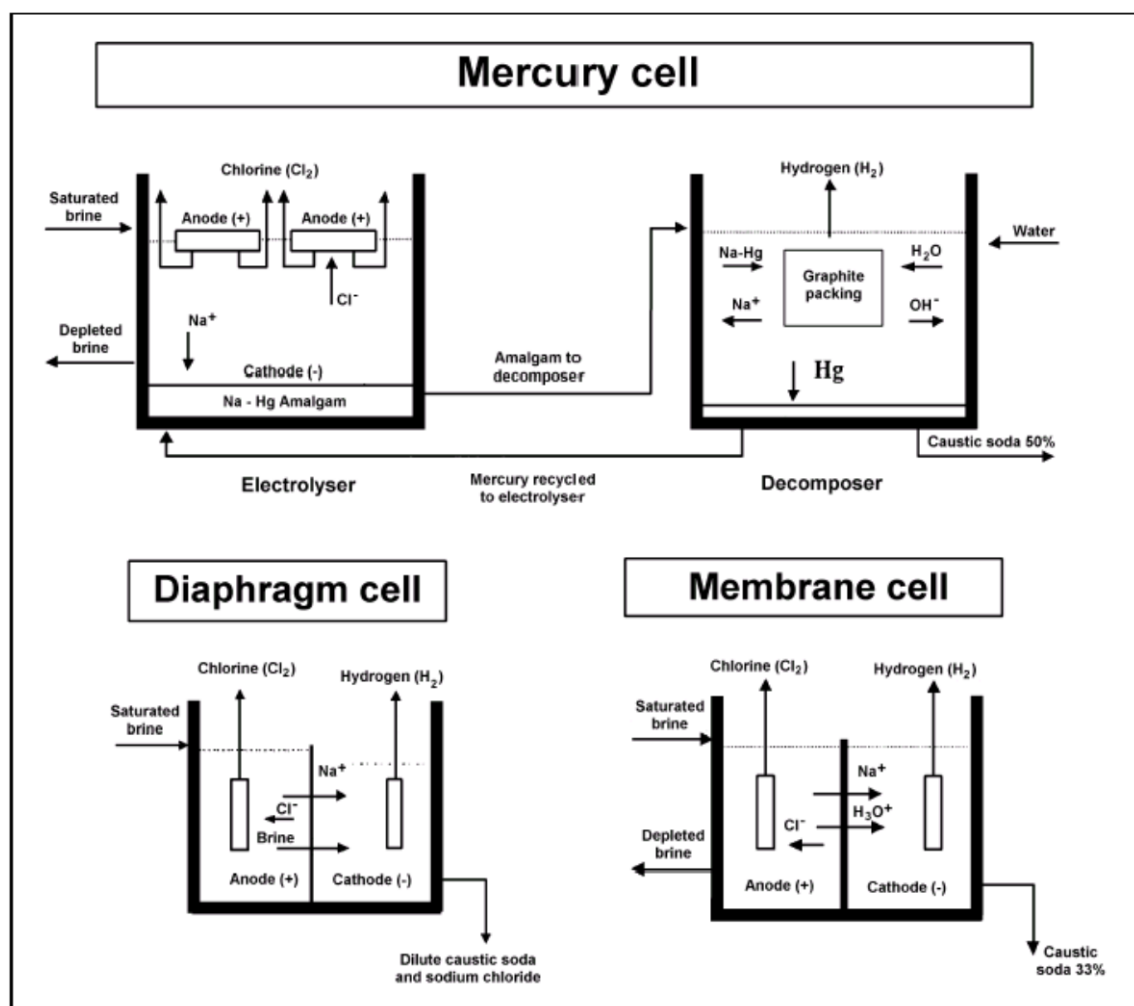


Figure 2.2: Simplified scheme of chlorine electrolysis cells
after [Dutch report, 1998]

Figure 2.2 : Schéma simplifié des cellules d'électrolyse pour la production de chlore
selon [Dutch Report, 1998]

2.1 Le procédé des cellules à mercure

Le procédé à cellules à mercure (électrolyseur à mercure) est utilisé depuis 1892 en Europe et, en 1999, il représentait 58 % de la production totale en Europe de l'Ouest. Comme on le voit dans la figure 2.3, ce procédé fait appel à deux "cellules". Dans l'électrolyseur primaire (ou cellule à saumure), de la saumure purifiée et saturée contenant à peu près 25 % de chlorure de sodium s'écoule par un chenal (auge) allongé, légèrement incliné par rapport à l'horizontale. Au fond de ce chenal, une fine couche de mercure (Hg) circule le long de la cellule à saumure en même temps que la saumure. Juste au-dessus de la cathode, est suspendu un ensemble d'anodes.

Un courant électrique passant dans la cellule décompose la saumure qui s'écoule à travers le petit espace entre les électrodes, libérant du gaz chloré (Cl_2) à l'anode et de la soude métallique (Na) à la cathode. Le gaz chloré est stocké au-dessus du groupe d'anodes et envoyé vers le processus de purification.

Lorsqu'il se dégage à la surface de la cathode de mercure, le sodium forme immédiatement un amalgame [Kirk-Othmer, 1991]. La concentration de cet amalgame est maintenue de 0,2 à 0,4 % Na (en poids) de manière qu'il s'écoule librement, le chiffre de référence est 0,3 % dans [Gest 93/186, 1993]. L'amalgame liquide s'écoule de la cellule d'électrolyse vers un réacteur distinct, appelé décomposeur ou dénudeur, où il réagit avec de l'eau en présence d'un catalyseur en graphite pour donner de l'hydroxyde de sodium et du gaz hydrogène. Le mercure (sans sodium) est renvoyé vers l'électrolyseur pour être réutilisé.

La réaction dans l'électrolyseur est : $2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{Hg} \longrightarrow 2 \text{Na} - \text{Hg} + \text{Cl}_2 (\text{g})$

La réaction dans le décomposeur est : $2 \text{Na} - \text{Hg} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{Hg}$

L'anolyte saumure qui sort de la cellule est saturé de chlore et doit donc être déchloruré avant d'être renvoyé vers les unités de dissolution.

L'hydroxyde de sodium produit par le décomposeur présente un taux de concentration d'environ 50 %. La valeur la plus élevée citée est de 73 % [Ullmann's, 1996]. Toutefois, les rapports sur l'industrie indiquent qu'aucune installation en Europe ne fonctionne avec un taux supérieur à 50 %.

Le décomposeur peut être considéré comme une cellule électrique court-circuitée dans laquelle le catalyseur graphite est la cathode et l'amalgame de sodium l'anode.

Pour fonctionner, la cellule à mercure est tributaire de l'important excédent de potentiel de l'hydrogène par rapport au mercure pour que le sodium soit dégagé de préférence à l'hydrogène. Cela dit, des impuretés susceptibles d'apparaître à la surface du mercure peuvent ne pas posséder cette surtension protectrice et provoquer des dégagements localisés d'hydrogène dans le chlore (l'hydrogène peut former un mélange explosif ($> 4 \% \text{H}_2$) dans le chlore ou l'air). La présence, même sous forme de trace, de certains métaux, tel le vanadium, peut entraîner le dégagement de quantités dangereuses d'hydrogène.

Les cellules à mercure fonctionnent généralement de manière à maintenir une concentration de 21 à 22 % (en poids) de sel dans la saumure épuisée sortant de l'électrolyseur. Cela correspond à une décomposition de 15 à 16 % du sel pendant une opération. Une décomposition plus poussée du sel pour abaisser sa concentration dans la saumure ferait baisser la conductivité de la saumure, avec pour conséquence une diminution du rendement électrique.

On procède ensuite à la déchloration d'une partie, ou dans certains cas de toute la saumure épuisée, qui est resaturée avec du sel solide et renvoyée vers l'entrée saumure de la cellule. Dans certaines installations, on soutire de petites quantités de saumure et on utilise de la saumure fraîche comme appoint pour prévenir la formation d'impuretés, principalement du sulfate, dans la saumure. La figure 2.3 représente un diagramme schématique d'une cellule à mercure

1	Anodes en métal	8	Mercure recyclé
2	Anode	9	Cathode
3	Gaz chloré (Cl_2)	10	Entrée saumure
4	Saumure épuisée	A	Plaque de base conductrice
5	Alimentation en eau vers le décomposeur	B	Film de mercure formant l'amalgame Na-Hg
6	Mercure propre	C	Décomposeur avec charge de graphite
7	Soude caustique à 50 %	D	Filtre

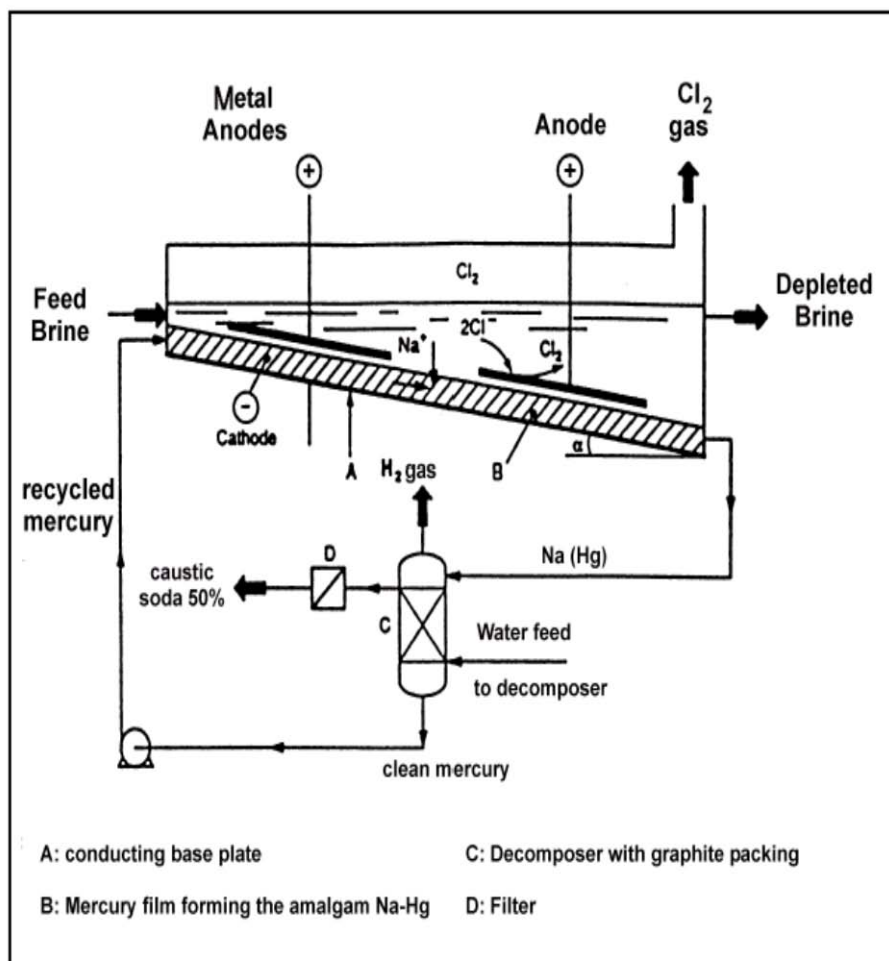


Figure 2.3: Flow diagram of mercury cell technology

Figure 2.3 : Diagramme schématique du procédé à cellules à mercure

2.1.1 L'électrolyseur et le décomposeur à cathode à mercure

La cellule se compose d'un chenal allongé, légèrement incliné et d'un couvercle étanche aux gaz. Ce chenal est en acier et ses parois sont enduites d'un revêtement protecteur non conducteur destiné à empêcher le contact avec l'anolyte, à limiter le contact saumure-cathode à la surface du mercure et à éviter l'action corrosive de l'électrolyte. Les électrolyseurs modernes ont une largeur de 1 à 2,5 m et une longueur de 10 à 25 m. Par conséquent, aujourd'hui, la surface d'une cellule peut dépasser 30 m². On peut faire varier la taille des cellules dans des proportions importantes pour obtenir le taux de production de chlore souhaité. Au stade de la conception, on peut utiliser des programmes informatiques pour optimiser la taille et le nombre des cellules, et la densité du courant comme fonction du coût de l'électricité et des investissements en équipement [Ullmann's, 1996]. La base en acier est aussi lisse que possible pour permettre au mercure de s'écouler sous forme d'un film continu. En effet, en cas de rupture à la surface du mercure, il se formerait de la soude caustique sur la cathode nue (en acier), avec dégagement simultané d'hydrogène, qui se mélangerait avec le chlore. Étant donné que l'hydrogène et le chlore peuvent former un mélange très explosif, il faut faire très attention à empêcher la formation d'hydrogène dans la cellule.

Caractéristiques de la cathode : la cathode est constituée par une mince couche de mercure qui s'écoule d'une extrémité de la cellule vers l'autre en raison de la légère pente par rapport à l'horizontale de la cellule.

Caractéristiques de l'anode : jusque vers la fin des années 1960, en Europe de l'Ouest, les anodes des cellules d'électrolyse étaient réalisées en graphite. C'est en effet à cette date que l'on a mis au point des anodes en titane avec un revêtement d'oxyde de ruthénium (RuO₂) et d'oxyde de titane (TiO₂). L'utilisation de ces anodes en métal à revêtement en RuO₂ ou en TiO₂ se traduit par une diminution d'environ 10 % de la consommation d'énergie et une augmentation de leur durée de vie. Ces dernières années, on a assisté à des développements compétitifs dans la géométrie de détail de l'anode, visant tous à améliorer le dégagement du gaz, de manière à réduire les pertes ohmiques et à augmenter l'homogénéité de la saumure pour améliorer la durée de vie du revêtement de l'anode.

Une "boîte terminale" est fixée à chaque extrémité de l'électrolyseur. Cette boîte contient les compartiments destinés à recueillir le gaz chloré et les barrages mobiles pour séparer les courants de mercure et de saumure, laver le mercure et permettre l'élimination de l'épais "beurre" de mercure formé par les impuretés [Kirk-Othmer, 1991].

L'ensemble de l'électrolyseur est isolé du sol pour empêcher les courants de fuite à la terre. Habituellement, on monte plusieurs électrolyseurs en série en réalisant une connexion électrique entre la cathode de l'un des électrolyseurs et les anodes du module suivant. Il est possible de "court-circuiter" des cellules particulières pour les travaux de maintenance et de remplacement.

Les électrolyseurs fonctionnent à une température d'environ 70/80°C. A cette température, la conductivité de la solution de saumure et la fluidité du mercure sont plus élevées qu'à la température ambiante. On peut atteindre cette température en préchauffant la saumure saturée par de la vapeur et on l'augmente dans l'électrolyseur au moyen d'une résistance chauffante.

Le décomposeur fonctionne à une température d'environ 90 à 130°C, qui est due aux réactions chimiques qui se produisent dans le décomposeur et à l'amalgame chaud en provenance du catalyseur.

2.1.2 Décomposition de l'amalgame

L'amalgame est décomposé dans des décomposeurs horizontaux, situés le long ou au-dessous de la cellule (figure 2.4) ou, plus souvent depuis environ 1960, dans des décomposeurs verticaux (ou dénudeurs), à une extrémité de la cellule (figure 2.5). Les décomposeurs industriels sont en principe des cellules électrochimiques primaires court-circuitées. Le catalyseur le plus couramment utilisé est le graphite, que l'on active habituellement par des oxydes de fer, de nickel ou de cobalt, ou par des carbures de molybdène ou de tungstène.

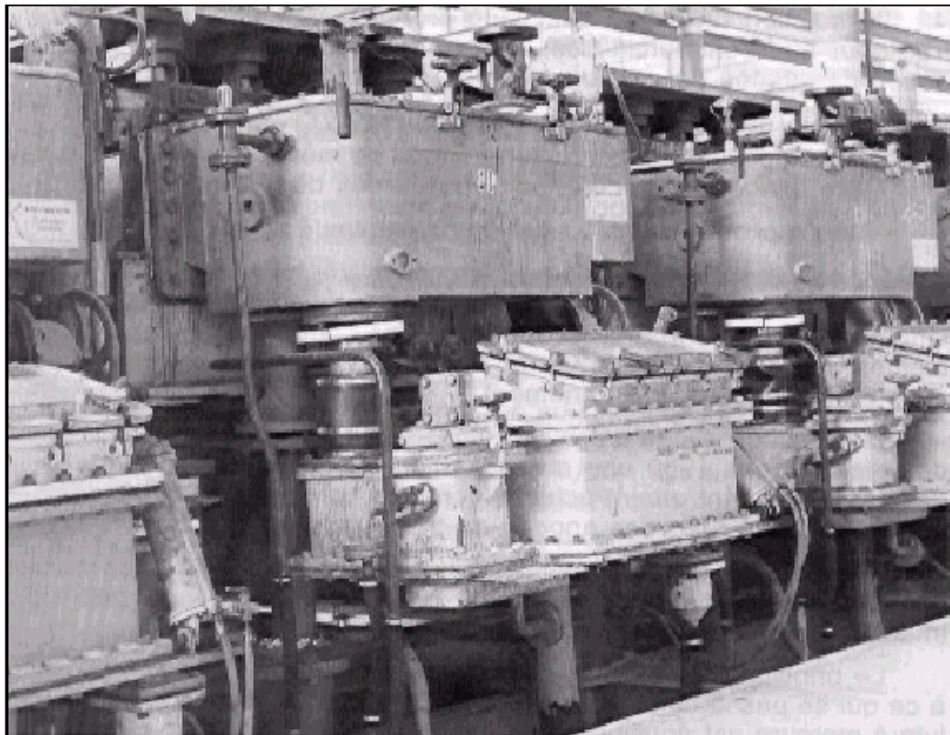


Figure 2.4: Mercury cells with horizontal decomposer
[Le Chlore, 1996]

Figure 2.4 : Cellules à mercure avec un décomposeur horizontal.
[Le chlore, 1996]

Le procédé au mercure présente l'avantage, par rapport aux cellules à diaphragme ou à membrane, de produire un gaz chloré pratiquement exempt d'oxygène, et une solution de soude caustique à 50 %. Cela dit, les cellules à mercure fonctionnent avec une tension supérieure à celle des cellules à diaphragme ou à membrane et, par conséquent, elles consomment plus d'énergie (à l'exclusion de la concentration de soude caustique). Ce procédé demande en outre une solution de saumure pure, avec pas ou peu de contaminants métalliques pour éviter le risque d'explosion dû à la génération d'hydrogène dans la cellule. Le procédé des cellules à amalgame entraîne des dégagements de mercure dans l'environnement, inhérents à sa nature même.



Figure 2.5: Mercury cells with vertical decomposer
[Le Chlore, 1996]

Figure 2.5 : Cellules à mercure avec décomposeur vertical.
[Le chlore, 1996]

2.2 Le procédé des cellules à diaphragme

Le procédé à diaphragme a été mis au point dans les années 1880 aux États-Unis et a été le premier procédé commercial utilisé pour produire du chlore et de la soude caustique à partir de saumure. En Amérique du Nord, les cellules à diaphragme sont encore la technique de base et elles représentent environ 70 % de toute la production des USA. La différence entre ce procédé et celui des cellules à mercure réside dans le fait que toutes les réactions se font dans une seule cellule et que, à la sortie, l'effluent de la cellule contient à la fois du sel et de la soude caustique. On utilise un diaphragme pour séparer le chlore qui se dégage à l'anode, et l'hydrogène et la soude caustique obtenus directement à la cathode. Sans ce diaphragme qui les isole, l'hydrogène et le chlore s'enflammeraient spontanément et la soude caustique et le chlore réagiraient pour donner de l'hypochlorite de sodium (eau de Javel - NaClO), avec une réaction ultérieure produisant du chlorate de sodium (NaClO_3) [Kirk-Othmer, 1991].

Ce diaphragme est habituellement réalisé en amiante et sépare la saumure en entrée (anolyte) du catholyte contenant la soude caustique. La saumure purifiée pénètre dans le compartiment des anodes et traverse lentement le diaphragme pour arriver dans la chambre à cathode. La vitesse de percolation est contrôlée en maintenant un niveau de liquide supérieur dans le compartiment des anodes de façon à réaliser une différence de niveau hydrostatique positive et soigneusement contrôlée [Kirk-Othmer, 1991]. Cette vitesse de percolation est calculée de manière à constituer un compromis entre une vitesse faible qui donnerait une concentration élevée souhaitable de soude caustique dans le catholyte (qui fournit l'effluent de la cellule) et une vitesse élevée pour limiter la migration en retour des ions hydroxydes du catholyte vers l'anolyte, ce qui fait baisser le rendement du courant de la cathode [Kirk-Othmer, 1991].

Dans la cellule à diaphragme, la saumure saturée (environ 25 % de NaCl) est décomposée à approximativement 50 % de sa concentration initiale lors de son passage dans l'électrolyseur contre une décomposition à 16 % du sel lors d'un passage dans des cellules à mercure. La chaleur générée par le passage du courant à travers la cellule à diaphragme entraîne une élévation de la température de service de l'électrolyte de 80 à 99 %.

Lorsqu'on utilisait des anodes en graphite, le diaphragme devenait inutilisable au bout de 90 à 100 jours en raison de son obstruction par des particules de graphites. Aujourd'hui, toutes les installations de l'Union Européenne utilisent des anodes en métal et la durée de vie du diaphragme est supérieure à une année. Leur vie utile a également augmenté parce qu'on a modifié leur composition. Initialement, les diaphragmes étaient réalisés tout en amiante et ils étaient rapidement bouchés par les ions de calcium et de magnésium provenant de la saumure. On avait choisi l'amiante à cause de sa bonne stabilité chimique et aussi parce que ce matériau était relativement peu coûteux et abondant. Au début des années 1970, on a commencé par remplacer les diaphragmes en amiante par des modèles contenant 75 % d'amiante et 25 % d'un polymère de fluorocarbonate fibreux présentant une résistance chimique élevée. Ces diaphragmes, commercialisés sous la marque Modified Diaphragms, sont plus stables. Le polymère stabilise l'amiante, qui elle-même abaisse la tension de la cellule et autorise également l'emploi de l'anode dilatable [Le Chlore, 1995], [Ullmann's, 1996]. L'amiante chrysotile ("amiante blanc") est la seule forme d'amiante utilisée dans les cellules à diaphragmes.

- 1 Saumure pure NaCl
- 2 CHLORE
- 3 Grillage métallique recouvert d'amiante

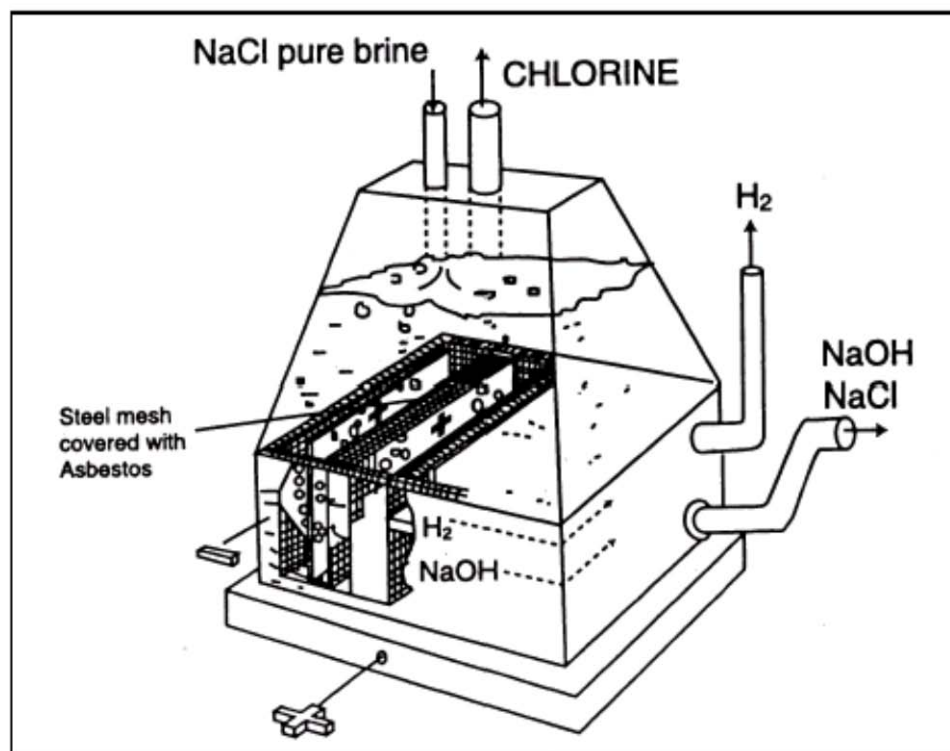


Figure 2.6: Typical diaphragm electrolysis cell
[USEPA, 1995]

Figure 2.6 : Diaphragme typique d'une cellule d'électrolyse
[USEPA, 1995]

Les cellules tant à diaphragme qu'à membrane utilisées pour la production de chlore et d'hydroxyde de sodium sont classées dans la catégorie soit unipolaire soit bipolaire. Cette désignation ne s'applique pas aux réactions électrochimiques qui se produisent, lesquelles requièrent bien sûr deux pôles ou électrodes pour chaque cellule, mais à la construction ou à l'assemblage de l'électrolyseur. Il y a beaucoup plus d'installations de production de chlore-alcali avec des cellules unipolaires qu'avec des cellules bipolaires. L'électrolyseur unipolaire est assemblé de telle sorte que les anodes et les cathodes soient disposées parallèlement. Cette configuration fait que toutes les cellules ont une même tension d'environ trois à quatre volts ; un circuit peut comprendre jusqu'à 200 cellules. Dans les électrolyseurs bipolaires, les assemblages unitaires de l'anode d'une unité cellulaire sont directement reliés à la cathode de l'unité cellulaire suivante, réduisant ainsi les pertes de tension intercellulaires. Ces unités sont montées en série.

Toutes les cellules à diaphragme produisent une liqueur contenant env. 11 % de soude caustique et 18 % de chlorure de sodium. On fait évaporer cette solution jusqu'à obtenir 50 % de NaOH en poids, car à ce point tout le sel, à l'exception de quelque 1,0 à 1,5 % résiduel en poids, se sépare par précipitation. Le sel ainsi obtenu est très pur et est réutilisé typiquement pour produire plus de saumure. Ce chlorure de sodium de haute qualité est quelquefois utilisé en tant que matière première pour un procédé à amalgame ou à membrane. La figure 2.7 page XX illustre le diagramme schématique d'un site intégré possible.

Les faibles concentrations d'oxygène dans le chlore proviennent de la décomposition électrolytique de l'eau et de l'acide hypochloreux (résultant de la réaction du chlore avec l'eau).

La précipitation des hydroxydes de magnésium et de calcium du côté catholyte du diaphragme peut aussi soulever des problèmes d'obstruction. On ajoute souvent de l'acide chlorhydrique à la saumure pour éliminer le CO₂ ; on peut également en ajouter à la saumure à son entrée dans le compartiment des anodes pour réduire la migration en retour des ions hydroxydes et empêcher la formation d'acide hypochloreux.

1	Saumure	5	Soude 50 %
2	Purification	6	Concentration de la soude 50 %
3	Hall mercure ou membrane	7	Hall diaphragme
4	Concentration de la soude 50 % pour cellules à membrane seulement	9	Saturation
		8	Sel régénéré

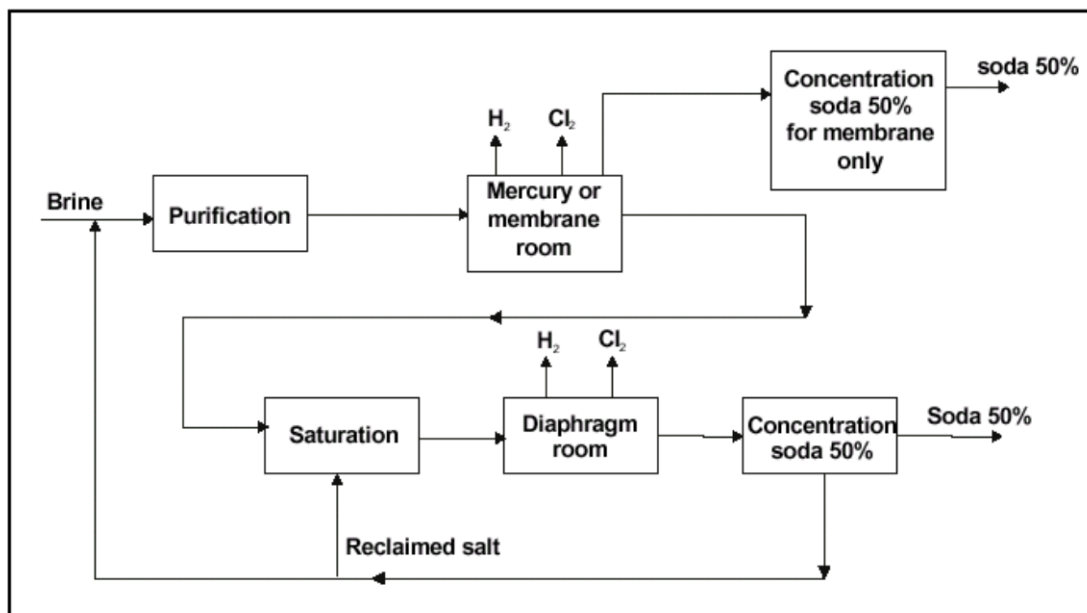


Figure 2.7: Flow diagram of integration of membrane or mercury and diaphragm processes

Figure 2.7 : Diagramme schématique de l'intégration des procédés à membrane ou à mercure et à diaphragme

Les cellules à diaphragme présentent l'avantage :

- de fonctionner avec une tension inférieure à celle des cellules à mercure
- de fonctionner avec une saumure moins pure que celle requise par les cellules à membrane

Si l'on utilise des diaphragmes en amiante, on observe alors des émissions d'amiante dans l'environnement, inhérentes au procédé à diaphragme.

2.2.1 Diaphragme sans amiante

Compte tenu de l'exposition potentielle des employés à l'amiante et des émissions dans l'environnement, on s'efforce de plus en plus de remplacer l'amiante par d'autres matériaux pour les diaphragmes.

Le développement des diaphragmes sans amiante remonte au milieu des années 1980 et certaines sociétés ont maintenant réussi à les utiliser. La base du matériau employé est la même pour tous les diaphragmes sans amiante qui ont été mis au point. Il s'agit d'un monomère fluorocarboné, essentiellement le PTFE (polytétrafluoroéthylène). Les différences résident dans les charges utilisées et dans la façon dont les fibres PTFE hydrophobes sont traitées et déposées de manière à constituer un diaphragme perméable et hydrophile (voir section 4.3.2).

2.2.1 Cathodes activées

De nombreux types différents de revêtement activé des cathodes sont actuellement à l'étude, en vue de réduire la consommation d'énergie de la cellule. Ces revêtements doivent être robustes car le puissant jet d'eau qui sert à enlever le diaphragme du grillage de la cathode peut avoir des effets nuisibles sur cette dernière.

Une application industrielle d'un diaphragme "à pré-cathode intégrée" (à l'échelle industrielle) a permis de constater qu'il contribue à économiser l'énergie en réduisant la consommation d'électricité et en améliorant le rendement du courant. On a également constaté que la mise en place d'une pré-cathode (voir section 0) améliorerait la durée de vie du diaphragme.

2.3 Le procédé des cellules à membrane

Dans les années 1970, le développement des membranes échangeuses d'ions a donné naissance à une nouvelle technique de production du chlore : le procédé de l'électrolyseur à membrane. Les premières membranes échangeuses d'ion ont été mises au point au début des années 1970 par Du Pont (Nafion), suivi par Asahi Glass (Flemion) qui a implanté la première installation utilisant le procédé des cellules à membrane à l'échelle industrielle au Japon en 1975 sous la pression de la réglementation japonaise en matière d'environnement. La pollution par le mercure autre que celle de l'industrie du chlore-alcali à Minamata a conduit les autorités à interdire tous les procédés au mercure et le Japon a été le premier pays à installer le procédé à membrane sur une grande échelle, au milieu des années 1980³⁾.

Aujourd'hui, c'est la technique la plus prometteuse et qui se développe le plus rapidement pour la production de chlore-alcali et il ne fait aucun doute que, à terme, elle remplacera les deux autres techniques. En effet, depuis 1987, la quasi totalité des nouvelles installations de chlore-alcali dans le monde utilisent ce procédé des cellules à membrane. Le remplacement de la capacité actuelle des procédés au mercure et à diaphragme par les cellules à membrane se fait à un rythme nettement plus lent dû à la longue durée de vie des deux premiers procédés et aux investissements en équipement élevés que nécessite ce remplacement.

Dans ce procédé, l'anode et la cathode sont séparées par une membrane conductrice d'ions imperméable à l'eau. La solution de saumure s'écoule par le compartiment des anodes, où les ions chlorure sont oxydés pour donner du gaz chloré. Les ions sodium migrent à travers la membrane vers le compartiment de la cathode qui contient une solution de soude caustique en circulation. L'eau déminéralisée ajoutée au circuit du catholyte est hydrolysée, et libère de l'hydrogène et des ions hydroxydes. Le sodium et les ions hydroxydes se combinent pour donner de la soude caustique qui est amenée à une concentration typique de 32 à 35 % en soumettant la solution à un nouveau cycle avant de sortir de la cellule. La membrane empêche la migration des ions chlorures de l'anode vers la cathode ; ainsi, la solution de soude ne contient pas de sel comme dans le procédé des cellules à diaphragme. La saumure épuisée s'écoule de l'anode et est régénérée avec du sel. Le cas échéant, pour atteindre une concentration à 50 % de la soude caustique, la liqueur caustique obtenue doit être concentrée par évaporation (à l'aide de vapeur).

³⁾ Il existe au Japon deux installations à mercure (Toagosei Co. et Nippon Soda Co.) produisant de l'hydroxyde de potassium (capacité totale des deux, 45 000 tonnes/an) qui ont l'autorisation de fonctionner en raison de la qualité élevée du KOH produit, dont a besoin l'industrie du verre optique. Toutefois, on ne connaît pas la raison pour laquelle la technique de la membrane ne peut pas atteindre les mêmes résultats (Source : Asahu Glass Co.)

Le matériau utilisé pour les cathodes des cellules à membrane est soit l'acier inox soit le nickel. Ces cathodes sont souvent revêtues d'un catalyseur plus stable que le substrat et qui augmente la superficie de la surface et réduit la tension excessive. Ces matériaux de revêtement comprennent notamment des mélanges de Ni-S, Ni-Al et Ni-NiO, ainsi que des mélanges de métaux des groupes nickel et platine. Les anodes utilisées sont en métal.

Les membranes utilisées dans l'industrie du chlore-alcali sont couramment réalisées en polymères perfluorés. Ces membranes peuvent comporter de une à trois couches, mais habituellement deux. L'une de ces couches est un polymère perfluoré avec des groupes carboxyliques substitués et est proche du côté cathodique. L'autre couche est un polymère perfluoré avec des groupes sulfoniques substitués et elle jouxte le côté anodique. Pour donner une force mécanique suffisante à ces membranes, elles sont généralement renforcées par des fibres de PTFE. Elles doivent rester stables pendant leur exposition au chlore d'un côté et à une solution caustique forte de l'autre côté. La durée de vie économique générale des membranes chlore-alcali est d'environ trois ans, mais elle varie entre 2 et 5 ans [Euro Chlor Report, 1997].

Les cellules à membrane présentent l'avantage de donner une solution de soude caustique extrêmement pure et de consommer moins d'électricité que les autres procédés. En outre, le procédé des cellules à membrane n'a pas recours à des matériaux hautement toxiques tels que le mercure et l'amiante. Mais il présente aussi des inconvénients, à savoir qu'il faut parfois faire évaporer la soude caustique obtenue pour en augmenter la concentration et que, pour certaines applications, il est nécessaire de traiter le gaz chloré obtenu pour en éliminer l'oxygène. En outre, la saumure qui arrive dans la membrane doit présenter un très haut niveau de pureté, qui implique quelquefois des étapes de purification supplémentaires avant l'électrolyse (voir le paragraphe sur la purification de la saumure).

1	Précipitation et filtration	8	Concentration
2	Traitement secondaire de la saumure	9	Séchage
3	Vapeur		Compression
4	Unité de dissolution		Liquéfaction
5	Déchloration	10	Refroidissement
6	Électrolyse		Compression
7	Écoulement de la soude caustique		

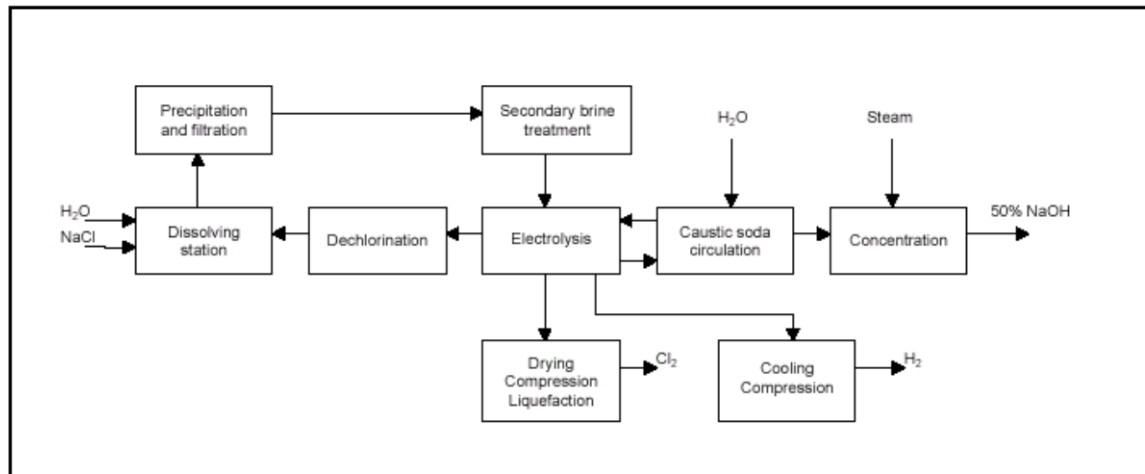


Figure 2.8: Diagram of a membrane process

Figure 2.8 : Diagramme d'un procédé des cellules à membrane

+

Les cellules à membranes peuvent être du type unipolaire ou bipolaire. Comme dans le cas du procédé des cellules à diaphragme, les cellules bipolaires présentent une perte de tension entre les cellules inférieure à celle des cellules unipolaires⁴). En revanche, le nombre de cellules connectées dans le même circuit est limité.

⁴) On a estimé cette perte à quelque 30 kWh par an par tonne de chlore produit. Par comparaison, les pertes d'énergie des électrolyseurs unipolaires sont d'environ 150 kWh par tonne de chlore produit.

- 1 Unité de dégagement d'oxygène
- 2 Unité de dégagement de chlore
- 3 Élément anodique
- 4 Élément cathodique
- 5 Connexion de Cooper
- 6 - 8 Joint d'étanchéité

- 7 Membrane
- 9 Tubulures de recyclage pour la soude caustique et la saumure
- 10 Saumure en entrée
- 11 Eau en entrée

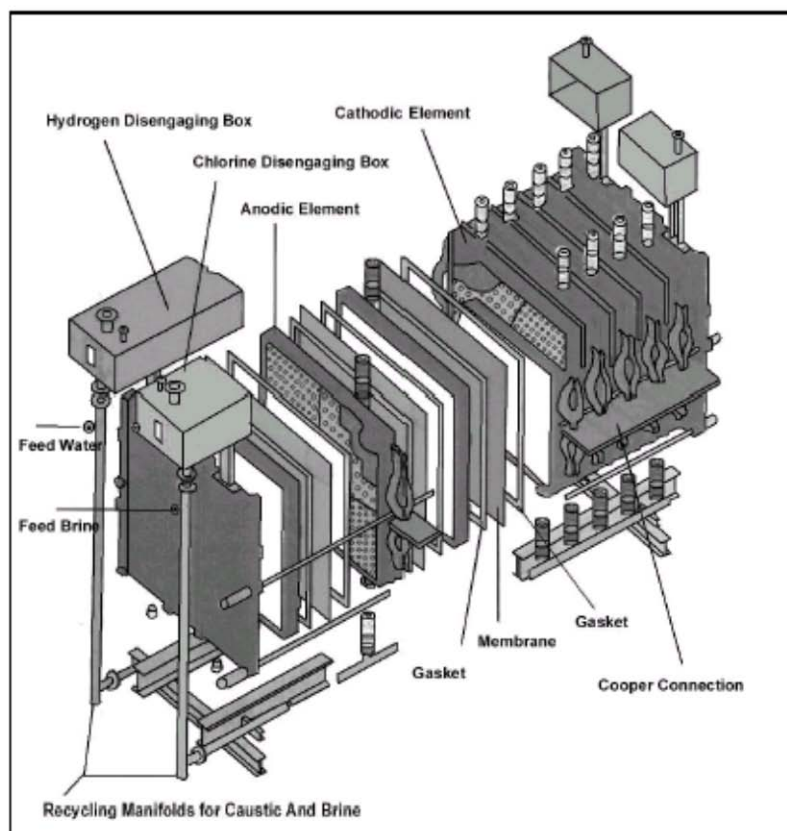


Figure 2.9: Exploded view of a monopolar membrane electrolyser
 [Source: De Nora]

Figure 2.9 : Vue éclatée d'un électrolyseur à membrane unipolaire
 [Source : De Nora]



Figure 2.10: View of a membrane cell room equipped with bipolar electrolyzers
(Source: Hoechst-Uhde)

Figure 2.10 : Vue d'une salle de cellules à membrane équipée d'électrolyseurs bipolaires
[Source : Hoechst-Uhde]

2.4 Procédés auxiliaires

En dehors des cellules, qui restent le cœur de la chaîne de production de chlore, il existe d'autres étapes ou équipements de traitement, communs aux techniques de l'amalgame, du diaphragme et de la membrane.

Il s'agit :

- du déchargement et du stockage du sel
- de la purification et de la régénération de la saumure
- du traitement du chlore
- du traitement de la soude caustique
- du traitement de l'hydrogène.

2.4.1 Déchargement et stockage du sel

La saumure utilisée dans les procédés à mercure et à membrane est normalement saturée avec du sel solide, bien que certaines installations utilisent de la saumure en solution extraite du sous-sol et qui ne sert qu'une seule fois (c'est-à-dire sans recyclage de la saumure).

La saumure est généralement obtenue par dissolution de sel frais dans de l'eau ou de la saumure épuisée des procédés à mercure ou à membrane. La matière première de base est habituellement du sel sous forme solide : sel gemme, sel de marais salants ou sel évaporé sous vide venant d'une saumure en solution extraite du sous-sol soumise à évaporation et purification.

Généralement, le sel est stocké dans une zone étanche munie d'un toit. En raison de sa grande pureté, le sel sous vide notamment doit être protégé.

2.4.2 Purification et resaturation (régénération) de la saumure

2.4.2.1 Purification de la saumure

Comme on peut le voir dans la figure 2.1 de la page XX, le processus de purification de la saumure consiste en un système primaire pour les techniques des cellules à mercure et à diaphragme, et en un système secondaire supplémentaire pour la technique à membrane. Cette opération est nécessaire pour éviter les composants indésirables (anions sulfates, cations de Ca, Mg, Ba et métaux) susceptibles d'avoir une incidence sur l'électrolyse. Ce sont la qualité de la matière première et les exigences en matière de qualité de la saumure pour chacune des trois techniques qui déterminent la complexité de l'unité de traitement de la saumure.

Purification primaire

Précipitation

L'étape initiale de la purification utilise du carbonate de sodium et de l'hydroxyde de sodium pour précipiter les ions calcium et magnésium sous forme de carbonate de calcium (CaCO_3) et d'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)_2). Il se peut que des métaux (fer, titane, molybdène, nickel, chrome, vanadium, tungstène) précipitent aussi pendant cette opération sous forme d'hydroxydes. La méthode classique pour éviter les métaux consiste à stipuler leur exclusion dans les conditions d'achat et de transport spécifiées pour le sel. On contrôle le sulfate de soude en ajoutant du chlorure de calcium (CaCl_2) ou des sels de baryum pour enlever les anions sulfates par précipitation du sulfate de calcium (CaSO_4) ou du sulfate de baryum.

(BaCO₄). La précipitation du sulfate de baryum peut avoir lieu en même temps que la précipitation du carbonate de calcium et de l'hydroxyde de magnésium, alors que la précipitation du sulfate de calcium exige un récipient distinct.

Filtration

Les impuretés résultant de la précipitation sont éliminées par sédimentation, filtration ou une combinaison des deux. Avant d'être éliminé, le tourteau obtenu est généralement concentré jusqu'à une teneur en solides de 50 à 60 % (bien que la bibliographie fasse état d'un chiffre de 60 à 80 %) dans des filtres à vide à tambour rotatif ou des centrifugeuses [Ullmann's, 1996].

La composition idéale de la saumure purifiée serait [Ullmann's, 1996] :

Ca : < 2 mg/l

Mg : < 1 mg/l

SO₄ : < 5 g/l

Purification secondaire : circuit à membrane

Pour conserver le haut degré de performance de la membrane échangeuse d'ions, la saumure en entrée doit être purifiée à un degré plus élevé que dans les procédés traditionnels à mercure ou à diaphragme.

L'étape de la précipitation seule ne suffit pas à réduire les taux de calcium et de magnésium et il faut prévoir un adoucissement supplémentaire. La figure 2.11 montre la structure possible d'un système de purification de la saumure utilisé dans le procédé des cellules à membrane.

1	Sel brut			(le cas échéant)
2	Eau	5	SP1	Filtre à sable
3	Saumure épuisée		SP2	Filtre à saumure
4	V1			Couche filtrante en carbone poreux
	V2		SP3	Tours (colonnes) à résine de chélation
	V3	6	E1	Électrolyseur
	V4		T1	Tour (colonne) de déchloration

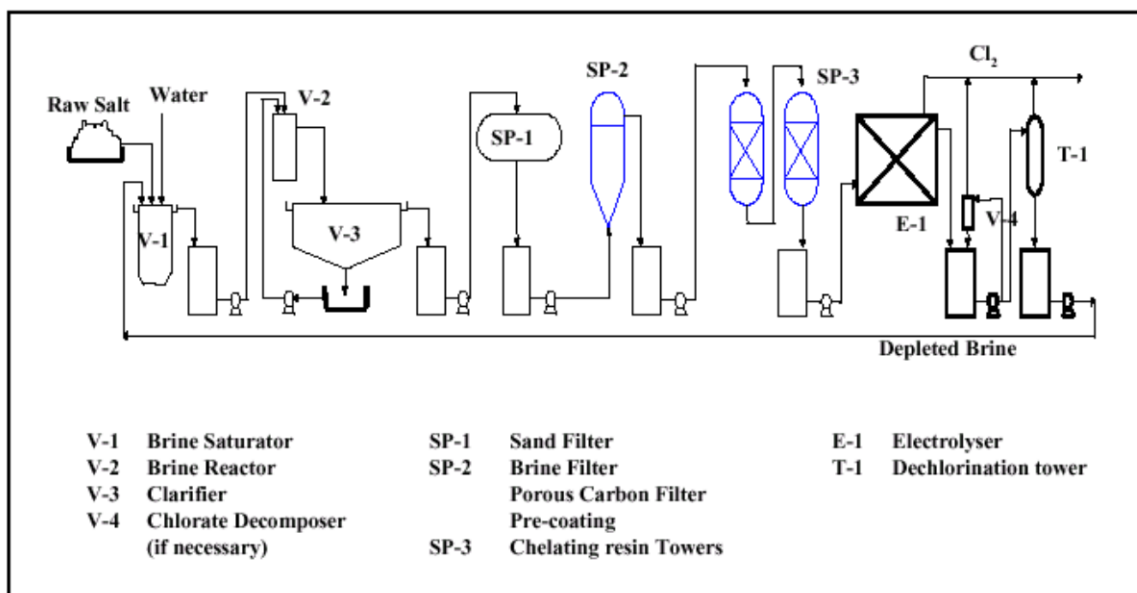


Figure 2.11: Possible lay-out for the brine purification system used in membrane process
(Source: Asahi Glass CO)

Figure 2.11 : Structure possible d'un système de purification de la saumure utilisé dans le procédé à membrane
(Source : Asahi Glass Co.)

La purification secondaire de la saumure consiste en une étape de filtration du condensat et d'adoucissement de la saumure dans une unité échangeuse d'ions :

- La filtration secondaire consiste généralement en filtres du type à bougies, à cadres de plaques ou à lamelle sous pression (avec ou sans couche à base de cellulose) de manière à réduire suffisamment la quantité de matière en suspension et protéger la résine échangeuse d'ions contre les dommages.
- Le traitement par la résine de chélation échangeuse d'ions a pour but de ramener le taux des métaux terreux alcalins au niveau des ppb. Le tableau 2 indique les spécifications requises pour les métaux, le SO_4 et autres impuretés. Ces spécifications peuvent varier selon que les utilisateurs veulent travailler avec une densité de courant faible ($< \text{kA/m}^2$) ou élevée. Les spécifications sont plus rigoureuses pour un courant de densité élevée.
- La résine est régénérée périodiquement au moyen de solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium d'une très grande pureté. Généralement, l'une des colonnes à résine échangeuse est en service pendant que l'autre subit une régénération.

Le traitement secondaire de la saumure exige une tour à résine de chélation mais dans certains cas on n'a pas besoin de filtre de traitement du condensat dans le traitement secondaire de la saumure.

Tableau général					
Impuretés	Unité	Seuil supérieur	Condition	Influence	Commentaires
Ca + Mg	Ppb	20		Ca:CE. Mg: V	
Sr	ppm	0,04	SiO ₂ = 10ppm	CE	Sr et SiO semblent être coprécipités à l'intérieur de la membrane (effet synergique) On peut facilement maintenir la teneur de Sr à 0,04 ppm dans la saumure purifiée si la tour à résine de chélation fonctionne dans des conditions normales. Si la teneur en SiO ₂ est maintenue à moins de 1 ppm, on peut dans ce cas autoriser une teneur en Sr de 0,1 ppm max.
SiO ₂	Ppm	10		CE	
Ba	Ppm	0,5 0,05	Iode = 0,2 Iode = 0,5	CE(V)	Ba et iode semblent être coprécipités à l'intérieur de la membrane (effet synergique) Si la teneur en SO ₄ est maintenue à 6 g/l, la teneur en Ba devrait alors être de 0,05 ppm ou moins.
Iode	Ppm	0,5 0,2	Ba = 0,05 Ba = 0,5	CE	L'iode provient du sel et de l'eau souterrains. Si l'on utilise du sel solaire et de l'eau de surface ordinaire, la teneur en iode devrait être de 0,1 ppm ou moins.
FE	Ppm	1		V	
Ni	Ppm	0,01		V	
Métaux lourds	Ppm	0,1			
Al	ppm	0,1		CE(V)	
SO ₄	G/l	6		C	Nous envisageons de porter le seuil supérieur à 8 g/l.
ClO ₃	G/l	20		C	

CE : l'efficacité du courant doit diminuer

V : la tension de la cellule doit diminuer

Tableau supplémentaire pour les installations dont le fonctionnement nécessite des précautions particulières					
Impuretés	Unité	Seuil supérieur	Condition	Influence	Commentaires
Mn	ppm	0,1			Le seuil est de 0,05 ppm dans certaines installations à cause des besoins des utilisateurs de la soude caustique.
Cr	ppm	1			Principalement à cause des besoins des utilisateurs de la soude caustique
Cu	ppm	0,01			Principalement à cause des besoins des utilisateurs de la soude caustique
Hg	ppm	10			Principalement à cause des besoins des utilisateurs de la soude caustique et des risques de dommages à la cathode
F	ppm	0,5			Solide en suspension
SS	ppm	1			
TOC	ppm	1			Total carbone organique

Tableau 2.2 : Exemple de spécifications applicables à la saumure pour le procédé des cellules à membrane fonctionnant avec une densité de courant de 4 kA/m² max.

(Source Asahi Glass Co)

Contrôle du trichlorure d'azote (NCl_3)

Outre les sulfates et les ions de dureté, la saumure peut contenir des ions ammonium ou de l'azote organique qui sont convertis en trichlorure d'azote dans la cellule d'électrolyse. S'il se concentre sous forme liquide dans les procédés en aval, le NCl_3 peut exploser avec des conséquences désastreuses.

Les composés d'azote dans la saumure sont la principale source de NCl_3 . Le sel gemme, en particulier, celui extrait des mines sous forme de solution en utilisant les eaux de surface, contiendra des niveaux variables de sels d'ammonium et de nitrate, alors que l'utilisation du sel cristallisé sous vide dans le circuit de recyclage de la saumure donnera de très faibles taux de NCl_3 , sauf si l'on y ajoute des ferrocyanures pour éviter son agglomération. La qualité de l'eau aussi peut varier, notamment si l'on utilise des eaux de surface. Il convient de contrôler régulièrement la concentration totale des composés d'azote dans la saumure. Ceci dit, la chloration de la saumure à un pH supérieur à 8,5 ou son traitement par l'hypochlorite peut détruire une part importante des impuretés du sel d'ammonium [Gest 76/55, 1990].

Les méthodes permettant d'éliminer le NCl_3 du chlore après sa formation sont décrites dans la section 4.1.6.

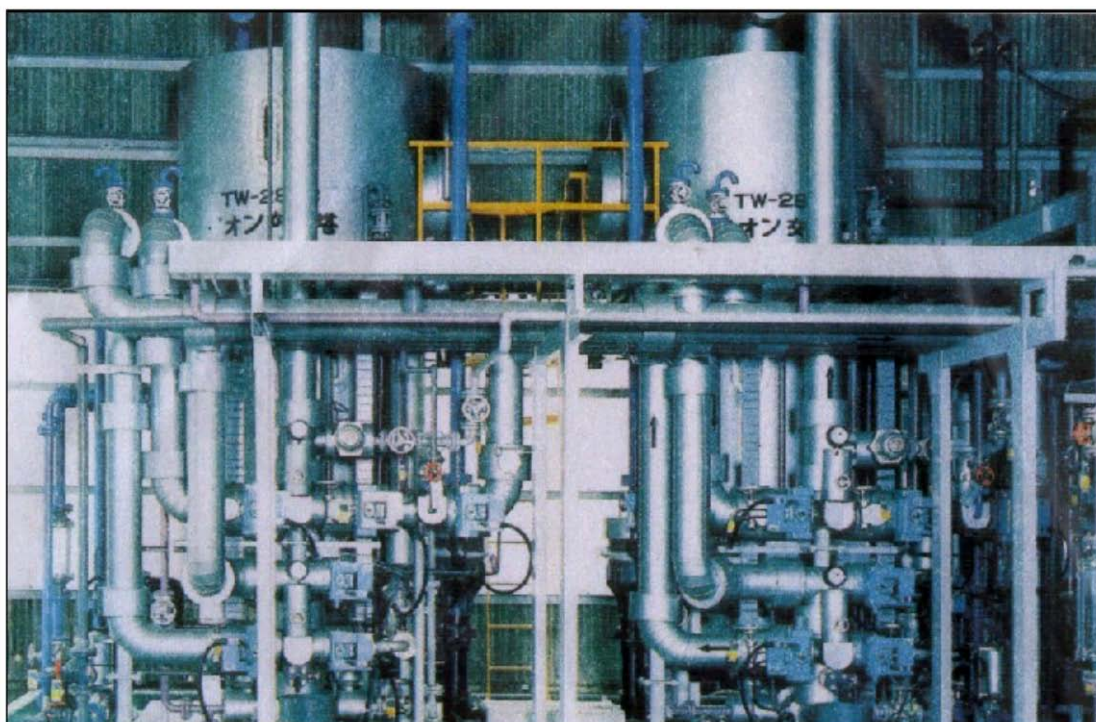


Figure 2.12: View of chelate resin towers in a secondary brine purification system
(photograph supplied by Asahi Glass Co)

Figure 2.12 : Vue des tours à résine de chélation dans un système de purification secondaire de la saumure
(Crédit photographique Asahi Glass Co)

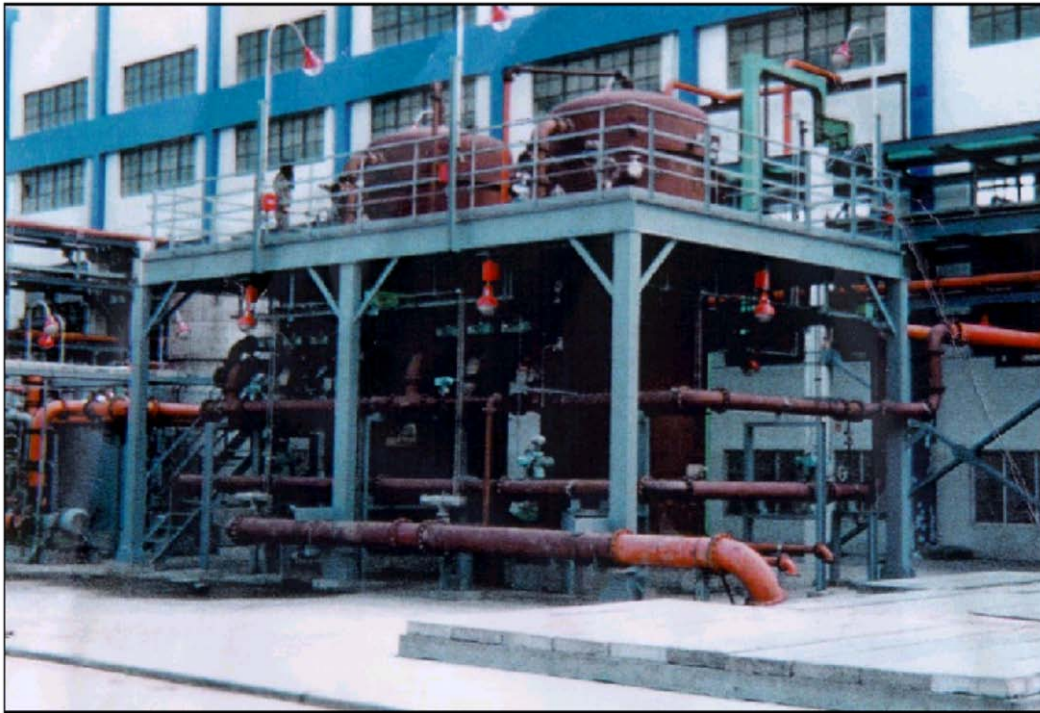


Figure 2.13: View of polishing filters in a secondary brine purification system
(photograph supplied by Asahi Glass Co)

Figure 2.13 : Vue des filtres de traitement du condensat dans un système de purification secondaire de la saumure
(Crédit photographique Asahi Glass Co)

2.4.2.2 Resaturation (régénération) et déchloration de la saumure

Les systèmes à mercure et à membrane fonctionnent généralement en procédant au recyclage et à la régénération de la saumure. Cela dit, il existe en Europe de l'Ouest trois installations utilisant le procédé au mercure et une le procédé à membrane fonctionnant selon le principe de la saumure perdue.

Certaines chaînes de cellules à diaphragme ont un circuit unique de la saumure, alors que d'autres procèdent à la saturation de la saumure en utilisant le sel récupéré des évaporateurs de la soude.

Dans les circuits de recyclage, la saumure épuisée qui sort des électrolyseurs est d'abord déchlorée :

- partiellement pour le procédé à mercure (en laissant le chlore actif dans la saumure, le mercure reste sous forme d'ions et on réduit le mercure métallique présent dans les boues de purification)
- en totalité pour le procédé à membrane (cela est indispensable ici parce que le chlore actif peut endommager les résines échangeuses d'ions de l'unité de purification secondaire de la saumure).

Pour cela, on envoie la saumure dans une colonne garnie où souffle de l'air, ou on la pulvérise dans un circuit à vide pour extraire la plus grande partie du chlore dissous.

Un tel traitement de déchloration n'est pas nécessaire dans le cas du système à diaphragme étant donné que le chlore qui traverse le diaphragme réagit avec la soude caustique dans le compartiment du catholyte pour donner de l'hypochlorite ou du chlorate.

Pour le procédé à membrane, il y a un stade préliminaire consistant à ajouter de l'acide chlorhydrique (pour atteindre un pH de 2 à 2,5) pour obtenir une meilleure extraction du chlore. Une autre étape est encore nécessaire pour éliminer le chlore entièrement. On y parvient en faisant passer la saumure par un lit de carbone activé ou en injectant un agent réducteur (par exemple du sulfite).

Si la régénération est effectuée avec un sel insuffisamment pur (suivi par une étape de purification primaire sur la totalité de la saumure en circulation), on amène alors le pH de la saumure à une valeur alcaline avec de la soude caustique, pour réduire la solubilisation des impuretés provenant du sel. Si la saturation (régénération) est effectuée avec du sel pur (avec une purification primaire ultérieure sur une petite partie du circuit), aucune mesure d'alcalinisation n'est nécessaire à ce stade (uniquement lors de la phase de purification).

La saumure épuisée des cellules à mercure et à membrane, avec une concentration de 210 à 250 g/l, selon la technique, la densité du courant et l'équilibre thermique de la cellule, est régénérée par contact avec du sel solide pour obtenir une concentration de 310 à 315 g/l de la saumure saturée.

Dans le cas des cellules à diaphragme, le liquide catholyte (10 à 12 % NaOH, 15 % NaCl) va directement dans les évaporateurs de la soude, où l'on récupère ensemble le sel solide et la soude caustique à 50 %. La saumure fraîche peut être saturée à l'aide du sel solide recyclé à partir des évaporateurs de la soude avant d'entrer dans les électrolyseurs à diaphragme.

Les régénérateurs peuvent être des récipients soit ouverts soit clos.

On peut ajuster le pH de la saumure envoyée vers les électrolyseurs au niveau 'acide' (pH 4) avec de l'acide chlorhydrique de façon à protéger le revêtement de l'anode, à maintenir la formation de chlorate à un niveau bas et à abaisser la teneur en oxygène dans le chlore gazeux. On peut également ajouter de l'acide chlorhydrique dans les compartiments anodiques des cellules à membrane pour réduire encore plus la teneur en oxygène du chlore, notamment pour les électrolyseurs dont les membranes sont anciennes (faibles rendements). Les (bi)carbonates amenés avec le sel sont décomposés par ces additions d'acide, en donnant du dioxyde de carbone gazeux.

2.4.3 Production, stockage et manutention du chlore

Généralement, avant de pouvoir être utilisé, le chlore subit une série d'opérations de refroidissement, de nettoyage, de séchage, de compression et de liquéfaction. Dans certaines applications, il peut être employé sous forme de gaz sec, sans nécessiter de liquéfaction. Très occasionnellement, on peut l'utiliser directement depuis les électrolyseurs.

La figure 2.14 représente un schéma général du circuit du chlore depuis les électrolyseurs jusqu'à son stockage.

- 1 Mercure
- 2 Diaphragme
- 3 Membrane
- 4 Refroidissement
- 5 Dispositif dévésiculeur
- 6 Séchage

- 7 (acide sulfurique)
- 8 Compression
- 9 Utilisateurs
- 10 Liquéfaction
- 11 Stockage

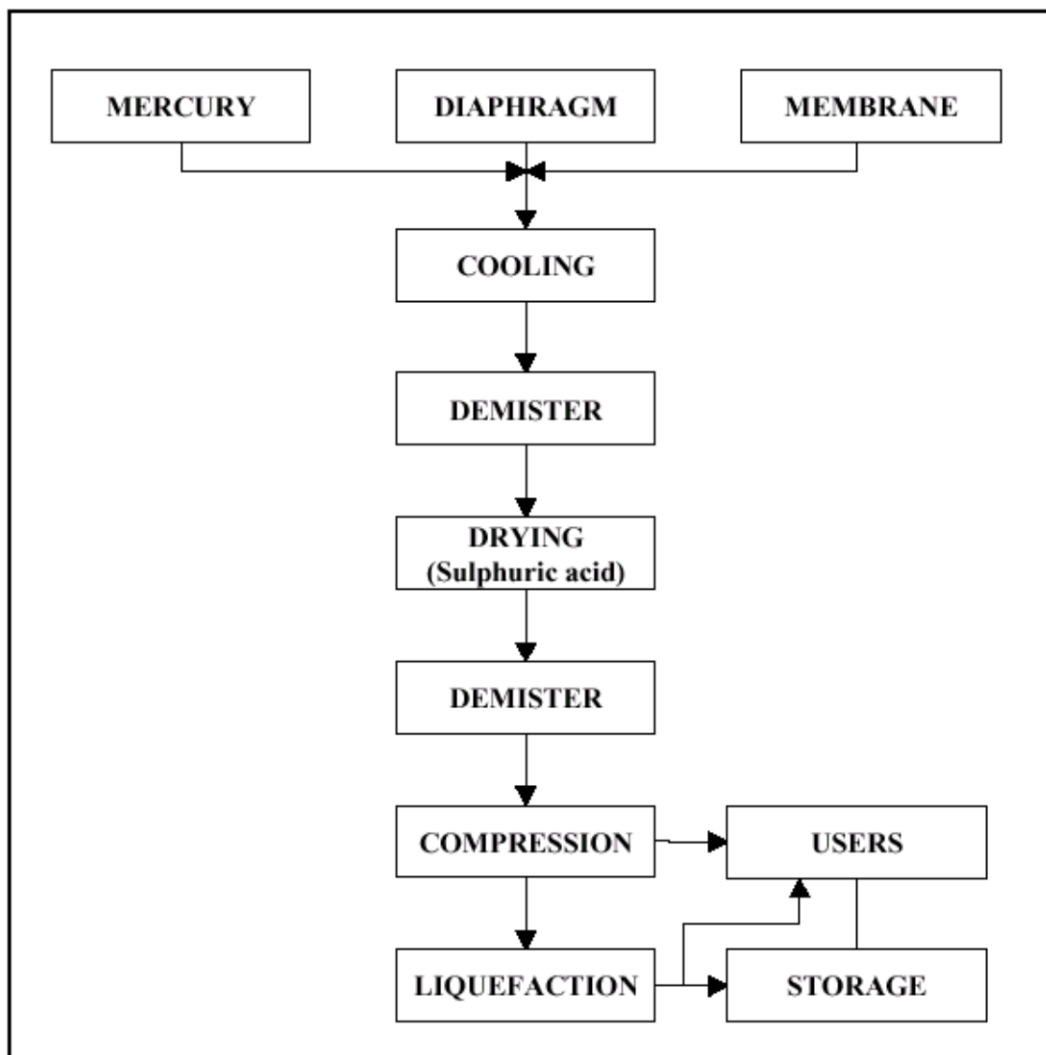


Figure 2.14: The flow of chlorine from the electrolyzers to storage
 [Euro Chlor report, 1997]

Figure 2.14 : Le circuit du chlore depuis les électrolyseurs jusqu'à son stockage
 [Euro Chlor report, 1997]

Le procédé de fabrication du chlore prend habituellement du gaz chaud et humide de la cellule pour le convertir en un gaz sec et froid. Le gaz chloré qui sort des électrolyseurs est à une température d'environ 80 à 90°C et il est saturé de vapeur d'eau. Il contient également du brouillard de saumure, des impuretés telles que N₂, H₂, O₂, CO₂ et des traces d'hydrocarbures chlorés. Les électrolyseurs fonctionnent essentiellement à la pression atmosphérique avec une pression différentielle de quelques milli-atmosphères seulement entre l'anolyte et le catholyte.

Refroidissement

Dans le procédé de refroidissement primaire, le volume total du gaz à traiter est réduit et une quantité importante de l'humidité est condensée. On procède au refroidissement soit en une étape avec de l'eau refroidie brusquement ou en deux étapes avec de l'eau refroidie seulement lors de la seconde étape. Il faut prendre soin d'éviter un refroidissement excessif parce que, vers 10°C, le chlore peut se combiner à l'eau pour donner une substance solide connue sous le nom d'hydrate de chlore. En maintenant la température au-dessus de 10°C, on empêche de telles obstructions dans l'équipement utilisé.

Les deux méthodes les plus couramment utilisées pour refroidir le chlore gazeux sont :

- 1) le refroidissement indirect à travers une surface de titane (habituellement dans un échangeur de chaleur tubulaire vertical à une seule passe). Le condensat obtenu est soit renvoyé dans le circuit de la saumure dans le procédé à mercure soit déchloré par évaporation dans le cas du procédé à diaphragme. Cette méthode permet de réduire la quantité de chlore devant être condensée ou absorbée et elle génère moins d'eau saturée de chlore à éliminer [Brien-White, 1995].
- 2) le contact direct avec l'eau. Le chlore gazeux est refroidi en passant directement dans le fond d'une tour où le garnissage est réparti en deux sections, pour un refroidissement en deux étapes. L'eau est pulvérisée en haut de la tour et s'écoule à contre-courant du chlore. L'eau de refroidissement ne doit pas présenter de traces de sels d'ammonium pour éviter la formation de trichlorure d'azote. Cette méthode présente l'avantage d'une meilleure courbe masse-transfert et d'un meilleur rendement thermique.

Le refroidissement direct en circuit fermé du chlore combine les avantages de ces deux méthodes. L'eau chargée de chlore en provenance de la tour de refroidissement est refroidie dans des unités de refroidissement à plaques de titane puis recyclée. Le condensat en excédent est traité exactement comme le condensat du refroidissement indirect.

Après ce premier refroidissement, le gaz chloré est débarrassé de ses gouttelettes d'eau (dévésiculation) et des impuretés de la saumure. Celles-ci sont enlevées mécaniquement à l'aide de filtres spéciaux ou au moyen d'un dispositif de précipitation électrostatique.

Séchage

Le chlore en provenance du circuit de refroidissement est plus ou moins saturé de vapeur d'eau. Sa teneur en eau est typiquement de 1 à 3 %. Celle-ci doit être réduite pour éviter les problèmes de corrosion en aval et réduire au maximum la formation des hydrates [Brien-White, 1995].

Le séchage du chlore se fait presque exclusivement en utilisant de l'acide sulfurique concentré [Ullmann's, 1996]. Le séchage est réalisé dans des tours à contact avec de l'acide sulfurique à contre courant qui abaissent la teneur en humidité à moins de 20 ppm [Stenhammar]. Le chlore sec sortant du sommet de la tour de séchage passe à travers des dispositifs dévésiculateurs à

haut rendement pour empêcher que des gouttelettes d'acide sulfurique ne soient entraînées. L'acide éteint devient habituellement un déchet ou bien il doit être retraité s'il on envisage de le réutiliser. Par exemple, il doit être déchloré par un flux d'air et il peut être reconcentré avant d'être vendu ou utilisé pour traiter des effluents.

Compression

Après le séchage, le gaz chloré peut être épuré avec du chlore liquide ou traité par irradiation aux rayons ultraviolets pour réduire les niveaux de trichlorure d'azote, puis il peut être comprimé dans différents compresseurs :

- compresseur à anneau liquide d'acide sulfurique à basses pressions (~ 4 bars)
- compresseurs centrifuges à un ou plusieurs étages (5 bars ou plus)
- compresseurs à piston alternatifs (> 11 bars)
- compresseurs à vis (diverses pressions)

En raison de la chaleur dégagée lors du travail de compression, les unités à plusieurs étages doivent généralement être équipées de dispositifs de refroidissement entre les étages. Les joints des compresseurs comportent habituellement un dispositif de purge sous pression pour empêcher le chlore de s'échapper dans l'atmosphère [UK Guidance Note, 1993].

Pour abaisser le niveau sonore, ce qui est très important même pour les basses pressions, les compresseurs à chlore doivent être insonorisés.

Liquéfaction

La liquéfaction peut être réalisée sous différents niveaux de pression et de température, à la température ambiante et sous haute pression (par exemple 18°C et 7 à 12 bars), à basse température et sous une faible pression (par exemple -35°C et 1 bar) ou tout autre combinaison intermédiaire de température et de pression.

La pression et la température choisies pour la liquéfaction ont une incidence sur les agents réfrigérants et les précautions à prendre pour assurer un fonctionnement en toute sécurité. Cela dit, le rendement de la liquéfaction est limité parce que l'hydrogène est concentré dans le gaz résiduel et que sa concentration doit être maintenue en deçà des limites d'explosion.

Le choix du milieu (ou agent) de refroidissement dépend de la température du chlore. Avec une température suffisamment élevée, on peut utiliser de l'eau comme agent réfrigérant indirect. Si la température est relativement basse, on utilise d'autres produits réfrigérants tels que les HCFC ou HFC (refroidissement indirect), de l'ammoniaque (refroidissement indirect) ou du chlore liquide (refroidissement direct).

La température du gaz chloré à un stade donné dépend essentiellement de la température initiale et de la hausse de pression pendant la compression. Une augmentation importante de la pression autorise généralement un refroidissement à l'eau, mais cela implique un risque accru. La température du chlore doit être maintenue bien en dessous du point où il réagit spontanément et de façon incontrôlée avec le fer (env.120°C).

Les matériaux de construction doivent être choisis en fonction des conditions de manutention du chlore :

- humide ou sec
- gazeux ou liquide
- température

- pression

En termes de sécurité, pendant les opérations de compression et de liquéfaction, il est très important d'éviter les occasions où le chlore pourrait se mélanger avec des huiles ou des graisses avec lesquelles il est susceptible de réagir.

Le tableau 2.3 donne une comparaison avantages/inconvénients entre différents types de liquéfaction de chlore gazeux, les méthodes de refroidissement appliquées et des considérations de sécurité.

Système de liquéfaction	Agent réfrigérant (produit de refroidissement)	Considérations de sécurité	Stockage
Pression élevée (7 à 16 bars) et températures élevées	Eau	Beaucoup de précautions	Coûts les plus faibles en énergie mais investissements en équipement élevés
Pression moyenne (2 à 6 bars) et températures moyennes (comprises entre -10 et -20°C).	Eau-HCFC/HCF ammoniacale ou	Précautions moyennes	Coûts modérés en énergie et équipement
Pression normale (~ 1 bar) et températures basses (au-dessous de -40°C)	Principalement HCFC/HCF ou ammoniacale	Précautions ¹	Possibilité de stockage cryogénique du chlore liquide. Coûts élevés en énergie et plus faibles en équipement

¹ Il faut faire attention à la solubilité accrue des autres gaz à basse température, en particulier, le dioxyde de carbone.

Tableau 2.3 : Compromis possibles pour la liquéfaction du chlore gazeux
d'après [Ullmann's, 1996], [Dutch report, 1998]

Manutention et stockage

Le chlore est liquéfié et stocké à la température ambiante ou à basse température. Le chlore liquide du réservoir en vrac peut être utilisé pour alimenter les procédés sur le site ou chargé dans des conteneurs, des camions-citernes ou des wagons-citernes. En raison de la toxicité élevée du chlore, la zone de stockage doit être étroitement surveillée et il faut faire particulièrement attention lors des opérations de chargement.

2.4.3.1 Traitement des impuretés

Le chlore gazeux en provenance des cellules d'électrolyse peut contenir des impuretés telles que du trichlorure d'azote (NCl_3), du brome (Br_2), des hydrocarbures halogénés ($\text{C}_x \text{H}_y \text{X}_z$), du dioxyde de carbone (CO_2), de l'oxygène (O_2), de l'azote (N_2) et de l'hydrogène (H_2).

Le trichlorure d'azote, le brome et les hydrocarbures halogénés se dissolvent en grande partie dans le chlore liquide, alors que les gaz non condensables (CO_2 , O_2 , N_2 et H_2) restent dans la phase gazeuse et voient leur concentration augmenter pendant la liquéfaction du chlore. Des traces d'acide sulfurique, de sulfate ferrique et/ou de tétrachlorure de carbone peuvent également être présentes dans la phase gazeuse après le séchage et la liquéfaction du chlore.

Les impuretés suivantes doivent faire l'objet d'une attention particulière :

Eau

Tous les métaux sont attaqués par le chlore humide à l'exception du titane et du tantale. Le titane ne peut être utilisé qu'avec du chlore humide. Il s'enflamme en effet spontanément dans le chlore sec.

Hydrogène

Les trois techniques produisent de l'hydrogène qui peut former un mélange explosif ($> 4 \% \text{H}_2$) dans le chlore ou l'air. La lumière, le frottement et la dépressurisation du gaz peuvent fournir suffisamment d'énergie pour lancer la réaction à la température ambiante. Le chlore gazeux est analysé régulièrement pour garantir l'absence de tout mélange explosif.

Trichlorure d'azote

Le trichlorure d'azote se forme pendant la production électrolytique du chlore, sous l'effet de réactions secondaires entre le chlore et les différents composés azotés dans la saumure. Il suffit d'1 ppm de NH_3 dans la saumure pour donner > 50 ppm de NCl_3 dans le chlore liquide. Dans les installations qui utilisent la méthode du refroidissement par contact direct avec l'eau avant le séchage et la compression, on peut aussi observer la formation de NCl_3 si l'eau est polluée par des composés azotés [Gest 76/55,1990].

Le trichlorure d'azote se caractérise par son extrême instabilité. Des travaux expérimentaux ont démontré qu'une concentration de NCl_3 supérieure à 3 % en poids à la température ambiante est capable de se décomposer de façon accélérée avec une très forte réaction exothermique.

Le NCl_3 a un point d'ébullition plus élevé que le chlore et tout NCl_3 présent dans le gaz chloré se concentrera dans la phase liquide dans un procédé de liquéfaction du chlore. Tout traitement évaporatif du chlore liquide est potentiellement dangereux en raison de la concentration sélective du NCl_3 dans la phase liquide.

Les méthodes permettant d'éliminer le NCl_3 du chlore sont décrites dans la section 4.1.6.

Brome

La quantité de brome présente dépend de la qualité du sel utilisé. Sa concentration est généralement plus élevée si le chlore est obtenu par électrolyse de chlorure de potassium pour obtenir de l'hydroxyde de potassium. Le brome, comme l'eau, peut accélérer la corrosion des matériaux.

Gaz non condensables (CO_2 , O_2 , N_2 , H_2)

Il existe différentes façons de maîtriser les gaz non condensables, selon la structure de l'unité de liquéfaction du chlore, dont certaines sont décrites ci-après.

Dilution avec de l'air et production de NaOCl faible

Pendant la compression et le refroidissement du chlore gazeux, la majeure partie du gaz chloré est condensée. Mais la concentration des gaz non condensables (H_2 , CO_2 , O_2 , N_2) augmente. En diluant le gaz chloré résiduel avec de l'air, on peut maintenir la concentration d'hydrogène au-dessous du seuil d'explosion. Cela permet une liquéfaction additionnelle du chlore gazeux. Les gaz restant après la liquéfaction (dits "gaz de queue") doivent être évacués du circuit. Le gaz de queue contient encore une quantité importante de chlore et le gaz est donc normalement envoyé vers l'unité de destruction/absorption du chlore.

Production d'acide chlorhydrique

Au lieu de diluer les gaz résiduels après la condensation partielle du chlore gazeux, on peut éliminer l'hydrogène contenu dans le circuit par réaction avec du gaz chloré dans une colonne. Cette opération supprime pratiquement tout l'hydrogène et donne de l'acide chlorhydrique gazeux qui cohabite sans danger avec le gaz chloré et peut être récupéré dans une unité pour l'acide chlorhydrique. On peut maintenant poursuivre sans danger la condensation du gaz chloré restant. Les gaz de queue contenant un peu de gaz chloré et les gaz résiduels non condensables (CO_2 , O_2 , N_2) passent alors à travers une unité d'acide chlorhydrique. Cette solution peut être choisie si le HCl est un produit commercialisable ou s'il peut être utilisé comme produit de charge pour la production en aval, tel le chlorure ferrique.

2.4.3.2 L'unité d'absorption de chlore

Un système typique d'absorption de chlore a une double fonction :

- 1) absorber en permanence le gaz chloré se trouvant dans des effluents tels que le gaz de queue, l'air soufflé de la saumure résiduaire ou de la déchloration des condensats de chlore, ainsi que des déchets humides ou secs des opérations de maintenance. Ce sont jusqu'à 5 %, mais normalement moins de 1 % de la production de l'installation qui sont absorbés ainsi.
- 2) absorber la totalité de la production du hall des cellules en cas d'urgence pendant une période adaptée, habituellement au moins 15 à 30 minutes, pour permettre de prendre des mesures correctrices ou d'arrêter l'installation en toute sécurité. On peut utiliser des collecteurs de tête à gravité ou des pompes fonctionnant avec une alimentation de secours pour assurer une fiabilité accrue et le fonctionnement en cas de panne de courant.

Les fonctions ci-dessus pourraient être réalisées dans des unités distinctes construites dans ce but, à condition que l'intégrité des circuits soit assurée par des tours de lavage (épurateurs) de secours. Tous les événements gazeux contaminés ou susceptibles d'avoir été contaminés par le chlore sont ainsi envoyés dans l'atmosphère par des tours de lavage à la soude caustique contenant une charge mouillée par de la soude caustique. La réaction d'absorption génère de la chaleur et les températures ne devraient pas pouvoir dépasser environ 30°C pour éviter la formation de chlorate de sodium au lieu d'une solution d'hypochlorite de sodium. Pour éviter une chaleur excessive pendant un délestage à pleine échelle, la force de la solution de soude caustique fraîche alimentant l'installation ne devrait pas excéder 12 % en poids. Des concentrations plus élevées des alcalis peuvent être employées à condition d'installer un système de refroidissement adéquat, mais il existe alors un risque accru de dépôts de matières solides et d'obstruction.

Le gaz de queue de l'unité de liquéfaction du chlore contient du chlore et du dioxyde de carbone résiduels qui sont absorbés dans la soude caustique, et de l'hydrogène, qui est dilué avec de l'air à moins de 4 % en volume pour éviter les mélanges inflammables.

Une conception optimale des systèmes de lavage doit inclure une fiabilité élevée, un fonctionnement automatique en cas d'urgence, et un écoulement à contre-courant de liquide et de gaz pour obtenir des concentrations faibles en sortie. Si l'hypochlorite de sodium produit ne peut pas être commercialisé, on pourra le décomposer efficacement en chlorure de sodium en utilisant un catalyseur au nickel.

2.4.4 Production, stockage et manutention de la soude

L'hydroxyde de sodium (soude caustique) est produit selon un pourcentage fixe de 1 128 tonnes (en tant que NaOH 100 %) par tonne de chlore produit.

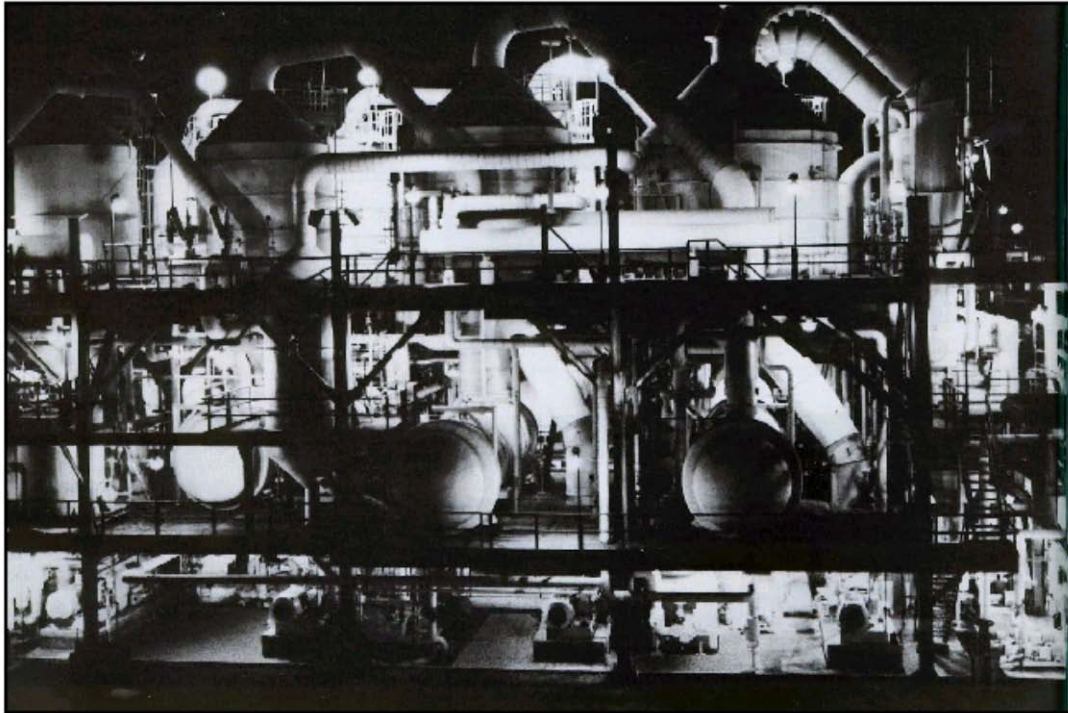


Figure 2.15: View of caustic production and storage
[OxyChem, 1992]

Figure 2.15 : Vue d'une installation de production et de stockage de soude caustique
[OxyChem, 1992].

La solution de soude caustique obtenue par les trois techniques est traitée légèrement différemment en raison des différences de composition et de concentration.

Dans le procédé des cellules à mercure, la soude caustique à 50 % provient directement des décomposeurs. Elle est normalement pompée à travers un refroidisseur, puis à travers un système d'élimination du mercure avant de parvenir enfin aux sections de stockage intermédiaire et final. Dans certains cas, la soude est chauffée avant d'être filtrée. La méthode la plus courante pour enlever le mercure de la soude caustique est un filtre à plaques (ou à lamelles) avec une couche de carbone. Dans des conditions de fonctionnement normale, la soude caustique des cellules à mercure (sous forme de NaOH 100 %) contient 20 à 100 ppm de chlorure de sodium et 40 à 60 µg/kg de NaOH.

Dans le cas des techniques à diaphragme et à membrane, la soude caustique est concentrée par évaporation avant son stockage final.

1 SAUMURE BRUTE
2 TRAITEMENT DE LA SAUMURE
3 CELLULE A MERCURE
4 ELECTRICITE
5 CHLORE
6 CELLULE A DIAPHRAGME
7/11 HYDROGENE
8 CELLULE A MEMBRANE
9 DECOMPOSEURS
10 EAU

12 LIQUEUR DE LA CELLULE
13 SOUDE CAUSTIQUE A 11 %
14 SOUDE CAUSTIQUE LIQUIDE A 33 %
15 EVAPORATEURS
16 FILTRES
17 SOUDE CAUSTIQUE LIQUIDE A 50 %
18 CAMIONS-CITERNES
19 WAGONS-CITERNES

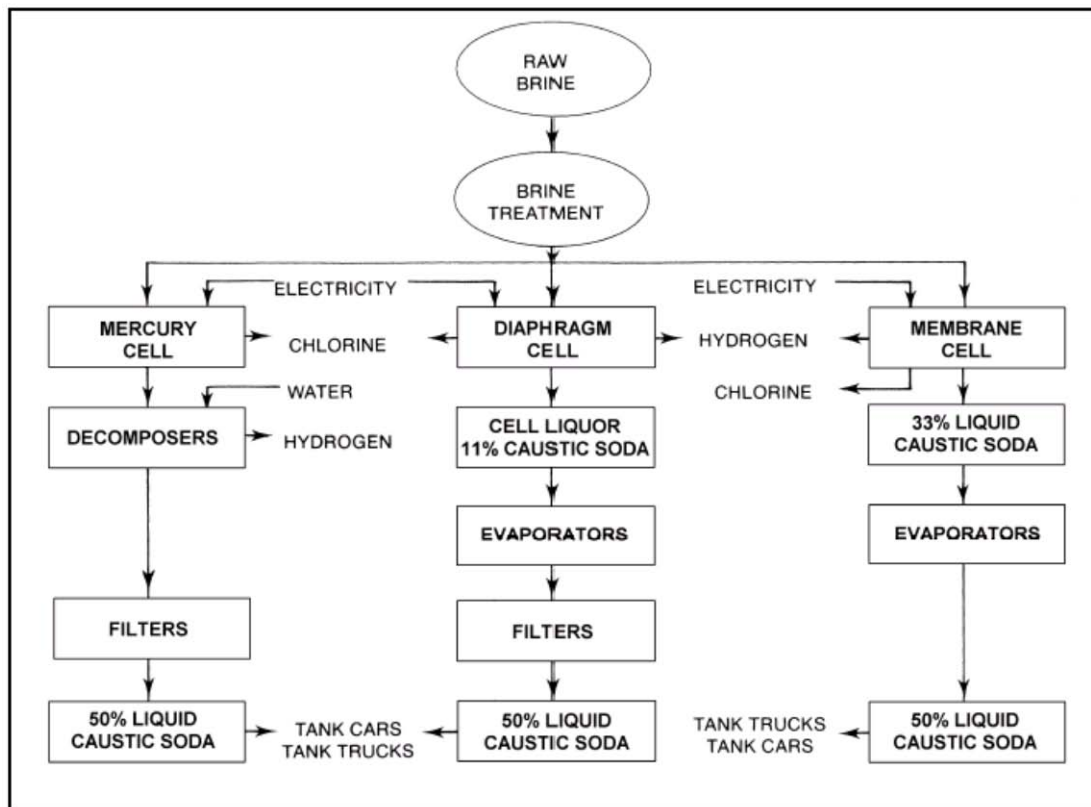


Figure 2.16: The flow to storage of caustic soda from the different technologies
Based on [OxyChem, 1992]

Figure 2.16 : Circuit de la soude caustique jusqu'à son stockage selon les différentes techniques
D'après [OxyChem, 1992].

On utilise de la vapeur comme énergie d'évaporation. La présence de sel dans la liqueur de la cellule à diaphragme exige que l'évaporateur soit équipé de lames de raclage ou d'autres dispositifs pour retirer le sel précipité. Ce chlorure de sodium de haute qualité peut alors servir à enrichir la saumure épuisée ; il sert quelquefois comme matière première pour un procédé à amalgame ou à membrane. Le taux résiduel de chlorure de sodium dans l'hydroxyde de sodium provenant des cellules à diaphragme est d'environ 1 % et celui du chlorate de sodium de 0,1 %. C'est pourquoi il ne convient pas pour certaines applications finales telle que la fabrication de la rayonne.

On peut réduire la teneur en sel et en chlorate de sodium de la soude caustique produite par les cellules à diaphragme par une extraction à l'ammoniaque pour améliorer sa valeur commerciale, mais à un coût supérieur.

La soude caustique des cellules à membrane présente un niveau de qualité élevée, même si le produit obtenu (habituellement NaOH à environ 33 %) doit être concentré à 50 % pour certaines applications. La teneur en sel de la soude caustique des cellules à membrane est comprise entre 20 et 100 ppm (dans NaOH 100 %), mais elle est en moyenne légèrement supérieure à celle de la soude des cellules à mercure (voir tableau 2.1).

Dans certaines installations, on poursuit la concentration de la soude caustique pour obtenir une solution à 73 % ou des flocons ou granulés solides à 100 %.

Certaines installations de production de chlore-alcali peuvent combiner les procédés de production de la soude caustique dans des cellules à mercure et des cellules à membrane de manière à minimiser les dépenses d'énergie. On peut alimenter le décomposeur en soude à 33 % fournie par les cellules à membrane pour produire de la soude à 50 % sans avoir besoin de recourir à l'évaporation.

Stockage et manutention

En raison de ses importantes propriétés réactives et corrosives, la soude caustique peut attaquer les conteneurs et le matériel de manutention. Les matériaux de construction doivent être adaptés à la soude caustique qui doit être manipulée et stockée.

Les solutions d'hydroxyde de sodium requièrent un chauffage électrique ou à la vapeur si les températures sont susceptibles de descendre au-dessous du seuil supérieur de congélation. Des pipelines gelés présentent en effet des risques tant pour la sécurité que pour l'environnement lorsqu'on cherche à les débloquer. Les mesures de sécurité sont exposées dans le chapitre 4.

Les réservoirs de stockage peuvent être dotés d'un revêtement interne pour minimiser la contamination du produit par le fer ou éviter qu'ils ne subissent une corrosion fissurante sous contraintes. Les réservoirs sont généralement inclus dans les mesures visant à empêcher les débordements et les fuites de soude caustique. Ces mesures comprennent notamment les méthodes du confinement et du délestage de pression.

Il convient de remarquer que l'hydrogène gazeux dissous peut se dégager dans l'espace prévu pour les vapeurs au-dessus du liquide dans les réservoirs de stockage. Ceux-ci comportent généralement des événements au niveau le plus élevé. Avant toute opération de maintenance dans la zone, on procède généralement à un test de présence d'un mélange explosif d'hydrogène dans l'air.

2.4.5 Production, stockage et manutention de l'hydrogène.

On obtient de l'hydrogène dans une proportion fixe de 28 kg par tonne de chlore produite. L'hydrogène qui sort des cellules est très concentré (> 99,9 % en volume) et normalement il est refroidi pour en enlever la vapeur d'eau, l'hydroxyde de sodium et le sel. La solution d'eau salée condensée et d'hydroxyde de sodium est soit recyclée comme apport pour la saumure ou traitée avec d'autres effluents liquides. Dans le procédé des cellules à mercure, il faut traiter l'hydrogène pour en retirer le mercure. Un refroidissement primaire à la température ambiante est effectué au niveau de l'électrolyseur, permettant à la vapeur de mercure de se condenser dans le circuit principal du mercure. Un refroidissement supplémentaire a lieu à un stade ultérieur au moyen d'échangeurs thermiques de grandes dimensions, et l'on fait récupérer le mercure contenu dans le condensat.

L'hydrogène peut être envoyé vers les utilisateurs au moyen de ventilateurs intermédiaires ou alimenter l'installation principale de compression. Cette installation principale de compression de l'hydrogène comprend habituellement un certain nombre de compresseurs et un réservoir à gaz (chambre d'équilibre). Le réservoir à hydrogène est incorporé dans le système de manière à réduire au maximum les fluctuations de la pression du gaz provenant du premier stade. Le courant de gaz hydrogène est constamment maintenu sous pression pour éviter l'entrée d'air. Tous les équipements électriques utilisés dans l'installation de compression de l'hydrogène doivent être du type "à sécurité intrinsèque", c'est-à-dire que ce matériel ne doit pas produire d'étincelle. Le système est généralement muni d'une soupape de sûreté permettant de libérer les surpressions dans l'atmosphère.

On analyse normalement l'hydrogène pour déterminer sa teneur en oxygène ; l'installation de compression s'arrêtera automatiquement en cas de situations critiques [Euro Chlor report, 1997].

L'hydrogène est généralement utilisé pour la production d'énergie sur place. Il est brûlé comme combustible, soit par la société qui exploite l'installation de chlore soit par une autre société à laquelle il a été vendu comme combustible. Il peut aussi servir sur le site, en partie ou totalité, dans le cas de sites intégrés ou être vendu à d'autres sociétés en tant que produit de base chimique (par exemple pour la production d'hydroxylamines, d'acide chlorhydrique, de peroxyde d'hydrogène, de sulfite de sodium).

3 NIVEAUX ACTUELS DE CONSOMMATION ET D'EMISSION

Dans le présent chapitre, on indique les niveaux quantitatifs de consommation et d'émission pour les trois procédés de production de chlore-alcali (amalgame, diaphragme, membrane). On y trouve également quelques renseignements sur les substances consommées et les émissions toxiques (inputs/outputs) des procédés auxiliaires tels que la purification de la saumure, le traitement du chlore, le traitement de la soude caustique et l'hydrogène. Il contient aussi des indications sur les émissions provenant d'installations fonctionnant avec un certain nombre de techniques intégrées dans le procédé et mises en œuvre en fin de circuit pour réduire les émissions. Les chiffres indiqués ont été communiqués soit directement par les installations soit par les États membres. Les émissions de mercure au niveau européen ont été communiquées par Euro Chlor. Les autres chiffres proviennent des rapports OSPARCOM⁵⁾ ou de la bibliographie. Les émissions résultant d'impuretés contenues dans les produits n'entrent pas dans le cadre du présent document.

3.1 Niveaux globaux de consommation et d'émission de l'ensemble des installations à cellules

Les substances consommées et les émissions toxiques de l'industrie chlore-alcali sont tout à fait spécifiques de la technique d'électrolyse utilisée mais elles dépendent aussi des spécifications relatives aux produits (teneur en O₂ ou CO₂ par exemple), de la pureté du sel en entrée et de l'implantation géographique de l'installation. Les substances consommées sont essentiellement du sel et de l'eau ; des acides et des agents chimiques de précipitation pour enlever les impuretés dans la saumure en entrée ou dans le chlore/la soude caustique en sortie ; des agents de refroidissement (CFC, HCFC, HFC, ammoniacque, etc.) pour les opérations de liquéfaction et purification du chlore gazeux produit. L'industrie du chlore-alcali requiert d'énormes quantités d'électricité et l'énergie électrique est l'un des principaux éléments de consommation. Les principales émissions toxiques qui sont communes aux trois procédés électrolytiques sont les émissions de chlore gazeux, les acides usés, les agents de refroidissement, les impuretés retirées du sel ou de la saumure en entrée. Le principal élément toxique au niveau de l'environnement, provenant de la technique à amalgame, est le mercure. Selon les caractéristiques du procédé, cette émission de mercure peut se faire par l'air, l'eau, les déchets et dans les produits. Les techniques à membrane et à diaphragme soulèvent plus un problème de génération de matières épuisées, étant donné qu'il faut remplacer les matériaux des cellules requis pour le procédé. Dans le procédé à diaphragme, la détérioration des diaphragmes à base d'amiante est le principal motif de renouvellement des cellules. Compte tenu de l'exposition potentielle des employés à l'amiante et de son émission dans l'environnement, il convient de prendre des précautions particulières. En outre, les améliorations apportées aux matériaux utilisés pour les éléments des cellules, tels que les anodes en métal et les diaphragmes modifiés, qui sont plus stables, ont contribué à réduire la formation de sous-produits indésirables et pollués.

Les productions de mercure ont diminué au cours des vingt dernières années en raison des efforts accrus des exploitants des installations à cellules à amalgame pour réduire les émissions de mercure, bien que cette question n'ait pas reçu la même attention dans tous les pays. Selon Euro Chlor, les émissions de mercure dans l'air et dans l'eau par tonne de capacité de chlore en Europe de l'Ouest se chiffraient à 27 g en 1977, 8 g en 1987 et environ 2 g en 1997. Qui plus est, dans les années 1990, l'industrie s'est éloignée du procédé au mercure pour privilégier le

⁵⁾ Commission for the Protection on the Marine Environment of the North-East Atlantic. Ses publications peuvent être consultées sur le site <http://www.ospar.org>

procédé, plus rentable en terme de matières et d'énergie absorbées et restituées, des cellules à membrane (la première installation à membrane a été implantée en 1983 à Akzo à Rotterdam)

Le tableau 3.1 donne un aperçu synoptique des consommations et des productions des trois techniques de fabrication du chlore-alcali, utilisant un système de recyclage de la saumure. Les renseignements ont été recueillis auprès des sources disponibles et ne sont pas complets. On n'y trouve pas la liquéfaction du chlore, ni les émissions provenant des circuits de refroidissement

Consommations, par tonne de chlore produit				
	Membrane	Amalgame	Diaphragme	Commentaires
Matières premières				
sel (NaCl)		1750 kg		en théorie 1 660 kg (pas de pertes)
eau		1-2,8 m ³		uniquement eau pour le procédé
vapeur	180 kWh		610kWh	AC, utilisation typique pour la soude caustique à 50 %
électricité	2790 kWh	3560 kWh	2970 kWh	AC, utilisation typique, dépend de la densité du courant
Produits auxiliaires				
mercure		2,6-10,9 g		
			0,1-0,3 kg	
Emissions, par tonne de chlore produit				
	Membrane	Amalgame	Diaphragme	Commentaires
dans l'air				
hydrogène		100-1000 g		
chlore		0-6 g		
CO ₂		1,2-5 kg		
mercure		0,2-2,1 g		Europe de l'Ouest, 1998
amiante			0,04 mg	
dans l'eau				
oxydants libres		0,001-1,5 kg		chiffre plus élevé si l'on évacue des résidus de la destruction de l'agent de blanchiment
chlorate		0,14-4 kg		dépend de la présence ou non d'un décomposeur du chlorate ; chiffre plus élevé si l'on procède à la destruction thermique de l'agent de blanchiment
bromate		0,22-550 g		chiffre plus élevé si l'on procède à la destruction thermique de l'agent de blanchiment
chlorure		4-25 kg		
hydrocarbures chlorés		0,03-1,16 g		
sulfate		0,3-0,7 kg	(sel cristallisé sous vide)	dépend de la pureté du sel
		15 kg	(sel gemme)	
métaux		Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, etc		dépend de la pureté du sel
mercure				
amiante				pas de données spécifiques disponibles
dans les déchets				
boues résultant de la filtration de la saumure		120-775 g (sel cristallisé sous vide) ~30 kg (sel gemme)		
boues résultant de l'adoucissement de la saumure	600 g			
mercure		0-84 g		Europe de l'Ouest, 1998
amiante			0,09-0,2 kg	dépend de la durée de vie des diaphragmes
PRODUITS, par tonne de chlore produit				
	Membrane	Amalgame	Diaphragme	
hydroxyde de sodium		1128 kg		NaOH(100%) NaCl produit de base
hydroxyde de potassium		1577 kg		KOH(100%) KCl produit de base
hydrogène		28 kg		

Ces chiffres proviennent de différentes sources disponibles et concernent les installations chlore-alcali en Europe qui utilisent un procédé de recyclage de la saumure. Ce tableau ne prétend pas être exhaustif. On n'y trouve pas la liquéfaction du chlore, ni les émissions provenant des circuits de refroidissement.

Tableau 3.1 : Aperçu des consommations ("intrants") et des productions ("sortants") des procédés de fabrication du chlore-alcali.

3.1.1 Produits en entrée (inputs) dans la chaîne de production

3.1.1.1 Chlorure de sodium / chlorure de potassium

On utilise différents types de sel pour obtenir la saumure destinée à l'électrolyse. Il s'agit du sel cristallisé sous vide de la saumure en solution extraite des mines, du sel gemme et du sel des marais salants (sel solaire). La consommation stœchiométrique de sel est de 1,66 tonne par tonne de chlore produit. En fait, la réalité est plus proche de 1,75 tonne par tonne de chlore produit en raison des impuretés de la saumure qu'il convient d'éliminer par purge. Un autre cas particulier qui peut apparaître concerne les installations à diaphragme qui préfèrent vendre le sel provenant des évaporateurs de soude caustique et acheter un nouveau produit de base, pour des raisons économiques.

Dans les installations qui fonctionnent avec de la saumure perdue en utilisant un procédé à saumure non recyclée, la consommation de sel est environ trois fois supérieure à celle des installations qui utilisent un procédé avec recyclage de la saumure, c'est-à-dire environ 5 tonnes de sel par tonne de chlore produit. Les installations de chlore-alcali utilisant un tel procédé à saumure perdue sont situées à proximité de grands gisements souterrains de sel que l'on peut trouver en Espagne, en Italie, au Portugal et au Royaume-Uni.

Dans les installations qui utilisent du KCl, la quantité de sel requise est légèrement supérieure à celle des installations utilisant du NaCl comme produit de base, à cause du poids moléculaire plus élevé du KCl. Dans ce cas, la consommation est d'environ 2,1 à 2,2 tonnes de sel/tonne de chlore produit. Les installations utilisant du KCl n'emploient pas le procédé de la saumure perdue.

3.1.1.2 Eau

L'eau est utilisée dans le procédé pour :

- les purges
- la préparation de la saumure
- le circuit de la soude caustique : pour maintenir l'équilibre hydrique dans la réaction servant à obtenir le NaOH dans les cellules à membrane et à mercure
- l'unité d'absorption du chlore : la quantité utilisée dépendra de la quantité de chlore envoyée vers l'absorption.

L'eau peut également servir au refroidissement. Cela dit, les circuits de refroidissement ne sont pas pris en considération dans le présent document. En dehors de l'eau requise pour le refroidissement, on consomme généralement 2 à 2,5 m³ d'eau par tonne de chlore produit dans les installations utilisant un procédé à recyclage de la saumure. Pour les procédés à saumure perdue, on aura besoin d'environ 10 m³ d'eau par tonne de chlore produit.

3.1.1.3 Énergie

On emploie de l'énergie à la fois sous forme d'électricité et de chaleur. Environ la moitié de l'énergie dépensée est convertie dans l'enthalpie des produits. Le reste est converti en chaleur transférée dans l'air dans le bâtiment et dans les produits qui doivent être refroidis. La chaleur est partiellement recyclée dans le préchauffage de la saumure. La chaleur excédentaire peut également servir au chauffage des bâtiments voisins ou à la concentration de la soude caustique. L'isolation des cellules et des unités de dissolution du sel permet de réduire la ventilation nécessaire pour le hall des cellules et d'augmenter la quantité de chaleur pouvant être transférée. L'hydrogène produit dans les installations chlore-alcali peut être utilisé comme matière première dans la synthèse de produits chimiques ou comme combustible [UN/CEE, 1985].

Pour fonctionner, une installation de chlore-alcali doit pouvoir disposer d'énormes quantités d'énergie électrique sous forme de courant continu (DC), que l'on obtient généralement à partir d'une source haute tension de courant alternatif (AC). La tension plus basse requise pour un circuit d'électrolyseur s'obtient au moyen d'une série de transformateurs abaisseurs. Des redresseurs à diodes au silicium convertissent le courant alternatif en courant continu pour l'électrolyse [Kirk-Othmer, 1991].

La tension augmente à mesure que la distance entre l'anode et la cathode s'accroît. En revanche, une faible distance est synonyme de fréquence plus élevée de court-circuitage dans la cellule à amalgame. Ainsi, la distance entre les électrodes doit faire l'objet d'une surveillance et être fréquemment réglée. Cela est facile si l'on utilise un ordinateur qui mesure la tension entre chaque paire d'électrodes et la compare à la valeur souhaitée en fonction de la capacité de production actuelle. Cet ordinateur peut aussi servir à contrôler les transformateurs pour maintenir la puissance apparente (réactive) à un niveau faible pour différentes capacités de production.

Le tableau 3.2 compare la consommation typique d'énergie pour les trois techniques

	Technique de l'amalgame	Technique du diaphragme en amiant	Technique de la membrane
Tension théorique (V)	3,15	2,19	2,19
Densité du courant (kA/m ²)	8-13	0,9-2,6	3-5 ¹
Tension de la cellule (V)	3,9-4,2	2,9-3,5	3-3,6
Force de la soude caustique (% en poids)	50	12	33
Energie électrique consommée (courant alternatif) (ACkWh/t Cl ₂)	3360 à 10 kA/m ²	2720 à 1,7 kA/m ²	2650 ² à 5 kA/m ²
Energie électrique consommée par les autres équipements électriques (pompes, compresseurs etc.) (ACkWh/t Cl ₂)	200	250	140
Total de l'énergie consommée (ACkWh/t Cl₂)	3560	2970	2760
Energie consommée par la vapeur pour concentrer la soude caustique à 50 % (ACkWh/t Cl ₂) ³⁾	0	610	180
Energie totale consommée après ajustement (ACkWh/t Cl₂)	3560	3580	2970

¹⁾ On constate une tendance à faire fonctionner les cellules à membrane avec une densité de courant plus élevée, ce qui autorise une production accrue par m², mais entraîne un coût plus élevé de l'énergie électrique consommée par tonne de Cl₂. Une densité de courant plus élevée se traduit par une plus grande chaleur de la résistance ce qui permet de réduire la quantité de vapeur requise pour le préchauffage de la saumure.

²⁾ D'après les principaux fournisseurs, les meilleures valeurs pour 5 kA/m² sont 2 575 ACkWh/t Cl₂ au démarrage de l'installation et 2 650 ACkWh/t Cl₂ après deux ans de production.

³⁾ 1 tonne de vapeur = 250 kWh à 19 bars (chiffre basé sur la quantité d'électricité qui serait produite en faisant passer 1 tonne de vapeur dans une turbine à condensation. Fourni par EdF, compagnie française d'électricité).

Tableau 3.2 : Comparaison de la consommation typique d'énergie pour les techniques de production de chlore-alcali utilisant les cellules à mercure, à diaphragme et à membrane, dans l'hypothèse d'une production de soude caustique à 50 % et avant la liquéfaction du chlore.

[Dutch Report, 1998], [Euro Chlor report, 1997], [Lindley, 1997].

Tableau 3.2 : Comparaison de la consommation typique d'énergie pour les techniques de production de chlore-alcali utilisant les cellules à mercure, à diaphragme et à membrane, dans l'hypothèse d'une production de soude caustique à 50 % et avant la liquéfaction du chlore.

[Dutch Report, 1998], [Euro Chlor report, 1997], [Lindley, 1997].

L'énergie requise pour la liquéfaction du chlore n'est pas incluse dans le tableau ci-dessus. Il convient cependant de noter qu'il sera peut-être nécessaire de liquéfier le chlore obtenu par le procédé à membrane et de le traiter dans un évaporateur pour éliminer l'oxygène (O₂) et le dioxyde de carbone (CO₂). L'énergie requise pour ces opérations de liquéfaction et d'évaporation du chlore est d'environ 200 kWh (AC).

La consommation d'énergie électrique est plus faible dans la technique à membrane. Les coûts de l'énergie sont plus bas, même en tenant compte des besoins en vapeur et de la purification de la saumure.

En accroissant la densité de courant, on réduit les investissements en équipement d'une installation puisque la production est plus élevée par capacité de production des cellules unitaires. Mais cela est compensé par le fait que des densités de courant plus élevées se traduisent par une consommation d'énergie plus importante, et le coût unitaire de l'électricité peut être un facteur décisif lorsqu'on détermine l'équilibre entre les investissements en équipement et la consommation d'énergie [Lindley, 1997].

3.1.14 Substances auxiliaires

On utilise des substances auxiliaires dans différentes étapes des procédés :

- les principaux produits utilisés pour enlever les impuretés de la saumure sont : le carbonate de sodium, les sels de baryum, le chlorure de calcium et l'hydroxyde de sodium
- l'acide chlorhydrique est employé pour ajuster le pH des cellules et réduire la quantité de substances indésirables dans le chlore
- l'acide sulfurique est employé pour le séchage du chlore
- on peut ajouter des inhibiteurs aux circuits d'eau de refroidissement
- on peut utiliser du carbonate de sodium dans la distillation du mercure pour obtenir une réaction avec les composés de soufre ainsi que de l'hydrosulfure de sodium
- les agents réducteurs (hydrazine ou sulfures) sont utilisés pour éliminer le mercure dans les eaux usées, des flocculants tels que le chlorure ferrique et le polychlorure d'aluminium sont utilisés dans la purification de l'eau dans le traitement des eaux usées.

Substance	Utilisation	Consommation kg/tonne de chlore produit
Bicarbonate de sodium $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	précipitation des ions calcium sous forme de carbonate de calcium (CaCO_3) capital si l'on n'utilise pas du sel cristallisé sous vide	3-20 Cette fourchette peut varier et atteindre 60 si la saumure contient beaucoup d'impuretés (principalement sel gemme)
Sels de baryum ($\text{BaCl}_2/\text{BaCO}_3$)	précipitation du sulfate en cas de teneur élevée dans la saumure	3,5 - n'est pas toujours utilisé (prix élevé et toxicité) la purge est une solution alternative
Chlorure de calcium (CaCl_2)	précipitation et élimination du sulfate formation de CaSO_4 en cas de teneur élevée dans la saumure	0,6-3,5 La valeur est plus élevée pour les installations qui utilisent la technique de la membrane, qui demande une purification plus sophistiquée de la saumure On peut utiliser du CaCl_2 à la place des sels de baryum ou une purge directe
Acide chlorhydrique (HCl)	- utilisé pour ajuster le pH des cellules utilisé pour la déchloration de la saumure dans le procédé à membrane et occasionnellement dans celui à mercure en l'absence d'unité de production d'hypochlorite. utilisé pour la régénération des résines échangeuses d'ions.	20-30
Bisulfite de sodium (Na_2SO_3)	- utilisé pour la déchloration de la saumure, étape finale de l'élimination du chlore, dans le procédé à membrane	(pas de données sur la consommation) Cette élimination finale du chlore peut aussi être réalisée avec d'autres agents réducteurs, ou en faisant passer la saumure à travers un lit de charbon activé
Hydroxyde de sodium (NaOH)	- élimination du magnésium et des métaux lourds (fer principalement si l'on utilise un agent antiagglutinant (anti-gâteau) pour le transport du sel) utilisé pour contrôler le pH dans le circuit de la saumure régénération des résines échangeuses d'ions.	3 à 5 (cellules à mercure) 40 (cellules à membrane) 2
Acide sulfurique (H_2SO_4 , 92-98 %)	Opérations de séchage du chlore	15 à 20 en l'absence de recyclage

Tableau 3.3 : Consommation et utilisation des substances chimiques auxiliaires dans les installations de chlore-alkali utilisant un procédé avec recyclage de la saumure

3.1.2 Productions (outputs) dans la chaîne de production

Principaux produits

Les principaux produits sont obtenus dans des proportions plus ou moins fixes, indépendantes de la technique utilisée

Pour 1 000 kg de chlore produit, on obtient

- 1 128 kg de NaOH (100 %) si l'on utilise du NaCl comme matière première
- 1 577 kg de KOH (100 %) si l'on utilise du KCl comme matière première (le poids moléculaire du KOH est plus élevé que celui du NaOH)
- 28 kg d'hydrogène.

Émissions de chlore

Le chlore étant un gaz toxique, on évite les fuites des cellules d'électrolyse. Cela dit, de faibles quantités de chlore peuvent s'échapper par des fuites et lorsqu'on manipule les couvercles des cellules. Normalement, on place plusieurs détecteurs de chlore dans le hall des cellules, qui signalent immédiatement toute fuite importante. La concentration de chlore dans ce hall peut être au-dessous du seuil de détection par l'odeur si les cellules fonctionnent dans un léger vide. Les émissions estimées sont comprises entre pratiquement zéro et 16 g de chlore par tonne de chlore produit.

3.1.2.1. Émissions provenant des cellules à mercure

Aujourd'hui, les cellules à mercure utilisées pour la production de chlore dans l'UE contiennent quelque 12 000 tonnes de mercure. Ce chiffre repose sur une moyenne de 1,8 kg de mercure par tonne de capacité de production annuelle de chlore et sur une capacité de production de chlore de 6,9 millions de tonnes de chlore par an pour les cellules à mercure des pays de l'UE [Lindley, 1997]. Ce mercure est confiné et recyclé à l'intérieur du processus chimique. Cependant, en raison des caractéristiques du procédé, on observe des émissions de mercure dans l'air, l'eau et aussi dans les déchets. Les produits, essentiellement la soude caustique et, dans une moindre mesure l'hydrogène, contiennent certaines quantités de mercure. Quant au niveau de mercure dans le chlore, il est pratiquement nul et aucun procédé n'est mis en œuvre pour éliminer ce mercure. Toutes les tentatives pour établir un bilan se traduisent généralement par une différence, positive ou négative, entre les quantités de mercure en entrée et en sortie. Ce point fait l'objet d'une étude spécifique dans la section 3.1.2.1.5.

3.1.2.1.1 Émissions dans l'air

Les émissions dans l'air comportent du mercure et, en faibles quantités, du gaz chloré provenant des cellules (voir section 3.1.2). Les autres émissions volatiles sont décrites dans les paragraphes concernant les productions des procédés auxiliaires.

Les émissions de mercure sont spécifiques de la filière mercure (ou amalgame). Les émissions dans l'air se composent de vapeur de mercure venant :

- de la ventilation du hall des cellules
- des dégagements de gaz du procédé
- de la purification de la saumure
- de la cheminée des évaporateurs de la soude caustique
- de l'hydrogène brûlé ou évacué dans l'atmosphère par un évent
- de la distillation du mercure dans les cornues
- des opérations de maintenance à l'extérieur du hall des cellules

Ventilation du hall des cellules

L'air servant à la ventilation du hall des cellules est l'une des principales sources d'émissions de mercure dans l'air. Par rapport aux dégagements de gaz du procédé, il peut représenter jusqu'à plus de dix fois sa valeur. L'aération de ce hall avec les cellules à mercure chaud (env. 80°C) est généralement naturelle. La chaleur produite pendant l'électrolyse exige que l'air soit renouvelé 10 à 25 fois par heure, selon le type de bâtiment [Ullmann's, 1996]. Il a été fait état de débits d'air de ventilation compris entre 20 000 et 120 000 Nm³/tonne de capacité de chlore. Cela correspond à un débit total d'air de ventilation compris entre 300 000 et 2 000 000 Nm³/h selon les conditions climatiques, la saison, la conception et la taille de l'installation. Avec une bonne gestion du mercure, les niveaux de mercure de l'air de ventilation sont de 2 à 20 µg/Nm³ (Dutch Report, 1998).

On a observé de 2 à 8 µg/Nm³ de mercure avec un débit d'air de 300 000 à 600 000 Nm³/h. Cette installation (capacité de production de chlore de 120 000 tonnes/an) a été mise en service à la fin des années 60 et a mis au point, depuis 1978, une méthode très efficace de gestion du mercure. En 1997, on a estimé que les émissions de mercure dans l'air à partir du hall des cellules étaient de 19,6 kg, ce qui correspond à 0,17 à 0,21 g/tonne de capacité de production de chlore.

Les fuites de mercure sont influencées par la conception de base du hall, la surface des cellules, l'étanchéité contre les fuites, le type de décomposeurs (voir figures 2.4 et 2.5), la facilité d'accès aux cellules et les matériaux de construction. Les émissions de mercure sont également influencées par le recours à des techniques d'exploitation et de maintenance qui minimisent les risques d'émission de mercure. Les fuites de mercure peuvent se produire pendant des opérations capitales impliquant des cellules ou des décomposeurs, telles que l'ouverture des cellules pour remplacer l'anode, le nettoyage, le montage ou le démontage de matériel ou le remplacement de tubulures défectueuses. Pour optimiser ces opérations, on peut chercher à maintenir les cellules fermées dans toute la mesure possible, ce qui réduit les émissions dues aux opérations de maintenance. L'expérience a montré que l'existence d'un plan de maintenance peut multiplier jusqu'à six fois la durée de vie des cellules et réduire la fréquence des ouvertures à une fois seulement tous les deux ou trois ans (voir chapitre 4). Cette fréquence d'ouverture des cellules peut être plus élevée pour l'électrolyse du chlorure de potassium, selon la pureté du sel disponible.

On peut aussi abaisser considérablement les émissions de mercure grâce à de bonnes pratiques de contrôle interne, soutenues par des personnes motivées pour travailler de cette façon. Les valeurs les plus faibles d'émissions de mercure ont été observées dans les sociétés ayant un programme spécifique et rigoureux de nettoyage et de contrôle.

Une autre source d'émissions dans l'air vient de l'évaporation du mercure qui s'est déposé dans le matériel et dans le bâtiment, par exemple dans des fissures du sol et dans du béton et des parpaings poreux.

En 1997, les émissions de mercure provenant des halls à cellules des pays d'Europe de l'Ouest étaient comprises dans la fourchette 0,17 à 1,93 g/t de capacité de production de chlore, selon un rapport d'Euro Chlor.

Dégagement de gaz du procédé

Le dégagement de gaz du procédé concerne tous les effluents gazeux par lesquels du mercure peut être émis dans l'atmosphère en dehors de la ventilation du hall à cellules et du produit hydrogène. L'une des principales sources d'émission de mercure est la purge des bacs d'alimentation et de sortie ("bacs d'extrémités"). Aujourd'hui, ils sont généralement reliés à un circuit de ventilation séparé. Le matériel d'aspiration est également une source importante de mercure et il est aussi généralement relié à un système de ventilation.

Les méthodes utilisées pour éliminer le mercure sont :

- le lavage avec de l'hypochlorite, de la saumure chlorée ou le recours à une réaction du chlorure mercurique, ou
- l'utilisation d'un système à charbon de bois sulfuré.

Il est possible de ramener les émissions de mercure des gaz dégagés par le procédé à des niveaux très bas dans les installations existantes, en fonction de la technique d'élimination employée.

En 1997, ces émissions de mercure étaient comprises dans la fourchette 0,01 à 1,0 g/tonne de capacité de production de chlore, selon les indications d'Euro Chlor.

Le circuit de la saumure

Du mercure peut se dégager dans les vapeurs provenant des circuits de la saumure, si l'on ne contrôle pas la présence de substances oxydantes. La saumure épuisée des cellules à mercure contient habituellement jusqu'à 22 ppm de mercure ionique. On le maintient sous cette forme en contrôlant la déchloration de manière à conserver un environnement oxydant résiduel qui empêche le mercure métallique de se former et de se diffuser dans l'air à partir des unités de dissolution du sel, des unités de régénération de la saumure ou des filtres à saumure et des cuves de traitement.

Soude caustique après le décomposeur

Le mercure contenu dans la soude caustique après le décomposeur (dans la fourchette 2,5 à 25 mg/l) peut provenir des événements des réservoirs de pompage ou des événements des filtres pour la soude, selon le type de décomposeur (les modèles verticaux ont un débit très faible) et la température. Les dégagements de mercure à partir de cette source sont inclus dans les chiffres donnés concernant la teneur en mercure dans les dégagements de gaz du procédé.

Normalement, la soude caustique est filtrée à l'aide de charbon actif pour en éliminer le mercure avant de la manipuler. La technique la plus courante, qui atteint des taux faibles, est le filtre à plaques avec une couche de charbon [Euro Chlor Report, 1997]. La soude caustique à 50 % obtenue peut normalement être commercialisée directement après sa filtration. Tout mercure résiduel après la filtration est alors compris dans la fourchette 0,009 à 0,05 g par tonne de capacité de production de chlore. Si l'on a besoin de soude caustique concentrée (100 %), il faut concentrer la solution à 50 % dans une unité d'évaporation après le filtrage du mercure. Le mercure s'évapore alors de la soude à la suite du traitement thermique dans l'évaporateur.

Hydrogène produit dans le décomposeur

L'hydrogène est le résultat de la réaction exothermique de l'amalgame de sodium avec l'eau. Il est qualifié d'hydrogène "fort", ce qui indique sa concentration élevée. Le courant d'hydrogène gazeux est presque saturé de mercure lorsqu'il sort du décomposeur à une température de 90 à 130°C. La vapeur de mercure est entraînée dans le courant du procédé et traverse un échangeur de chaleur pour être ramenée à la température ambiante. Après ce refroidissement, la vapeur de mercure se condense et est recueillie. Le mercure est récupéré directement sous forme de métal à l'intérieur du décomposeur et peut être recyclé. L'hydrogène peut être comprimé et refroidi, pour abaisser encore la teneur en mercure.

Une méthode en deux étapes (refroidissement suivi d'un traitement chimique ou catalytique) pour extraire le mercure de l'hydrogène semble être particulièrement performante. L'hydrogène gazeux est généralement refroidi à 20°C au moyen d'un échangeur thermique puis à 5°C à l'aide d'un second échangeur (méthode dite en deux étapes). La quantité de mercure dégagée dépendra de la présence ou non, après la phase de refroidissement, d'une réaction chimique (par exemple avec du CuO) ou d'une réaction catalytique (par exemple carbone sulfuré). La fourchette peut alors varier. Pour une installation qui indique une émission totale de mercure dans l'air de 19,9 kg en 1997 (capacité : 120 000 tonnes de chlore), 0,23 kg provenaient de la production d'hydrogène après le refroidissement et le traitement au carbone sulfuré, c'est-à-dire 1 % des émissions totales. On peut considérer que les rejets de mercure provenant de l'hydrogène constituent une source potentiellement importante de mercure si l'hydrogène gazeux n'est pas correctement purifié.

Un autre courant d'hydrogène provient des cellules à mercure pendant les opérations de lavage pratiquées sur le mercure à son entrée dans la cellule et à sa sortie de la cellule. C'est l'hydrogène dit "faible". Il est présent en quantités beaucoup moins importantes et il est dilué avec de l'air pour maintenir les concentrations au-dessous des seuils d'explosion. Ce courant d'hydrogène contient aussi du mercure, que l'on peut traiter par addition de chlore ou d'hypochlorite. Le chlore réagit avec le mercure pour donner du Hg₂Cl₂, qui se dépose sous forme de solide. Une autre solution consiste à absorber le mercure sur du charbon actif. Le gaz purifié est alors expulsé dans l'atmosphère. Le résidu de chlorure mercurique est lavé avec la saumure, qui réagit pour donner du HgCl₄²⁻ et il est recyclé pour retourner vers l'installation d'électrolyse. Pendant l'électrolyse, ce complexe HgCl₄²⁻ produit du mercure métallique et du chlore [UK Guidance note, 1993].

Tout mercure résiduel éventuel est libéré si l'hydrogène est brûlé comme combustible. En cas d'exploitation irrégulière, l'hydrogène est soufflé vers l'extérieur ou brûlé, habituellement après élimination (du moins partielle) du mercure. Il est rare que l'hydrogène soit soufflé vers l'extérieur avant l'extraction du mercure, et cela ne se produit qu'en cas d'urgence. On a estimé à 0,005 g la quantité de mercure rejetée par tonne de chlore fabriqué par BASF à Anvers (Belgique). Ce chiffre, bien sûr, ne concerne qu'une seule société et peut varier. Néanmoins, il convient de ne pas négliger cette source d'émission.

Autres dégagements volatiles de mercure provenant de la filière amalgame

Mercure provenant du stockage

Le stockage et la manutention de matières contaminées par du mercure peuvent entraîner des émissions diffuses de mercure au niveau des entrepôts. Ces émissions dépendent essentiellement du type de stockage (ouvert/fermé), de la température de stockage et de la quantité de matière contaminée par le mercure qui est stockée. Les émissions indiquées pour une installation sont de l'ordre de 0,1 g Hg/tonne de capacité de chlore [Dutch report, 1998].

Si l'on stocke du mercure, l'émission dépendra aussi du type de conteneurs (de grands conteneurs de 600 kg évitent la manutention du mercure et réduisent les émissions par rapport aux bonbonnes). Les émissions communiquées pour BASF à Anvers (Belgique) sont comprises entre 0,004 et 0,005 mg/Nm³ (période de mesure : janvier 1997 à avril 1998, le mercure étant stocké dans des bonbonnes de 35 kg et la consommation de mercure étant de 2,636 g/tonne de chlore produit).

En général, les matières polluées ne devraient pas être stockées avec le mercure, et ce dernier ne doit pas donner de dégagement [Euro Chlor].

Mercure provenant de la cornue de récupération

Dans la cornue de récupération du mercure, les déchets contenant du mercure sont soumis à distillation pour réduire leur teneur en mercure. Le gaz de fumée (gaz brûlé) sortant de la cornue contient une faible quantité de mercure. Dans certains cas, on fait passer ces gaz à travers un filtre à mercure avant de les envoyer à l'extérieur ; dans d'autres, ils sont directement envoyés dans l'atmosphère. Les émissions des cornues de récupération du mercure doivent être contrôlées pour garantir qu'elles sont négligeables.

3.1.2.1.2 Émissions provenant de l'eau

Les émissions des eaux usées se composent de mercure et d'autres substances dans les effluents liquides, qui sont décrits dans les paragraphes relatifs aux productions des procédés auxiliaires.

Les dégagements de mercure sont spécifiques de la filière amalgame. Les rejets de mercure des installations de cellules à mercure proviennent principalement :

- du procédé : soutirage au cours de la purification de la saumure, condensat du séchage de l'hydrogène, condensat des unités de concentration de la soude caustique, fuite de saumure, produit élué par échange d'ions lors du traitement de l'eau du procédé.
- de l'eau de lavage provenant des opérations de nettoyage des cellules : bacs d'entrée et de sortie
- de l'eau de rinçage du hall d'électrolyse : nettoyage des sols, réservoirs, tuyauteries et appareillages démontés
- de l'eau de rinçage provenant des zones de maintenance à l'extérieur du hall d'électrolyse, si le nettoyage se fait à l'eau.

Purge de la saumure, eaux de lavage des filtres et liqueur résiduaire provenant de l'installation de purification de la saumure.

La saumure épuisée provenant des cellules contient un peu de mercure dissous. La majeure partie de ce mercure est recyclée dans les cellules. Une partie du mercure est évacuée lors de la purge du circuit de la saumure. Cet effluent liquide est habituellement traité pour en retirer le mercure avant d'être rejeté dans l'environnement.

Les gâteaux du filtre-pressé pollués par le mercure sont généralement aspirés avec les effluents liquides contenant du mercure et envoyés vers la phase d'épuration et les boues qui en résultent sont soit distillées sur place, stockées ou envoyées vers une décharge.

Eau de lavage polluée par du mercure provenant des bacs d'entrée et de sortie et du hall d'électrolyse

L'eau de lavage provenant des bacs d'entrée entraîne dans son courant la soude caustique provenant du mercure recyclé. Cette eau contient du mercure mais peut servir pour alimenter le décomposeur en eau. L'eau de lavage provenant des bacs de sortie entraîne dans son courant la saumure provenant de l'amalgame. Cette eau aussi contient du mercure mais elle peut également être réutilisée pour alimenter les cellules d'électrolyse en eau.

Produit de condensation provenant du séchage de l'hydrogène

Du mercure peut être rejeté lors du séchage de l'hydrogène. L'hydrogène obtenu dans le décomposeur contient des quantités importantes d'eau et de mercure. Une grande partie de cette eau est condensée par refroidissement de l'hydrogène. Le produit de la condensation contient du mercure mais il peut être utilisé pour alimenter le décomposeur en eau.

Liqueur caustique filtrée

La liqueur caustique 50 % (en poids) filtrée contient un peu de mercure. Akzo Nobel à Bohus (Suède) fait état, pour 1998, d'une teneur moyenne en mercure de 8 µg/l de NaOH et 33 µg/l de KO. On observe donc de faibles quantités de mercure dans les effluents des installations utilisatrices.

Pollution par le mercure des effluents pluviaux provenant des stations de traitement du mercure

D'importantes émissions de mercure peuvent se produire en liaison avec les eaux d'écoulement. En de nombreux endroits le sol est pollué par du mercure suite à des dépôts formés par des émissions diffuses et/ou à l'élimination historique de déchets contaminés. Le mercure fuit du sol et finit par se retrouver dans les eaux d'écoulement.

Normalement, les eaux pluviales sont recueillies et traitées avec les autres effluents liquides de l'installation. Dans certains cas, les eaux pluviales sont recueillies dans des réseaux d'égout.

Mercure dans les effluents liquides

Des effluents liquides pollués par du mercure sont recueillis à partir de toutes les sources et généralement traités dans une station d'épuration des eaux usées. On peut réduire la quantité d'effluents par filtrage et lavage des boues pour éliminer le mercure avant de renvoyer le produit de la condensation dans la saumure. Il est possible d'atteindre une proportion d'effluent liquide de 0,3 pour 1 m³ de tonne de chlore [Ullmann's, 1996]. Toutefois, étant donné qu'il comprend la totalité du courant de saumure épuisée de l'installation, l'effluent liquide, dans le cas des procédés utilisant des circuits de saumure perdue, est beaucoup plus important qu'avec ceux à circuits de saumure recyclée.

Il existe actuellement plusieurs procédés qui sont utilisés pour purifier à la fois la saumure épuisée qui sort de l'installation et tous les autres effluents liquides contenant du mercure. Dans une installation de mercure à saumure perdue, le mercure de la saumure épuisée est extrait par précipitation sous forme de sulfure et recyclé dans la saumure.

Selon les indications d'Euro Chlor, en 1998, les rejets de mercure dans l'eau, par installation, étaient de l'ordre de 0,01 à 0,65 g/tonne de capacité de chlore.

Les trois installations à mercure fonctionnant selon le principe de la saumure perdue en Europe de l'Ouest ont indiqué, pour 1998, un total d'émissions aqueuses de mercure (effluents aqueux et saumure épuisée) compris entre 0,01 et 0,28 g/tonne de capacité de production de chlore, selon Euro Chlor.

3.1.2.1.3 Génération de déchets

Les déchets solides peuvent apparaître en divers points du procédé, comme le montre la figure 3.1, dans laquelle il n'est pas tenu compte des déchets provenant du traitement des eaux usées. Les déchets contenant du mercure comprennent notamment : les boues provenant du traitement des eaux usées, les solides générés lors de la purification de la saumure (résidus du filtrage), le graphite usé des cellules des décomposeurs, les boues provenant des filtres pour la soude caustique (éléments filtrants usés pour la filtration de la solution caustique, tels que les bougies en graphite) etc.

Solides provenant de la purification de la saumure

(Voir section 2.4.2.1). Les quantités de solides précipités dépendent de la pureté du sel utilisé pour la saumure. On notera que, dans le cas du procédé à saumure perdue, la purification et la filtration sont réalisées en amont de la cellule et qu'il n'y a donc pas de contact entre les boues de la purification et le mercure.

La quantité de mercure contenue dans les boues provenant des filtres à saumure est variable : une installation utilisant du sel cristallisé sous vide a indiqué pour 1997 une quantité de 1,8 kg de mercure dans 21,3 tonnes de boues provenant des filtres à saumure, et de 1,8 kg dans 18 tonnes de boues pour 1998 (capacité de production de chlore d'environ 120 000 tonnes). Une autre installation, utilisant elle aussi du sel sous vide, fait état de 12 tonnes de boues provenant de la filtration de la saumure mais d'une quantité de mercure de 60 kg par an (capacité de production de chlore de 110 000 tonnes).

Solides provenant de la filtration de la soude caustique : voir section 4.2.1.3

Graphite et charbon actif provenant du traitement des effluents gazeux : voir section 4.2.1.1

1	Procédé	14	Refroidissement
2	Sel	15	Mercure
3	Saturation de la saumure	16	Amalgame
4	Précipitation	17	Décomposeur de l'amalgame
5	Agents chimiques	18	Séchage
6/13	Filtration	19	Élimination (extraction) du mercure
7	ELECTROLYSE	20	Compression
8	Événements du procédé	21	Liquéfaction
9	ou	22	Stockage / Distribution
10	Vers l'atmosphère	23	SOUDE CAUSTIQUE
11	Air de ventilation	24	HYDROGENE
12	Colonne de lavage	25	CHLORE

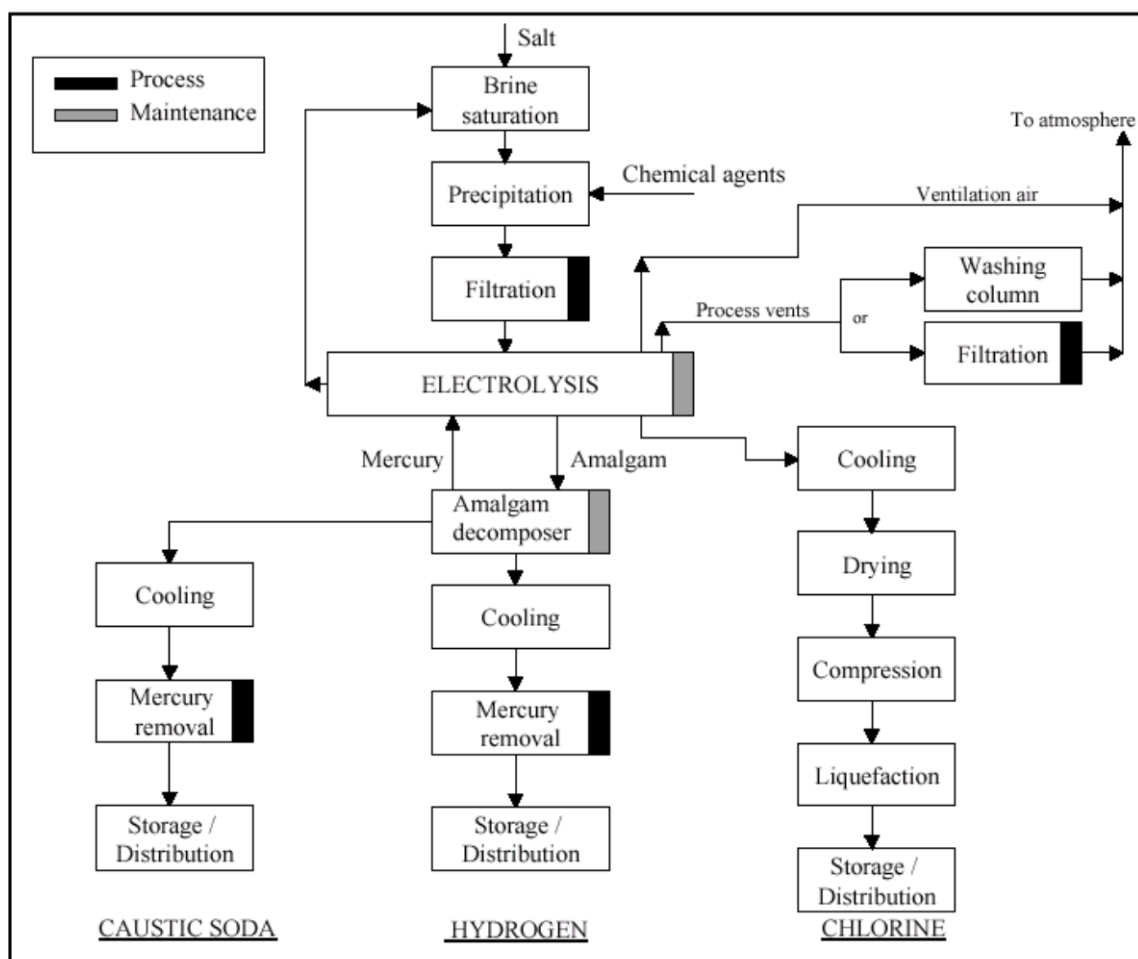


Figure 3.1: Solid waste sources in the mercury process

[Euro Chlor]

Figure 3.1 : Sources de déchets solides dans le procédé au mercure

[Euro Chlor]

Graphite provenant de la charge des décomposeurs

La charge (garnissage) à l'intérieur des décomposeurs (les réacteurs où l'amalgame mercure/sodium est converti en soude caustique et en hydrogène) se compose généralement de billes ou granules de graphite. Au cours de son utilisation normale, on observe une usure du graphite, et cette charge doit être renouvelée tous les 10 ans environ. Le graphite, qui contient typiquement 1 à 10 % de mercure, peut être traité en cornue. La quantité de graphite est d'environ 1 à 2 tonnes pour 100 000 tonnes de capacité de Cl₂.

Résidus des cornues

Le procédé en cornue ou distillation peut être appliqué à la plupart des matériaux contenant du mercure métallique, tels que les milieux de filtration de la soude caustique et le graphite des décomposeurs, les boues des réservoirs de matériau etc. Le mercure distillé est récupéré. Les solides finals contiennent de moins de 10 jusqu'à 200 mg de mercure/kg. Dans certains cas, en particulier celui des matériaux avec des pores très fins, on peut atteindre jusqu'à 1 000 mg de mercure/kg. Dans des conditions normales, la quantité de résidus de la cornue sera déterminée d'après le volume de solides obtenu par filtration de la soude caustique, disons 5 tonnes pour 100 000 tonnes de capacité de Cl₂. Toutefois, les cornues sont souvent utilisées dans le cadre de campagnes et la quantité peut augmenter considérablement lorsqu'il s'agit d'activités spéciales tels que les récupérations des réservoirs de matériaux ou le nettoyage des puisards.

Déchets provenant des travaux de maintenance, de renouvellement et de démolition

De par leur nature, tant la quantité que les caractéristiques de ces déchets varient dans des proportions considérables. Les matériaux peuvent aller des gants de protection jusqu'à des centaines de tonnes de briques provenant de la démolition de halls à cellules.

Indications sur les déchets produits

Pour donner une idée des types et des quantités de déchets qui sont générés, les tableaux 3.4 et 3.5 illustrent la production et le traitement annuels de déchets pour Akzo Nobel à Bohus et Hydro Polymers AB à Stenungsund (toutes les deux en Suède). Dans les deux cas, la production fait appel à du sel cristallisé sous vide. La quantité de déchets varie d'une année à l'autre selon le type de maintenance effectuée et d'autres facteurs.

Le mercure dans les décharges de solides se situait dans la fourchette 0 à 84 g/t de capacité de chlore en 1998, selon les indications d'Euro Chlor (voir annexe C). OSPARCOM a indiqué 31 tonnes de mercure dans les déchets solides non recyclés pour 1997.

Type de déchet	[tonnes/an]	Teneur en Hg avant traitement	Traitement	Teneur finale en mercure [mg/kg]
Boues de saumure	12-20	50-150 mg/kg	Mise en décharge après stabilisation	
Boues provenant du traitement des effluents liquides	30-40	15-30 g/kg	Distillation Mise en décharge après stabilisation	<10
Boues de carbone	2	150-300 g/kg	Distillation Mise en décharge après stabilisation	20-200
Carbone du décomposeur	2	15-30 g/kg	Distillation Mise en décharge après stabilisation	20-200
Revêtement caoutchouc	0,5		Incinération Bain acide	300
Éléments de construction en acier/fer	Variable		Bain acide Vendu comme ferraille	<5
Béton et autres déchets de construction	Variable, 5 en 1998		Mise en décharge comme déchets spéciaux ou comme autres déchets selon la teneur	>5 <5

Tableau 3.4 : Production de déchets et traitement final sur le site d'Akzo Nobel Bohus en 1998/99
Capacité annuelle de l'installation : 100 000 tonnes de chlore. Production basée sur le sel sous vide.

Type de déchet	[tonnes/an]	Teneur en Hg avant traitement	Traitement	Teneur finale en mercure [mg/kg]
Boues de saumure	20-25	50-100 mg/kg	Mise en décharge	
Boues provenant du traitement des effluents liquides	5-15	5-10 g/kg	Distillation Mise en décharge après stabilisation	<10
Boues de carbone	2-3,5	150-450 g/kg	Distillation Mise en décharge après stabilisation	20-200
Carbone du décomposeur	0,5-1	150-300 g/kg	Distillation Mise en décharge après stabilisation	20-200
Revêtement caoutchouc	0,5		Incinération Bain acide	300
Éléments de construction en acier/fer	10-15e		Bain acide Vendu comme ferraille	<15
Béton et autres déchets de construction	1-3	10-400 mg/kg	Mise en décharge après stabilisation	

Tableau 3.5 : Production annuelle de déchets et traitement final sur le site d'Hydro Polymers AB
Capacité annuelle de l'installation : 120 000 tonnes de chlore. Production basée sur le sel sous vide.

3.1.2.1.4 Mercure contenu dans les produits

L'hydrogène et la soude caustique provenant de l'amalgame des installations de chlore-alcali contiennent une certaine quantité de mercure. Le taux de mercure dans le chlore est négligeable, à savoir moins de 0,001 g/tonne. Aucun procédé d'élimination du mercure n'est utilisé pour ce produit. Ces traces de mercure dans le chlore peuvent être dues à la présence de mercure dans l'acide sulfurique employé pour le séchage du chlore. En ce qui concerne les hydroxydes de sodium et de potassium et l'hydrogène, ces produits doivent subir une purification avant d'être commercialisés. La teneur en mercure dans les hydroxydes de sodium et de potassium reste la plus importante comparée aux autres produits.

En 1996, selon les indications d'OSPARCOM, les quantités de mercure retrouvées dans les produits variaient de 0,01 à 0,93 g par tonne de capacité de chlore, soit 612 kg émis. Ces chiffres correspondent à la somme de mercure dans le chlore gazeux, les alcalis et l'hydrogène qui est vendu en vue d'un traitement ultérieur ou pour être utilisé, mais pas celui qui est vendu comme combustible.

3.1.2.1.5 Calcul de l'équilibre massique

Chiffres communiqués

En ce qui concerne les émissions de mercure, les chiffres sont exprimés et communiqués par l'industrie par rapport à la capacité de production de chlore plutôt qu'à la production réelle. Cela est tout à fait propre à la filière mercure du secteur chlore-alcali. Du fait de la nature même du procédé électrolytique, les émissions ne sont pas liées à la production selon un rapport linéaire. La majorité des émissions proviennent du hall des cellules où la quantité absolue dépend nettement plus du matériel, de la conception de l'installation, des contraintes de la maintenance et de la pression et de la température des cellules et du décomposeur. Mais on pourrait avancer que, si l'on arrête la moitié des cellules, ce raisonnement peut s'avérer erroné. L'industrie fait valoir deux raisons principales pour communiquer les émissions de mercure en termes de capacité de production de chlore. La première est économique, la seconde de caractère technique. Pour des raisons économiques, une installation préférera faire marcher toutes ses cellules parce que c'est la façon la plus économique de fonctionner et de minimiser les coûts. Cela est particulièrement vrai dans le cas de pays tels que l'Espagne ou le Royaume-Uni où les tarifs de l'électricité sont susceptibles de varier considérablement pendant l'année voire au cours de la journée. Travailler avec des densités de courant inférieures revient moins cher que d'arrêter les cellules. La seconde raison invoquée est la conception du circuit électrique. Le redresseur est spécifié pour une certaine tension et l'équipement électrique peut ne pas supporter une chute de tension, notamment dans le cas des procédés utilisant une combinaison des techniques du diaphragme et de l'amalgame ou de l'amalgame et de la membrane. Ceci dit, en Europe, les chiffres communiqués s'appliquent à une capacité exploitée à 90 %.

L'industrie signale également que les chiffres de production concernant chaque installation sont des données confidentielles pour des "raisons de concurrence".

Calcul de l'équilibre massique

Lorsqu'on fait le bilan entre les consommations et les productions de mercure, le résultat est souvent positif ou, quelquefois, négatif. En 1998, pour le mercure, la différence par rapport à l'équilibre, par installation, était comprise dans la fourchette -35 à +36 g Hg/tonne de capacité (voir Annexe C). La plus grande partie du mercure est recyclée dans le cadre du procédé mais une certaine quantité s'accumule dans le matériel et un petit peu s'échappe dans l'air, l'eau, les

déchets et les produits. Une méthodologie pour réaliser l'équilibre du mercure dans une installation de chlore-alcali est exposée dans [Euro Chlor Env. Prot.12, 1998]. OSPARCOM a adopté ces directives pour établir les rapports annuels sur les déchets de mercure et les sociétés doivent indiquer dans quelle mesure elles y ont dérogé.

La précision de l'équilibre dépend de la capacité à mesurer le stock de mercure dans les cellules. On peut mesurer ce stock avec une précision de 0,5 % lorsqu'on utilise un radio-indicateur (traceur radioactif). Avec un stock moyen des cellules de 1,8 kg Hg/tonne de capacité de chlore, cela correspond à 9 g Hg/tonne de capacité de chlore.

La différence de mercure par rapport à l'équilibre est également due au fait que le mercure s'accumule à l'intérieur des canalisations, des réservoirs, des pièges, des égouts et dans les boues, jusqu'à ce que l'on atteigne une sorte d'équilibre. Euro Chlor recommande de purger ce type de matériel, si cela est possible, juste avant de faire le bilan. Il a été dit qu'une société avait trouvé 10 tonnes de mercure dans une tour d'eau de refroidissement utilisée pour de l'hydrogène (diamètre 3,6 m). On récupère souvent du mercure lors de la mise à l'arrêt des halls de cellules à mercure.

Étant donné les difficultés rencontrées pour recenser avec précision les émissions de mercure, de manière à éviter les discussions sur la crédibilité du bilan, on pourrait envisager quelques propositions visant notamment à :

- faire procéder périodiquement, par des tiers, à des contrôles rigoureux et précis des émissions,
- optimiser le recyclage du mercure à chaque étape du procédé ; on devrait en particulier pouvoir procéder à un recyclage intensif du mercure dans des déchets solides,
- adopter une méthodologie standard approuvée pour réaliser le bilan du mercure.

3.1.2.2 Émissions provenant du procédé à cellules à diaphragme

Au cours des vingt dernières années, toutes les installations à cellules à diaphragme des pays d'Europe de l'Ouest sont passées des anodes en plomb et graphite avec des diaphragmes en amiante aux anodes métalliques et aux diaphragmes traités, résistant à la corrosion et à la dégradation. Les diaphragmes avaient tendance à être bouchés par des particules de graphite et devaient être changés après quelques semaines. Ces anodes en plomb et graphite et ces diaphragmes en amiante produisaient du plomb, de l'amiante et des hydrocarbures chlorés dans la soude caustique et les déchets provenant du traitement du chlore. La corrosion des anodes et les particules d'amiante résultant de la dégradation des diaphragmes en cours d'utilisation produisaient des sels de plomb et des hydrocarbures chlorés [USAPE,1995]. Aujourd'hui, les Diaphragmes Modifiés sont fabriqués à partir d'un mélange d'amiante chrysotile et de fibres PTFE. Ils présentent en moyenne une proportion d'environ 150 g d'amiante par tonne de capacité de chlore.

La directive 87/217 concernant la prévention et la réduction de la pollution de l'environnement par l'amiante a pour objet de définir des étapes et de compléter les mesures déjà en vigueur pour réduire et prévenir la pollution par l'amiante, et pour protéger la santé humaine et l'environnement. Cette Directive s'applique aux émissions de toutes les installations utilisant plus de 100 kg par an d'amiante brut, ce qui est le cas des installations de production de chlore-alcali employant la technique du diaphragme. Ses dispositions sont entrées en vigueur le 31 décembre 1988 pour toutes les nouvelles installations et à partir du 30 juin 1991 pour les installations existantes. Des valeurs limites ont été fixées pour garantir que la concentration de l'amiante dégagé dans l'air ne dépasse pas le seuil de 0,1 mg/m³ d'air émis. Pour ce qui est de l'environnement aquatique, il existe une exigence générale visant à garantir que, dans la mesure du possible, les émissions d'amiante sont réduites à la source et empêchées. Aucune disposition spécifique n'est stipulée concernant le secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins.

3.1.2.2.1 Émissions dans l'air

Les émissions dans l'air consistent en amiante et en émissions volatiles de chlore provenant des cellules et en gaz de queue du procédé. Les autres émissions provenant de procédés auxiliaires sont décrites dans les paragraphes pertinents.

Amiante

Des émissions dans l'air peuvent se produire pendant la production des diaphragmes et, si l'on exclut les dégagements accidentels potentiels au cours du transport, du déchargement et du stockage, les principales sources potentielles d'émission dans l'air se rencontrent lors de la manipulation et de l'ouverture des sacs et de l'évacuation de l'amiante usagé.

On peut identifier trois sources d'émission d'amiante dans la zone de maintenance du hall des cellules :

- les effluents gazeux du compresseur
- les effluents gazeux du four de séchage
- les effluents gazeux du local de pesage de l'amiante.

L'industrie estime que la concentration de fibres dans la zone de maintenance du hall des cellules est inférieure à 100 000 fibres par m³.

On a calculé que les émissions d'amiante provenant du four de cuisson étaient de l'ordre de 5 g par an, ce qui correspond à une émission de 0,036 mg d'amiante par tonne de capacité de chlore dans une installation d'une capacité de production de 140 000 tonnes de chlore par an [Dutch Report, 1998].

Les fibres d'amiante sèches peuvent poser de graves problèmes de santé si elles ne sont pas correctement utilisées et manipulées dans le procédé à diaphragme. Ces fibres d'amiante sont des cristaux fins et aigus, qui peuvent être sectionnés en cristaux encore plus fins. Du fait de ses propriétés physiques, l'amiante est considéré comme une substance cancérigène. Les fibres sont insolubles dans les liquides de l'organismes et pénètrent facilement dans les membranes des cellules. Elles peuvent entrer dans le corps humain par inhalation ou par ingestion.

3.1.2.2.2 Émissions dans l'eau

Les effluents liquides du procédé à cellules à diaphragme proviennent essentiellement du condensateur pendant l'évaporation de la soude caustique, le séchage du chlore et la purification de la saumure avec le sel récupéré des évaporateurs. Ces effluents sont décrits dans les paragraphes correspondants concernant les procédés auxiliaires.

Lorsqu'un diaphragme à amiante arrive en fin de vie, on enlève l'amiante de la cathode par un nettoyage au jet d'eau haute pression. L'amiante est recueilli avec l'eau de rinçage et peut être éliminé. On peut installer un filtre-pressé pour extraire l'amiante de l'eau de rinçage. Les émissions communiquées indiquent des valeurs inférieures ou égales à 30 mg/l.

3.1.2.2.3 Génération de déchets

Les déchets solides du procédé à diaphragme consistent en déchets résultant de la purification de la saumure et du lavage de certaines parties des cellules, y compris les couvercles des cellules, les tubulures et les diaphragmes.

Amiante ensaché des diaphragmes mis au rebut

Les diaphragmes en amiante des installations modernes de production de chlore-alkali par le procédé à diaphragme ont une durée de vie d'environ une année. Ce délai écoulé, la cellule est mise hors service et l'on retire le vieil amiante du boîtier de la cathode. Les chiffres communiqués vont de 0,09 kg de résidus solides par tonne de capacité de chlore (~ 13,5 tonnes d'amiante par an avec une capacité de chlore de 150 000 tonnes) à 0,2 kg par tonne de capacité de chlore (~ 30 tonnes d'amiante par an avec une capacité de chlore de 150 000 tonnes). La valeur moyenne communiquée par l'industrie est de 0,1 kg par tonne de capacité de chlore.

Les parties de cellule mises au rebut sont soit mises en décharge sur place soit envoyées à l'extérieur pour être éliminées, selon la législation du pays.

3.1.2.3 Émissions provenant du procédé à membrane

Les émissions provenant des installations de chlore-alkali utilisant la technique de la membrane sont, en dehors du chlore, liées à la purification de la saumure rendue nécessaire pour éviter les impuretés indésirables dans la cellule à membrane et aux déchets solides résultant des membranes usagées. Les émissions résultant des procédés auxiliaires sont décrites dans les paragraphes correspondants.

3.1.2.3.1 Émissions dans l'eau

Les effluents liquides du procédé à membrane proviennent de l'évaporation de la soude caustique, du séchage du chlore et de l'eau de lavage de la résine échangeuse d'ions utilisée pour purifier la saumure. Les installations à membrane recourent habituellement à un soutirage à partir du circuit de la saumure pour éviter l'accumulation de polluants. Toutes ces émissions sont décrites dans la Section relative aux procédés auxiliaires

3.1.2.3.2 Génération de déchets

Les déchets sont produits pendant la purification secondaire de la saumure et consistent en matériaux usés tels que les matériaux des couches et du remplissage à base de cellulose. Les boues du filtre à couches résultant de l'adoucissement de la saumure consistent essentiellement en cellulose alpha, polluée par l'hydroxyde de fer et la silice. Les installations de la filière à membrane font état de 600 g/t de boues provenant de l'adoucissement de la saumure. On ne change que très rarement les résines échangeuses d'ion pour la purification secondaire de la saumure. Ces résines sont régénérées une trentaine de fois par an.

Les membranes et les joints usagés des cellules à membrane deviennent des déchets après leur vie utile. Les membranes ont une durée de vie comprise entre 2 et 4 ans. On estime que les déchets provenant des joints et des membranes des cellules représentent quelque 60 g par tonne de chlore produit (données communiquées par une installation à membrane). Dans

[Dutch Report, 1998], on trouve d'autres valeurs : 3,3 g/t pour les joints et les membranes usées respectivement.

3.1.2.4 Émissions provenant des procédés auxiliaires

3.1.2.4.1 Émissions résultant du déchargement et du stockage du sel

Le sel est habituellement stocké dans des zones étanches, quelquefois munies d'un toit, pour l'empêcher d'être soufflé hors du site. Des systèmes de protection sont mis en place pour empêcher la contamination de la saumure, notamment en cas de pluie ou si le lieu de stockage est situé à proximité d'eaux de surface ou souterraines.

3.1.2.4.2 Émissions provenant du circuit de la saumure

Le tableau 3.3, page XX, indique les différents agents chimiques qui sont employés pour purifier la saumure avant l'électrolyse. La consommation de produits chimiques varie d'une installation à l'autre selon les impuretés contenues dans la saumure et selon le type et la sensibilité de l'environnement local dans lequel le produit de la purge est évacué.

Comme cela est expliqué dans le chapitre 2, la purification de la saumure par ajustement du pH, précipitation, floculation et filtration est nécessaire, sur la base d'un circuit principal ou secondaire, pour maintenir les impuretés à un niveau acceptable.

Les cellules à membrane et à mercure peuvent utiliser de la saumure recyclée nécessitant une déchloration. La purification de la saumure est d'une importance capitale plus spécifiquement pour la technique à membrane, pour assurer une longue durée de vie et un rendement élevé des membranes. Il s'ensuit qu'il faut éliminer les impuretés au moyen d'unités à résine échangeuses d'ions, qui à leur tour doivent être régénérées à l'aide de soude caustique et d'un lavage à l'acide. Certaines installations utilisent du sel cristallisé sous vide, qui est la forme de sel la plus pure (mais aussi la plus onéreuse) et de ce fait elles ont une phase de purification de la saumure simplifiée.

Les rejets dépendent de la pureté du sel utilisé en entrée, de la technique employée (amalgame, diaphragme ou membrane), du compromis utilisé pour la purification (emploi d'agents chimiques ou soutirage direct dans le milieu) et du recyclage ou non de la saumure (saumure perdue).

3.1.2.4.2.1 Émissions dans l'air

L'émission volatile de dioxyde de carbone (gaz carbonique) peut se produire avec les trois techniques. Ce dioxyde se dégage des réservoirs d'acidification de la saumure suite à la décomposition des ions carbonate et bicarbonate en eau et en dioxyde de carbone. Les ions carbonate et bicarbonate proviennent des produits chimiques auxiliaires utilisés pendant la phase de purification. Le dioxyde de carbone soit s'échappe de la saumure et se dégage dans l'atmosphère soit est amené jusqu'à l'unité de destruction du chlore, en cas de présence de chlore dans la saumure. On prévoit une concentration de (bi)carbonate plus faible lorsque la saumure épuisée est recyclée et régénérée à l'aide de sels solides (cellules à membrane et à mercure). L'émission de CO₂ résultant de l'acidification de la saumure se chiffre à environ 1,2 kg par tonne de chlore produit.

Si l'on utilise la technique de l'amalgame, du mercure peut s'échapper des unités de régénération de la saumure et de dissolution du sel, en l'absence d'agents oxydants.

3.1.2.4.2.2 Émissions dans l'eau

Le tableau 3.6 récapitule les principaux rejets provenant du circuit de la saumure avec un procédé de recyclage (à l'exception du mercure qui est décrit dans la section 3.1.2.1.2, émissions dans l'eau provenant du procédé à cellules à mercure). Chaque rejet est décrit plus en détail ci-après.

Substance	Émission en kg/tonne de capacité de chlore
Sulfate	(Sel cristallisé sous vide) Dépend rigoureusement de la pureté du (sel gemme) sel utilisé en entrée
Chlorure	
Oxydants libres	Généralement traités avant élimination
Chlorate	
Métaux	dépend de la pureté du sel utilisé en entrée
Hydrocarbures chlorés (mesurés en tant que EOX)	g/t capacité de Cl ₂

Tableau 3.6 : Rejets dans l'eau du circuit de saumure utilisant un procédé de recyclage

- 1) Chiffre plus élevé communiqué par une installation qui détruit l'agent de blanchiment obtenu dans une unité de destruction du chlore et rejette le liquide résiduel. Dans ce cas, la valeur indiquée est de 1,5 kg/tonne de capacité de chlore.
- 2) Les valeurs dépendent de la présence ou non d'un décomposeur de chlorate.
- 3) Chiffre plus élevé communiqué par une installation qui détruit l'agent de blanchiment obtenu dans une unité de destruction du chlore et rejette le liquide résiduel. Dans ce cas, la valeur indiquée est de 1,16 g/tonne de capacité de chlore.

Sulfate

On soutire généralement de la saumure des cellules pour réduire les niveaux de sulfate de sodium et/ou de chlorate de sodium dans les cellules. La source de sulfate dans la saumure est le sel utilisé. Le sulfate a un effet négatif sur le processus d'électrolyse (dommages au revêtement de l'anode) et son niveau est attentivement contrôlé. A cet effet, on procède généralement par soutirage au niveau du circuit de traitement de la saumure pour les procédés à amalgame et à membrane et par purge dans l'évaporateur de la soude caustique des installations à cellules à diaphragme. Il ressort des chiffres communiqués que, quelle que soit la capacité de l'installation, les émissions de sulfate sont comprises entre 0,3 et 0,7 kg par tonne de chlore produit dans le cas du sel cristallisé sous vide (soit environ 34 tonnes par an pour une production de 100 kt) et environ 15 kg par tonne de chlore produit si l'on utilise du sel gemme. Cette émission peut soulever des problèmes selon le lieu des rejets.

Chlorure

Pendant la purification de la saumure, on en purge environ 3 à 4 % pour éviter l'accumulation de composants indésirables. Cette purge peut présenter une concentration élevée de chlorure. Généralement, après avoir subi un traitement pour extraire les oxydants libres, elle est rejetée dans l'eau environnante. Les émissions indiquées sont de l'ordre de 4 à 20 kg/tonne de chlore produit. Cet écart peut s'expliquer par le compromis choisi pour la purification afin d'éliminer le chlore et par la qualité du sel. Ce rejet peut avoir quelques incidences dans le récipient dans lequel il est envoyé.

Dans les procédés utilisant de la saumure perdue, 50 à 70 % de la saumure sont purgés et les rejets sont d'environ 2 000 kg/tonne de chlore produit.

Oxydants libres

Les oxydants libres incluent des composants halogénés à forte réactivité : Cl_2 , Br_2 , OCl- , OBr- et NHxBr_y . Ces oxydants libres sont toxiques pour la faune et la flore aquatiques et on les trouve dans les courants d'eau qui ont été en contact direct avec le chlore et le brome. La purge provenant de la purification de la saumure est normalement traitée avant d'être rejetée dans l'environnement. On observe en général une concentration de 10 mg/l. Le rejet d'oxydants libres est plus important pour les installations qui détruisent l'agent de blanchiment dans l'unité de destruction du chlore et rejettent le liquide restant, qui peut contenir d'importantes quantités d'oxydants libres [Dutch report, 1998].

Chlorate et bromate

Les principales sources de chlorate et de bromate sont la purge provenant de la purification de la saumure et quelquefois aussi les effluents liquides qui ont été traités pour décomposer les oxydants libres en chlorate et en bromate, moins réactifs. Le chlorate (ClO_3) et (dans une moindre mesure) le bromate (BrO_3) apparaissent en tant que sous-produits pendant l'électrolyse. Le chlore peut réagir avec des anions hydroxyles (OH-) pour produire du chlorate alors que le brome peut réagir avec ces anions hydroxyles (OH-) pour produire du bromate. Ces deux corps sont des composés indésirables dans le procédé car leur présence réduit la solubilité du sel en entrée. Des mesures sont habituellement prises pour maintenir le chlorate à un niveau faible (généralement inférieur à 10 g/l dans la saumure en entrée). Pour maintenir ce niveau, il faut travailler dans des conditions acides (pH de 2 environ) au niveau de l'anolyte. Si l'on n'a pas choisi cette option pour le procédé (pH supérieur), il faudra peut-être prévoir un

décomposeur de chlorate afin d'éliminer le chlorate avant la purge. La concentration indiquée est comprise entre 5 et 10 g/l en l'absence d'un décomposeur de chlorate et elle est d'environ 1 à 2 g/l après décomposition [Bayer Uerdingen, 1998]. Les émissions spécifiques sont comprises entre 0,14 et 1 kg par tonne de chlore produit. Le chlorate est moins réactif que le chlore et présente une moindre toxicité pour la flore et la faune aquatiques. Le bromate, au contraire, est un composé réactif. Toutefois, il n'est présent qu'en faible quantité, puisque le brome n'est présent qu'en tant que polluant du sel. Les rejets de bromate sont typiquement 10 à 100 fois plus faibles que les chiffres indiqués pour le chlorate.

En ce qui concerne le chlorate et le bromate, il faut accorder une attention particulière aux installations qui n'utilisent pas le décolorant produit à partir du chlore qui contient des gaz de combustion et détruisent cet agent de blanchiment en le chauffant à 70°C et en l'acidifiant jusqu'à un pH de 6 ou 7. Dans ce cas, les oxydants libres sont décomposés en chlorate, qui est moins réactif. On indique un chiffre de 4 kg de chlorate par tonne de chlore produit pour une installation recourant à la destruction thermique du décolorant, alors que la concentration de bromate était de 0,22 à 550 g par tonne de chlore produit [Dutch report, 1998].

Métaux

La saumure contient une certaine quantité de métaux dissous : nickel, zinc, fer, cuivre, selon le sel utilisé. Dans certains cas, l'ajout d'un agent anti-gâteau (ferrocyanures) au sel solide pour son transport, son chargement et son déchargement constitue une source supplémentaire de fer. Une partie de ce fer est éliminée par le soutirage lors du traitement de la saumure, bien que la majeure partie soit précipitée sous forme d'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et éliminée pendant le filtrage de la saumure. Les valeurs communiquées concernant les rejets de fer sont d'environ 100 ppb pour les installations de la filière amalgame utilisant du sel cristallisé sous vide. Pour les usines de la filière membrane, il sera peut-être nécessaire de prévoir une unité de décomposition pour empêcher les complexes de fer. Après la décomposition, les rejets de fer sont d'environ 30 à 40 ppb.

Une installation à mercure, qui mesure les émissions de certains métaux, indique une valeur de 0,6 mg/tonne pour le zinc, ce qui est proche ou au-dessous du seuil de détection. Il convient d'éviter les métaux dans les cellules à mercure car même de simples traces peuvent provoquer l'émission de quantités dangereuses d'hydrogène.

La seconde étape de purification de la saumure, nécessaire dans la filière à membrane, requiert l'utilisation d'adoucisseurs de saumure à résine échangeuse d'ions. Au cours de la régénération, de petites quantités de métaux sont rejetées avec effluents liquides. Une installation à membrane fait état d'émissions provenant de la régénération de l'adoucisseur de la saumure. Les valeurs les plus élevées concernent le nickel (150 mg/tonne de capacité de chlore), correspondant à un rejet de 40 kg/an), le cuivre et le zinc (55 mg/tonne de capacité de chlore pour chaque métal), correspondant à un rejet de 15 kg/an) et le chrome (37 mg/t, 10 kg/an) [Dutch report, 1998].

Hydrocarbures chlorés

Les hydrocarbures chlorés ($\text{C}_x\text{Cl}_y\text{H}_z$) sont produits lors d'une réaction entre des polluants organiques dans l'électrolyseur et des oxydants libres. Le chlore attaque une ou plusieurs des liaisons C-H et il se forme une liaison C-Cl. Parmi les hydrocarbures chlorés que l'on peut trouver dans les effluents des installations de chlore-alcali, on peut citer comme exemples le chloroforme (CCl_3H), le dichlorométhane (CCl_2H_2), le tétrachlorure de carbone (CCl_4), le tétrachloroéthylène (C_2Cl_4) mais on peut également trouver d'autres composés chlorés et aussi bromés [Dutch report, 1998].

Les émissions d'hydrocarbures chlorés provenant des installations de chlore-alkali ont très nettement baissé après que l'on soit passé des anodes en graphite aux anodes métalliques. Les rejets d'hydrocarbures chlorés sont généralement faibles mais peuvent atteindre des niveaux plus élevés dans le cas des installations qui détruisent le décolorant produit dans l'unité de destruction du chlore et rejettent le liquide résiduel. Les chiffres des rejets dans l'eau de la somme de ces composés (mesurés en tant que EOX - halogènes organiques extractibles) se situent dans la fourchette 0,03 à 1,16 g/tonne de capacité de chlore, le chiffre le plus élevé concernant une installation avec destruction de l'agent de blanchiment [Dutch report, 1998].

3.1.2.4.2.3 Génération de déchets

Boues de filtration de la saumure

La quantité de boues résultant de la filtration de la saumure dépend principalement du sel utilisé. Les sels précipités servant à la purification de saumure sont éliminés de cette dernière dans une unité de filtration ou un épurateur. Les boues sont habituellement enlevées de façon discontinue par rinçage avec une solution faible d'acide chlorhydrique. L'acide entraîne la dissolution du précipité et la solution relativement sans danger peut être rejetée avec l'effluent liquide. Le gâteau solide qui reste se compose essentiellement de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium, dans certains cas de sulfate de baryum et, s'il s'agit de la filière amalgame, de mercure.

Pour les installations utilisant du sel cristallisé sous vide, les chiffres communiqués pour les boues provenant de la purification de la saumure sont compris entre 120 et 775 g par tonne de chlore produit (c'est-à-dire 12 à 77 tonnes de boues par an pour une production annuelle de 100 000 tonnes de chlore).

Pour les installations utilisant du sel gemme, elles produisent en moyenne 30 kg de boues par tonne de chlore produit (c'est-à-dire 300 tonnes de boues par an pour une production annuelle de 100 000 tonnes de chlore).

Dans le procédé au mercure, ces boues contiennent du mercure (voir sections 3.1.2.1.3 et 4.2.1.4). En ce qui concerne le procédé à membrane, cette technique requiert une purification plus rigoureuse de la saumure et, par conséquent, le rejet de boues provenant des filtres est plus important.

3.1.2.4.3 Émissions provenant de la production, du refroidissement, du séchage, de la liquéfaction et du stockage du chlore gazeux

Les émissions dans l'air se composent d'émissions volatiles de dioxyde de carbone et de chlore provenant du procédé, de l'unité de destruction du chlore et des opérations de manutention/stockage du chlore. Le procédé de purification et de liquéfaction du gaz chloré impur implique l'utilisation de tétrachlorure de carbone dans un petit nombre d'installations en Europe, qui est récupéré dans une large mesure ou incinéré.

L'eau condensée qui apparaît après le refroidissement est habituellement recyclée comme apport pour la saumure bien que certaines installations combinent cet effluent avec d'autres effluents liquides avant de procéder au traitement. La vapeur d'eau résiduelle est éliminée en lavant le gaz chloré avec de l'acide sulfurique concentré. Les déchets d'acide sulfurique usé sont soit renvoyés au vendeur, soit recyclés soit rejetés.

3.1.2.4.3.1 Émissions dans l'air

Dioxyde de carbone

De faibles quantités de dioxyde de carbone sont émises par le compartiment de l'anode et elles sont recueillies et traitées avec le chlore. Pendant la liquéfaction du chlore, le dioxyde de carbone (et N₂, O₂, H₂) reste en phase gazeuse et est finalement soutiré du système, en même temps qu'une faible quantité de chlore. Cet effluent est généralement traité dans l'unité de destruction du chlore. Le dioxyde de carbone qui n'est pas absorbé par l'unité de destruction du chlore est envoyé dans l'atmosphère.

Chlore

Étant donné que le chlore est un gaz toxique, il est extrêmement important de prendre des précautions pour éviter les émissions de chlore lors de sa production et aussi de sa manutention et de son stockage. C'est pourquoi les émissions de chlore dans l'atmosphère sont généralement faibles et les sources d'émissions potentiellement importantes sont habituellement liées à l'unité de destruction du chlore.

Émissions provenant des gaz non condensables, résidus de la liquéfaction

Le chlore est liquéfié par différentes étapes de refroidissement et de compression. Les gaz (H₂, O₂, N₂, CO₂) dans le courant du procédé ont tendance à se concentrer pendant la phase gazeuse. Il s'ensuit que l'unité de liquéfaction du gaz chloré possède une sortie pour les gaz non condensables. La teneur en chlore de ces gaz non condensables varie de 1 à 8 % du gaz chloré brut produit. Ces gaz sont dirigés vers un circuit capable de traiter le chlore, tel qu'une unité d'absorption/destruction du chlore ou vers la fabrication de HCl, FeCl₃ ou de dichlorure d'éthylène, en évitant ainsi les émissions dans l'atmosphère.

Émissions pendant le refroidissement du chlore gazeux

Pendant la condensation de l'eau dans le gaz chloré brut, le condensat est saturé par du chlore gazeux. Ce produit de la condensation passe habituellement dans une tour garnie dans laquelle le chlore est extrait du liquide à l'aide de vapeur et/ou d'air. Pour améliorer le rendement du stripper, on ajoute souvent de l'acide chlorhydrique. La vapeur contenant le chlore est ensuite renvoyée dans le collecteur de chlore brut ou dirigée vers l'unité de destruction du chlore. En règle générale, on évite les émissions dans l'atmosphère.

Émissions provenant de l'unité de destruction du chlore

La plupart des installations de chlore-alcali possèdent une unité de destruction pour détruire le chlore présent dans les effluents gazeux. Les types les plus courants de destruction du chlore sont l'unité de production de décolorant et l'unité de production d'acide chlorhydrique. Les émissions spécifiques se situent dans la fourchette 0,5 à 2 g de Cl₂ par tonne de capacité de production de chlore [Dutch report, 1998].

Pendant un fonctionnement normal de l'installation, le décolorant produit peut être vendu. Si l'unité de production de décolorant doit traiter une quantité importante de chlore pendant un court laps de temps (en cas de rejet de chlore dû à un dysfonctionnement du matériel), le décolorant produit ne satisfait habituellement pas aux spécifications du produit. Dans ce cas,

l'agent de blanchiment "hors spécification" est soit détruit sur le site et éliminé avec les effluents liquides soit extrait et traité ailleurs.

Émissions provenant du stockage et du chargement

Les émissions résultant du stockage et de la manutention du chlore sont dues à l'air de ventilation pendant le chargement et le déchargement des citernes, réservoirs, conteneurs et pendant la ventilation d'urgence. Dans des conditions normales, les émissions sont de l'ordre de 5 ppm. De façon générale, les gaz de ventilation contenant du chlore sont recueillis et envoyés vers l'unité de destruction du chlore.

Tétrachlorure de carbone

En cas d'émission, le tétrachlorure de carbone est en mesure de détruire l'ozone de la stratosphère et constitue ainsi une menace pour l'environnement dans son ensemble. Le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone (Ozone Depletion Potential - ODP) est 1.1. Ce potentiel est calculé en comparant le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone de la substance et celui du CFC-11 (CFCI₃). En principe, l'utilisation et la production de tétrachlorure de carbone sont interdites dans les pays membres de l'UE depuis le 31 décembre 1994. Cela dit, des exceptions annuelles sont possibles, dans des conditions très strictes, pour des applications dites "essentielles".

Pays	Nombre d'installations de chlore-alcali utilisant du CCl ₄	Application : destruction du NCl ₃	Application : liquéfaction du chlore
France *	4	3	2
Pays Bas **	2	2	2
Portugal	1	1	
USA	9	7	2

* Une installation utilise du CCl₄ à la fois pour la destruction du NCl₃ et pour des opérations de liquéfaction.

** Deux installations utilisent du CCl₄ à la fois pour la destruction du NCl₃ et pour des opérations de liquéfaction.

Tableau 3.7 : Application du tétrachlorure de sodium dans l'industrie du chlore-alcali en Europe de l'Ouest [CE, 1998], [Euro Chlor]

Le Protocole de Montréal autorise l'emploi du tétrachlorure de sodium comme agent de traitement pour la liquéfaction et la purification du gaz chloré. Le CCl₄ n'est autorisé dans les installations nouvelles que s'il est "essentiel". Autrement il est interdit. Pour les installations existantes, des valeurs limites seront fixées pour les agents de traitement.

Il convient de noter que, dans l'UE, il n'y a que 7 installations de chlore-alcali qui utilisent du tétrachlorure de sodium pour la liquéfaction et la purification du gaz chloré (voir tableau 3.7). Les 86 autres installations européennes de chlore-alcali utilisent une autre procédure pour la liquéfaction et la purification du chlore, qui leur permet de fonctionner sans utiliser de tétrachlorure de sodium (voir section 4.1.6).

Le tétrachlorure de carbone utilisé pour la purification (absorption des gaz de queue, en particulier le NCl₄) circule en circuit fermé. Ainsi, en principe, il n'y a pas d'émission de CCl₄ provenant du processus. Toutefois, on observe de faibles quantités émises à cause de fuites. L'étanchéité aux gaz du circuit revêt une importance capitale pour obtenir de faibles valeurs d'émission [Dutch report, 1998]. Les chiffres relatifs aux émissions communiqués par certaines sociétés vont de moins de 0,5 g CCl₄/tonne de capacité de Cl₂ jusqu'à un maximum de 4 g maximum par tonne. Certaines sociétés en Europe font état d'émissions de l'ordre de 6 tonnes par an.

3.1.2.4.3.2 Émissions dans l'eau

Sulfates

Les brouillards d'acide sulfurique provenant des tours de séchage sont capturés sur des filtres du type bougie et peuvent être évacués sous forme de sulfates lors du lavage des filtres au cours des opérations de maintenance.

3.1.2.4.3.3 Génération de déchets

Acide sulfurique éteint provenant du séchage du chlore

On utilise de l'acide sulfurique fortement concentré (92 à 98 %) pour le séchage du chlore. La consommation peut atteindre 20 kg d'acide sulfurique par tonne de chlore produit. L'acide usé est habituellement considéré comme un déchet ou comme un produit nécessitant un retraitement. Souvent, l'acide sulfurique usé est renvoyé au fournisseur pour être régénéré. On peut aussi l'utiliser pour contrôler le pH dans le procédé et les effluents liquides ou pour détruire l'hypochlorite excédentaire, ou le vendre à un utilisateur qui peut accepter cette qualité d'acide.

Lorsqu'on peut le reconcentrer en circuit fermé, la consommation est très faible, proche de 0,1 kg d'acide sulfurique par tonne de chlore produit. La consommation d'acide peut également

être réduite en optimisant la durée du contact entre le chlore et l'acide, en maintenant la concentration de l'acide frais aussi élevée et celle de l'acide usé aussi faible que possible.

Tétrachlorure de carbone

Lorsqu'on utilise du tétrachlorure de carbone pour absorber le NCl_3 du chlore liquide, il doit être remplacé périodiquement en raison de l'accumulation de polluants (brome, FeCl_3 , hydrocarbures chlorés par exemple). Le tétrachlorure de carbone recueilli est soit incinéré soit envoyé vers une décharge pour déchets spéciaux. Mais il doit être détruit selon des procédés de destruction approuvés, comme cela est indiqué dans l'Annexe VI du rapport de la quatrième réunion des parties au Protocole de Montréal. Une installation d'une capacité de 300 000 tonnes de chlore par an utilise du tétrachlorure de carbone pour la destruction du NCl_3 et consomme approximativement 12 tonnes de CCl_4 par an, ce qui correspond à 40 g de CCl_4 /tonne de capacité de chlore (ce chiffre inclut les émissions volatiles du circuit du CCl_4 qui s'élèvent à 0 à 4 g CCl_4 /tonne de capacité de chlore [Dutch report, 1998]).

3.1.2.4.4 Émissions du traitement de l'hydroxyde de sodium et de potassium

La solution de soude caustique obtenue avec le procédé des cellules à diaphragme a une concentration de 10 à 12 % de NaOH avec 15 à 17 % de NaCl lorsqu'elle sort de la cellule électrolytique et la concentration de la soude caustique des cellules à membrane est de 30 à 33 % avec peu de NaCl . De façon générale, la soude doit être portée à une concentration d'au moins 50 % et débarrassée de ses impuretés.

Dans le procédé des cellules à diaphragme, il faut faire évaporer environ 5 tonnes d'eau par tonne de solution de soude caustique à 50 % produite [USEPA, 1995]. Si l'on n'élimine pas le sulfate de sodium pendant le processus de purification de la saumure, le sel récupéré des évaporateurs est souvent recristallisé pour éviter la formation de sulfate dans la saumure. Dans ce cas, l'effluent liquide contiendra aussi des sulfates de sodium. On peut également noter la présence d'importants taux de cuivre dans l'effluent liquide en raison de la corrosion des tuyaux et autres matériels, ainsi que du fer et du nickel qui peuvent se dissoudre, dans une certaine mesure, des équipements en acier inox. En plus, la présence de nickel peut être liée à l'utilisation de cathodes activées dans les cellules électrolytiques. Ces métaux sont retirés de la soude caustique par filtration et/ou réduction électrochimique. La régénération des filtres ou des cathodes de réduction produit un effluent liquide acide qui peut contenir du fer et du nickel dans des proportions auxquelles il faut faire attention.

L'effluent liquide des évaporateurs de la soude dans la filière membrane contient de la soude caustique en solution et pratiquement pas de sel ou de sulfates de sodium. Il est habituellement recyclé.

Dans le procédé au mercure, la soude caustique qui sort du décomposeur est directement concentrée à 50 %. Le mercure (variant de 2,5 à 25 mg/l) peut être rejeté à partir des événements des réservoirs de pompage ou des événements des filtres pour la soude caustique, selon le type de décomposeur et la température. Normalement, la soude caustique est filtrée avec du charbon actif pour enlever le mercure avant d'être manipulée. Le charbon du lit de filtration contient environ 150 à 500 g de mercure/kg de carbone.

Dans les installations de chlore-alkali à cellules à mercure, la boue des filtres est épaissie et, dans certains cas, amenée jusqu'à une cornue de récupération du mercure puis évacuée. Si l'on ne dispose pas de cornues à mercure, la boue doit être évacuée sans en avoir récupéré le mercure. Dans les installations à cellules à membrane et à diaphragme, les filtres peuvent être rincés avec une solution acide faible, provoquant la dissolution de l'hydroxyde de fer et des

métaux. L'effluent est généralement rejeté, car presque toutes les installations de chlore-alcali possèdent une unité de traitement physico-chimique des eaux usées qui permet de retirer partiellement les oxydants libres et les solides en suspension. Pour une installation utilisant le procédé à cellules à amalgame (capacité de production de 115 000 tonnes de chlore), on a fait état d'une production annuelle de 3 tonnes de boues résultant de la filtration de la soude, sur un total de 38 tonnes de boues (les autres sources de boues étant le traitement de la saumure et le traitement des eaux usées).

3.1.2.4.5 Traitement de l'hydrogène

L'hydrogène produit dans tous les procédés électrolytiques contient de faibles quantités de vapeur d'eau, d'hydroxyde de sodium et de sel, que l'on enlève par refroidissement et recyclage ou par traitement avec d'autres effluents liquides. Ceci dit, dans les cellules à amalgame, l'hydrogène qui sort du décomposeur est pratiquement saturé de mercure, qui doit être extrait avant la compression. Certains équipements poursuivent cette extraction du mercure de l'hydrogène en utilisant du carbone sulfuré que l'on peut traiter pour en récupérer le mercure ou évacuer dans une décharge agréée.

3.2 Pollution historique des sites d'installations de production de chlore-alcali

Un grand nombre de sites anciens où sont implantées des installations de chlore-alcali sont pollués par des composés PCDD/PCDF (installations à cellules à diaphragme et à mercure) et du mercure (installations à cellules à mercure). La contamination du sol est due aux retombées de mercure et à l'évacuation traditionnelle des boues de graphite, à l'utilisation des anodes en graphite et à d'autres déchets sur les sites et autour des sites des installations.

Pour la production du chlore, on utilisait presque exclusivement des anodes en graphite avant qu'elles ne soient remplacées par des anodes en métal au cours des années 1970. L'anode en graphite se composait de divers types de coke particulière mélangé avec un liant de poix. De l'oxygène était libéré aux anodes avec le chlore et cet oxygène attaquait le graphite en donnant du monoxyde et du dioxyde de carbone. Du fait de cette usure de l'électrode, la consommation de graphite était d'environ 2 kg par tonne de chlore produit à partir de chlorure de sodium et de 3 à 4 kg par tonne de chlore à partir de chlorure de potassium. Le résidu de graphite était pollué par des composés PCDD/PCDF, provenant essentiellement de la réaction entre le chlore et le liant de poix contenant des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [Müllmagazin, 1991], [Ullmann's, 1996].

La structure "dioxine" (mélange de composés PCDD/PCDF) est spécifique de l'industrie du chlore-alcali, par comparaison aux autres sources de "dioxine". Sur les sites contaminés par les PCDD/PCDF, des taux élevés de mercure dans le sol ne correspondent pas nécessairement à des taux élevés de PCDD/PCDF, et vice versa. Cela signifie que le taux de mercure n'est pas un indicateur du taux de PCDD/PCDF [Stenhammar].

Des cas de contamination de terres ou de sédiments par le mercure dans la mer ou des lacs ont été mentionnés pour certains sites en Suède. Dans un cas, il a été décidé de construire une barrière et de draguer les sédiments au fond du port et de les déposer derrière la barrière. Ces sédiments représentent un volume de 500 000 m³ et la quantité de mercure est de 4 000 kg. La teneur en mercure varie entre 1 et 110 mg/kg de substance sèche, avec une moyenne de 24 mg/kg.

Le site Akzo Nobel à Bohus, en Suède, a reçu l'autorisation de l'autorité compétente pour construire une installation de traitement d'une capacité de 15 000 tonnes/an de sol contaminé par du mercure et des composés PCDD et PCDF. La construction de cette installation de traitement coûtera environ 6 millions d'euros (50 millions SEK, au taux du change 1998) (hors coût du traitement).

La Suède teste actuellement une technique mise au point au Canada pour la pollution par le mercure. Elle a été utilisée pour décontaminer un site de chlore-alcali très pollué au Canada. Il s'agit de la technique appelée Séparateur KMS qui sépare le mercure métallique du sol contaminé [Stenhammar].

3.3 Aspects relatifs à la sécurité des installations de chlore-alcali

Les aspects relatifs à la sécurité font partie des principales préoccupations du secteur chlore-alcali. La production, le chargement, le stockage et le transport du chlore sont soumis à des dispositions visant à minimiser les risques d'incidents susceptibles de constituer un danger pour les exploitants, la population ou l'installation. La politique générale pour la prévention des accidents industriels et l'action à mettre en œuvre est généralement basée sur le principe de la prévention (par exemple l'Annexe IV à la Directive PRIP), c'est-à-dire que l'installation est construite et exploitée de manière à prévenir tout développement incontrôlé et à réduire les conséquences des accidents.

Les États membres de l'Union Européenne ont adopté, en 1982, une directive, la Directive SEVESO (82/501/CEE) en tant qu'instrument pour prévenir les accidents majeurs liés aux installations de production et de stockage de substances dangereuses. Les principes énoncés dans cette directive fixent :

- les obligations générales imposées aux industries qui utilisent des substances dangereuses de prendre toutes les mesures préventives nécessaires pour réduire les risques et d'informer les populations proches des risques en question ;
- les obligations imposées aux autorités de contrôler les activités et de préparer des plans d'urgence appropriés en cas d'accidents majeurs.

Depuis cette date, les progrès des connaissances et de l'expérience ont élargi le champ d'action. La directive "SEVESO II" (96/82/CE) constitue une révision fondamentale de la Directive de 1982. Les États membres doivent, d'ici 1999, s'être conformés à la présente directive par la mise en œuvre des dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires. Le champ d'application de la Directive couvre le stockage et les procédés utilisant du chlore à partir d'une quantité seuil de 10 tonnes, ainsi que l'hydrogène à partir de 5 tonnes, mais ne couvre pas les solutions alcalines.

Parmi les nouvelles dispositions, il en est une qui fait obligation aux exploitants de certains établissements détenant des quantités importantes de substances dangereuses de présenter un rapport de sécurité qui soit accessible au public et contienne les éléments d'information énumérés à l'Annexe II de la Directive. Ce rapport de sécurité apparaît comme l'un des instruments les plus importants servant à améliorer la sécurité. Il doit comprendre une description détaillée de l'installation, en présentant les principales activités et productions des parties de l'établissement qui sont importantes du point de vue de la sécurité (non seulement le chlore, mais aussi, par exemple, les liquides inflammables et l'ammoniaque, le cas échéant), les sources de risques d'accidents majeurs et les conditions dans lesquelles cet accident majeur pourrait intervenir, accompagnée d'une description des mesures préventives proposées. Il existe de nombreuses méthodologies telles que HAZOP (Hazard and Operability Study - Étude des risques et de la capacité à fonctionner) HAZAN (Hazard analysis numerical methods - méthodes numériques d'analyse des risques), QRA (Quantified Risk Assessment - évaluation

quantifiée des risques), arborescences des défaillances génériques etc. que l'on peut utiliser à cette fin. Le rapport de sécurité doit également mentionner les mesures à prendre, en cas d'accident majeur, pour : donner l'alerte, protéger les personnes touchées et intervenir pour en limiter les conséquences. Dans ce contexte, la Directive spécifie des quantités supérieures : 25 tonnes pour le chlore, 50 tonnes pour l'hydrogène.

Sur la base de l'expérience tirée des accidents, à savoir que la contribution au risque provenant des défaillances de l'homme est tout aussi importante, qu'il s'agisse de simples erreurs humaines ou de dysfonctionnements plus complexes au niveau des procédures ou de l'organisation, la Directive demande également aux exploitants de satisfaire à certains principes fondamentaux pour les systèmes de gestion. Cette politique de prévention des accidents majeurs inclut :

- l'identification des besoins du personnel en matière de formation et l'organisation de cette formation,
- des procédures de gestion pour les situations critiques telles que démarrages, arrêts, perturbations ou urgences,
- l'évaluation de l'efficacité et de l'adéquation du système de gestion de la sécurité par le biais d'un contrôle interne et d'une révision.

A côté de la mise en œuvre des mesures de sécurité par les exploitants, la Directive comporte des dispositions concernant la maîtrise de l'urbanisation dans le cas de l'implantation de nouveaux établissements ou lorsque de nouveaux aménagements sont réalisés autour d'établissements existants. Les États membres ont déjà pris de nombreuses initiatives. Dans certains pays, la politique d'affectation ou d'utilisation des sols est basée sur une étude au cas par cas, qui tient compte des scénarios d'accidents majeurs possibles tels qu'ils sont décrits dans le rapport de sécurité, lorsqu'il s'agit d'autoriser ou non de nouvelles constructions autour d'une installation dangereuse. Dans d'autres pays, cette politique de l'urbanisation repose sur des critères de sécurité externe fixes qui, dans certains pays comme les Pays-Bas, exigent l'accord du Parlement. Des zones de sécurité sont déterminées dans lesquelles sont autorisés différents types de constructions, compte tenu de la densité de la population, pour maintenir une distance suffisante entre ces zones et les établissements dangereux.

Une autre mesure de sécurité consiste à élaborer des plans d'urgence interne et externe et à mettre en place des systèmes garantissant que ces plans sont testés et révisés. Les indications et informations devant être contenues dans les plans d'urgence sont précisées dans l'article 11 de la Directive "SEVESO II". Le principal objectif est de maîtriser et contrôler les incidents de manière à en réduire les conséquences et limiter les dommages pour l'homme, l'environnement et les biens.

La mise en œuvre des mesures de sécurité fait partie intégrante des meilleures techniques disponibles pour les installations de production de chlore-alcali. Le Chapitre 4 du présent document donne des exemples de mesures de sécurité préventives et correctives concernant le fonctionnement de l'installation et le stockage et le chargement des produits. Le transport du chlore, qui nécessite aussi certaines précautions, n'y figure pas.

4 TECHNIQUES A PRENDRE EN CONSIDERATION POUR DETERMINER LES MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES

Le présent chapitre indique les techniques appropriées disponibles pour prévenir et/ou réduire les émissions, les déchets et la consommation d'énergie, pour les installations tant nouvelles qu'existantes. La liste de ces techniques, basée sur les renseignements fournis par les membres du groupe de travail technique, ne doit pas être considérée comme exhaustive. Elle pourra recevoir des additions lors de la révision du présent document. Les progrès techniques intégrés dans le processus, les techniques "fin de tuyauteries" et les modifications des processus de production sont présentés comme des techniques à prendre en considération pour atteindre une prévention et une réduction intégrées de la réduction.

On y décrit les mesures de sécurité, puisque la sécurité est une question absolument prioritaire pour les installations de chlore-alcali en raison des risques potentiellement graves liés à la synthèse, au stockage et à l'utilisation du chlore, de l'hydroxyde de sodium/potassium et de l'hydrogène.

On reprend la même structure pour présenter les différentes techniques que l'on propose de prendre en considération pour déterminer les MTD ; une description de la technique mise en œuvre avec des renseignements sur son fonctionnement et la possibilité de la mettre en œuvre dans des installations nouvelles ou existantes, les niveaux d'émission/principaux résultats obtenus, les effets réciproques (interactions) entre les milieux, les installations de référence, le coût de la mise en œuvre et les références. Dans la mesure du possible, on a mentionné les facteurs d'incitation à la mise en œuvre de la technique (réglementation en matière d'environnement, aspects économiques, subventions).

Certaines des techniques énumérées s'appliquent aux trois filières de cellules. D'autres sont spécifiques à une technique donnée.

4.1 Pour toutes les installations à cellules

4.1.1 Mesures de sécurité

Description

Dans les études d'évaluation des risques et des dangers, on examine en détail la conception des installations et l'équipement pour la production du chlore-alcali ainsi que les programmes d'exploitation et de maintenance dans le but de réduire au maximum, à la source, les risques pour les personnes et l'environnement. La substance la plus importante à prendre en compte est le chlore. La priorité doit être accordée aux mesures préventives bien que les mesures palliatives et les mesures d'urgence revêtent également de l'importance. Les principes de la conception de l'installation, les programmes de maintenance et d'inspection, les procédures et l'instrumentation (systèmes de contrôle) régissant l'exploitation de l'unité sont abordés, ainsi que le matériel. On donne un aperçu récapitulatif des mesures qui peuvent être appliquées pour réduire les risques liés à l'exploitation d'une installation de production de chlore-alcali, y compris le stockage et le chargement des produits. Les mesures présentées donnent une indication des mesures possibles qui peuvent être prises. C'est la situation géographique qui déterminera en fin de compte le train de mesures à prendre.

Mesures générales

Les mesures générales concernant la sécurité sont essentiellement liées à des systèmes de sécurité fiables et efficaces basés sur :

la formation du personnel, et notamment :

- des connaissances de base des propriétés du chlore
- une expérience pratique adéquate
- les procédures d'urgence
- des stages de recyclage fréquents
- les mesures propres à garantir que le personnel des entrepreneurs sur le site connaît les réglementations et les procédures en matière de sécurité applicables au site.

l'identification et l'évaluation des risques majeurs

- une information écrite à l'intention du personnel concernant les mesures de sécurité applicables dans des conditions de fonctionnement normales et anormales.

les consignes propres à assurer un fonctionnement sans risque, et notamment :

- une surveillance permanente des équipements, sous la responsabilité d'une personne désignée spécialement formée aux risques liés au chlore
- le respect des paramètres de sécurité définis dans le rapport de sécurité, y compris les inspections et contrôles périodiques des matériels spécifiés conformément aux risques pour la sécurité
- des programmes de maintenance pour les installations : par exemple stockage, maintenance des tuyauteries, pompes, compresseurs, surveillance des concentrations d'humidité, impuretés dans le chlore liquide.

les plans d'urgences et l'enregistrement des accidents et "quasi-accidents"

- élaboration, contrôle et révisions des plans d'urgence.

Les systèmes de gestion de la sécurité devraient être complétés par des mesures techniques appropriées, telles que :

- des systèmes sophistiqués de prévention et de protection, en particulier dans la zone de chargement
- un renforcement de la détection et de l'isolation des fuites
- une bonne protection des employés et des personnes travaillant temporairement sur le site avec un équipement adéquat et bien entretenu.

Dans l'installation de chlore-alcali

Dans l'installation de production de chlore-alcali, les mesures de sécurité concernent plus particulièrement la prévention des écoulements de chlore liquide, par des moyens tels que :

- des systèmes de protection contre le débordement
- le choix de matériaux de construction adaptés et un contrôle régulier des récipients
- la mise en place de cloisons autour des récipients contenant des matériaux dangereux.

ainsi que :

- la prévention des impuretés de manière à éviter les mélanges explosifs. Mesure et contrôle de la concentration d'hydrogène dans le chlore gazeux provenant de la salle des cellules et après chaque étape de liquéfaction, et mesurage et prévention de l'éventuelle accumulation de NCl_3 .

- la prévention des pannes de courant électrique. Générateurs de secours pour fournir de l'énergie aux équipements vitaux en cas de panne du réseau, ainsi que la prévention de la défaillance de l'alimentation en air des instruments.
- prévention des rejets de chlore, en recueillant les rejets qui se produisent au cours de l'opération de maintenance dans l'unité d'absorption, par des mesures d'alarme efficaces en cas de dysfonctionnement ou d'irrégularités dans le processus.

De façon plus générale, une bonne conception de l'installation et la mise en place d'un système d'arrêt instantané de certains compartiments permettent d'empêcher les "effets domino". Des boutons d'arrêt d'urgence manuels à la portée de l'ensemble du personnel travaillant sur le site en cas de détection d'une fuite de chlore doivent être disposés sur toute l'installation.

Dans la zone de chargement

Quel que soit le système de chargement (ou de déchargement) du chlore liquide, le maillon le plus faible est la liaison entre l'installation fixe et le réservoir mobile. L'utilisation de vannes pneumatiques à arrêt automatique en cas de défaillance au niveau de ce maillon, à ses deux extrémités, est capitale pour limiter la fuite.

Seule une étude d'évaluation des risques, propre à l'installation en question, peut indiquer les types de défaillance les plus susceptibles de se produire au cours du chargement, et les mesures de sécurité adéquates pour les éviter. Voici quelques exemples de mesures standard :

- améliorer la détection et la localisation des fuites de chlore et isoler rapidement les sources alimentant une fuite
- relier la zone de chargement à un système d'absorption du chlore
- proscrire l'utilisation de flexibles PTFE (sur la base des informations communiquées dans le cadre de la banque de données sur les accidents)
- bras articulés ou tuyaux flexibles et serpentins correctement spécifiés pour les transferts de chlore.

Tableau 4.1 : Liste de quelques mesures préventives et mesures palliatives ou d'urgence pour éviter les accidents dans les zones de chargement d'une installation de production de chlore-alcali.

- Risques présents dans les zones de chargement	Exemples de mesures préventives	Exemples de mesures palliatives ou d'urgence
<ul style="list-style-type: none"> - Débordement du réservoir - Surpression dans le réservoir au cours du remplissage 	<ul style="list-style-type: none"> - Protection contre le débordement du véhicule de transport : il convient d'installer un double système de pesage (deux ponts à bascule actionnés chacun par une personne différente) - Système de ventilation pour évacuer les gaz inertes - Contrôle de la tare du réservoir - Système de contrôle de l'humidité et mesures pour éviter un éventuel reflux 	<ul style="list-style-type: none"> - Avertissement en cas d'écarts ou d'irrégularités dans le chargement - Arrêt automatique des pompes - Détecteurs de chlore reliés à des alarmes dans la salle de contrôle - Robinets d'arrêt commandés à distance - Procédures d'urgence - Possibilité d'arrêter la pompe d'alimentation manuellement ou depuis la salle de contrôle - Analyse de l'humidité dans le chlore gazeux et le gaz tampon, avec alarme - Réaction des opérateurs en cas de présence avérée de chlorure ferrique dans les vannes - Signalisation d'une défaillance de l'aspiration dans le système de lavage des gaz de ventilation - Robinets d'arrêt d'urgence sur le réservoir et alimentation lancée par des boutons-poussoirs
<ul style="list-style-type: none"> - Corrosion due à la réaction chlore/eau - Incendie provoqué par la réaction chlore/fer - Incendie provoqué par des polluants (huile, substances organiques) 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation de matériaux appropriés - Eviter les zones "de travail à chaud" - Pas de liquides ou matériaux inflammables à proximité des zones de chargement - Interdiction d'utiliser des huiles, graisses, solvants à base d'hydrocarbures - Utilisation de compresseurs sans huile dans les circuits de gaz tampon - Système de contrôle de l'humidité dans le chlore et mesures pour éviter un éventuel reflux - Procédures de surveillance pour détecter la présence de chlorure ferrique humide dans les vannes 	
<ul style="list-style-type: none"> - Corrosion interne 	<ul style="list-style-type: none"> - Immobilisation du véhicule par un frein et blocage de la route ou de la voie ferrée pendant le chargement - Mesures pour empêcher les wagons ou citernes "fous" de parvenir jusqu'à la zone de remplissage - Alarmes reliées à des ralentisseurs de vitesse - Confinement de l'installation de chargement - Utilisation de bras articulés ou de tuyaux flexibles et serpentins correctement spécifiés pour les transferts du chlore - Mesures pour éviter l'éventualité d'une inversion au niveau de la connexion entre les phases liquide et gazeuse 	<ul style="list-style-type: none"> - Robinets d'arrêt d'urgence - Liaison pour amener le chlore gazeux répandu du véhicule de transport jusqu'à l'unité de destruction du chlore
<ul style="list-style-type: none"> - Collision avec d'autres camions-citernes/wagons-citernes 		
<ul style="list-style-type: none"> - Rupture du conduit de remplissage - Autres causes - présence de chlore liquide dans l'évent - reflux de chlore dans le circuit du gaz tampon - fuites au niveau des vannes 		<ul style="list-style-type: none"> - Chlore liquide dans le détecteur de l'évent (alarme/arrêt) pour avertir l'opérateur - Augmentation de la vitesse de ventilation et évacuation du liquide vers des réservoirs ventilés - Alarmes haute et basse pression sur le circuit du gaz tampon - Détecteur de chlore dans le gaz tampon et limitation de la pression différentielle

Tableau 4.1 : Liste de quelques mesures préventives et mesures palliatives ou d'urgence pour éviter les accidents dans les zones de chargement d'une installation de production de chlore-alcali.

Dans la zone de stockage

Parmi les mesures de sécurité standard pour atteindre une réduction optimale des risques dans la zone de stockage, on peut citer :

- la détection et la localisation du chlore et l'isolation rapide des sources alimentant une fuite
- l'existence d'au moins un réservoir vide d'une capacité suffisante comme réservoir de secours
- une bonne conception des canalisations pour réduire au maximum la longueur des conduites contenant du chlore liquide
- la limitation du stock global de chlore liquide aux besoins réels. Une conception simplifiée et la réduction du nombre de vannes, tuyaux et raccords réduisent le risque de fuite
- pour les capacités de stockage importantes, il est recommandé de stocker à basse température à -34°C.

-

Risques liés aux réservoirs de stockage	Exemples de mesures préventives	Exemples de mesures palliatives ou d'urgence
<ul style="list-style-type: none"> - Défaillance de la cuve due à un excès de pressurisation (compression de vapeur/inerte, débordement de liquide) 	<ul style="list-style-type: none"> - Protection physique des réservoirs contre les excès de pressurisation ou de débordement hydraulique - Maintien de la pression du réservoir de stockage en dessous de la pression maximale autorisée - Pression de décharge de la pompe inférieure à la pression maximale autorisée du circuit - Normes de conception pour la pompe, les canalisations et les cuves 	<ul style="list-style-type: none"> - Alarmes haute pression sur les réservoirs de stockage - Deux alarmes indépendantes niveau/poids sur le réservoir de réception - Soupapes de décharge avec des réglages et des capacités adéquats. Cela inclut, en série : une plaque de rupture protégeant la vanne contre la corrosion ; un dispositif de détection associé à une alarme en cas de défaillance de la plaque ; une protection contre la corrosion due à un reflux d'humidité provenant de l'unité d'absorption. On peut utiliser une membrane de protection ou ajouter un courant continu de gaz inerte après la vanne. - La pompe s'arrête en cas de niveau et/ou de pression élevés - La pompe peut être arrêtée à distance
<ul style="list-style-type: none"> - Explosion interne due à l'accumulation de NCl_3 	<ul style="list-style-type: none"> - Ne jamais laisser le chlore liquide s'évaporer jusqu'à ce qu'il soit entièrement sec ; pas de ramifications ou de puits au fond des petits réservoirs ; contrôle de la qualité de la saumure 	
<ul style="list-style-type: none"> - Explosion interne due à l'hydrogène 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de raccordement direct entre un réservoir de stockage de chlore et un courant de chlore gazeux contenant de l'hydrogène 	
<ul style="list-style-type: none"> - Contamination par des substances organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Interdiction d'utiliser des solvants ou des agents de séchage organiques 	
<ul style="list-style-type: none"> - Contamination par l'huile 	<ul style="list-style-type: none"> - Interdiction d'utiliser de l'huile ou des graisses à base d'hydrocarbures, utilisation de compresseurs sans huile dans le circuit de gaz tampon 	
<ul style="list-style-type: none"> - Incendie provoqué par la réaction chlore/fer 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation de matériaux appropriés - Eviter les zones "de travail à chaud" - Pas de liquides ou matériaux inflammables à proximité des zones de chargement 	
<ul style="list-style-type: none"> - Corrosion due à la réaction chlore/eau, corrosion interne 	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle de la tare du réservoir - Système de contrôle de l'humidité et mesures pour éviter un éventuel reflux 	<ul style="list-style-type: none"> - Alarme sur l'indicateur d'humidité dans le gaz tampon - Réaction des opérateurs en cas de présence avérée de chlorure ferrique - Dispositif de surveillance de la présence de chlore du côté eau de refroidissement des échangeurs thermiques
<ul style="list-style-type: none"> - Corrosion externe 	<ul style="list-style-type: none"> - Isolation de tous les réservoirs de stockage fonctionnant à des températures inférieures à zéro ; revêtement calorifuge entièrement étanche dans le cas de conditions de gel/dégel 	<ul style="list-style-type: none"> - Les inspections des cuves sous pression incluent l'enlèvement sélectif de l'isolation pour permettre d'inspecter les surfaces extérieures
<ul style="list-style-type: none"> - Contrainte thermique à basse température 	<ul style="list-style-type: none"> - Suppression des contraintes au niveau des réservoirs pour éviter les défaillances dues à une contrainte induite élevée - Interdire une force physique excessive sur les vannes - Utilisation d'acier résistant à basse température (-40°C) 	
<ul style="list-style-type: none"> - Défaillance de la pompe 	<ul style="list-style-type: none"> - La pompe doit être équipée d'une alarme haute température - La pompe doit être entourée d'une cloison pare-feu - Respect des spécifications de conception de la pompe 	<ul style="list-style-type: none"> - Détecteurs de chlore à proximité de la pompe

Tableau 4.2 : Liste de quelques mesures préventives et mesures palliatives ou d'urgence pour éviter les accidents associés au stockage du chlore liquide.

Principaux niveaux de risques atteints

Il faut tendre vers le niveau zéro. Des méthodologies telles que HAZOP (Hazard and Operability Study - Etude des risques et des conditions de service), HAZAN et QRA sont conçues pour garantir que l'exploitation d'une installation de chlore ne constitue qu'un risque négligeable pour le personnel, la population alentour et l'environnement naturel. L'utilisation de Listes de contrôles est également un outil utile pour réduire le risque, on en trouvera un exemple dans [Gest 92/175, 1993].

Effets réciproques (interactions) entre les milieux

Il convient de noter que le stockage à basse température exige un refroidissement poussé avec du CO₂, des HCFC/HFC ou de l'ammoniaque. Il peut s'ensuivre des émissions volatiles de l'agent de refroidissement (réfrigérant) utilisé. En outre, le stockage à basse température consomme plus d'énergie que le stockage à la température ambiante.

Installations de référence

Des mesures de sécurité sont bien mises en œuvre dans les installations de production de chlore en Europe. Les options choisies par les exploitants diffèrent, selon l'implantation de l'installation (proximité de zones résidentielles par exemple), les quantités stockées sur le site et/ou le chlore consommé directement sur place.

Aspects économiques

Vous trouverez ci-dessous des exemples de quelques mesures de sécurité mises en œuvre. Les choix dépendent naturellement de l'activité spécifique :

1. General Electric Plastics à Bergen op Zoom (Pays-Bas) où le chlore est utilisé pour réaliser la synthèse du phosgène. Le stockage cryogénique du chlore comprend :
1 réservoir de 58 tonnes en cours d'utilisation, 1 réservoir plein de 58 tonnes et 1 réservoir de secours. Tous les réservoirs sont maintenus à -34°C et à la pression atmosphérique. L'ensemble du stockage est confiné à l'intérieur d'un bâtiment de 8 000 m³. L'unité d'absorption de chlore a une hauteur de 11 m et un diamètre de 1,8 m. Un ventilateur assure une ventilation continue avec un débit de 5 000 m³/h. Le coût de cette installation de stockage réalisée à Bergen op Zoom en 1988 est estimé à quelque 4,3 millions d'euros (10 millions NLG, au taux de change de 1998) et le coût de la maintenance à environ 2 % du coût de la construction.
2. ICI à Wilhelmshaven (Allemagne), une unité de stockage de chlore à grande échelle :
2 réservoirs de 1 600 tonnes chacun et un 1 réservoir de secours. Le chlore est stocké dans des réservoirs en acier enfermés dans une structure réalisée dans un matériau sandwich en acier/polyuréthane/aluminium. Cette installation de stockage a été érigée dans les années 1970 et son coût est d'environ 7,7 millions d'euros (environ 15 millions DEM). A l'époque, c'était la solution à une situation spécifique ; aujourd'hui, on ne l'aurait peut-être pas construite sur une telle échelle.
3. ATOCHEM, à Jarrie (Isère, France), zone de chargement :

Enceinte contenant une zone distincte de chargement (2 wagons-citernes x 58 tonnes), unité de destruction du chlore et équipement de vaporisation d'eau. Le coût a été d'environ 1,5 million d'euros (septembre 1998). Le coût peut varier selon les adaptations nécessaires aux installations existantes.

Références :

[Gest 87/130, 1996], [Gest 92/175, 1993], [J. Loss Prev. Proc. Ind., March/94], [Mason, 1995]

4.1.2 L'unité d'absorption de chlore

Description

L'objet de l'unité de destruction du chlore est d'éviter d'importantes émissions de chlore gazeux dans l'environnement en cas de dysfonctionnements de l'installation et/ou d'urgences, et de prendre en charge la totalité des effluents gazeux contenant du chlore pendant l'exploitation normale. La méthode la plus courante de destruction du chlore est son absorption par de la soude caustique faible pour produire de l'hypochlorite de sodium. Pour le circuit d'absorption, on peut recourir à des tours garnies ou des éjecteurs Venturi. Cela dit, les colonnes à garnissage, même si elles sont plus complexes, présentent des avantages en cas d'urgence si l'alimentation électrique fait défaut. Elles peuvent continuer à absorber le chlore à partir d'un circuit à détente de pression utilisant de la soude caustique stockée dans un réservoir en tête à alimentation par gravité. La concentration de la soude caustique ne doit pas dépasser 22 % de NaOH en raison du risque de formation de dépôts de sel, pouvant provoquer des obstructions dans l'installation, et du risque de gel.

La conception d'un système d'absorption exige que :

- la quantité maximale de chlore
 - la composition du courant de gaz
 - le débit maximal instantané
- soient clairement définis.

Il importe au plus haut point de garantir que, en cas d'accident majeur, on pourra absorber un rejet massif de chlore. La taille de l'unité revêt une grande importance et doit être calculée pour répondre aux conditions d'urgence. L'alimentation en soude caustique et la capacité de stockage pour la soude caustique et la solution d'hypochlorite doivent également être correctement dimensionnées. Il est capital que les défauts soient rapidement détectés et qu'un système de contrôle adéquat avec des alarmes soit mis en place au niveau de l'équipement d'absorption du gaz pour assurer une signalisation en cas de défaillance de l'équipement. Il est en particulier essentiel de contrôler la température de la solution absorbée et aussi de procéder à des mesures pour éviter tout excès de chlore. L'alimentation de secours en énergie doit être testée périodiquement.

Si l'hypochlorite de sodium ne peut pas être commercialisé, il doit être traité avant de pouvoir être rejeté. Il existe plusieurs techniques pour détruire l'hypochlorite de sodium sans provoquer d'interactions sensibles sur les autres milieux, notamment les procédés catalytiques.

Principaux niveaux d'émission atteints

Les unités d'absorption sont généralement conçues pour limiter la teneur en chlore à moins de 5 à 10 mg/m³ dans le gaz émis, dans le scénario du cas le plus défavorable. Dans des

conditions normales de fonctionnement, la concentration du chlore est inférieure à 1/3 mg/m³ dans le cas d'une liquéfaction partielle et à 3/6 mg/m³ si la liquéfaction est totale.

Effets réciproques (interactions) entre les milieux

Si l'on peut commercialiser l'hypochlorite de sodium (décolorant) produit, il n'y a pas d'effets réciproques entre les milieux, même s'il faut faire remarquer que le consommateur pourrait rejeter des oxydants libres de l'agent de décoloration. S'il n'existe pas de marché pour le décolorant, il doit être traité avant de pouvoir être rejeté. L'effluent provenant de la destruction du décolorant risque d'avoir un effet préjudiciable sur l'eau qui le reçoit, selon la méthode utilisée (voir section 4.1.5).

Installations de référence : toutes les installations existantes sont équipées de systèmes d'absorption de secours.

Références

[Dutch report, 1998], [Gest 76/52, 1986], [Gest 87/130, 1996], [gest 92/169, 1994], [Le Chlore, 1996], [Schubert], [Wunderlich]

4.1.3 Anodes en métal

Description

En 1965, H. B. Beer a présenté une électrode en titane avec un revêtement en oxyde métallique qui était un grand progrès par rapport aux anciennes anodes en graphite. Ces anodes en titane enduites autorisent une densité élevée de courant avec une tension faible, elles présentent une bonne stabilité dimensionnelle et une longue durée de vie. Tous les revêtements utilisés à l'échelle industrielle se composent d'un oxyde d'un métal du groupe platine (habituellement du ruthénium) et d'un oxyde d'un métal n'appartenant pas au groupe platine (habituellement titane, zinc ou zirconium). Le revêtement peut présenter des défauts, selon le type de cellules dans lesquelles l'anode est utilisée. La durée de vie des anodes en métal dans les cellules à diaphragme est supérieure à 12 ans, et elle est de 4 à 8 ans pour les cellules à membrane et à mercure. Dans le procédé au mercure, les courts-circuits mineurs qui se produisent inévitablement en raison du contact avec la cathode en mercure provoquent une usure mécanique progressive du revêtement de l'anode. Les taux d'impuretés dans la saumure doivent être limités ; les composés qui ont un effet préjudiciable sur les anodes métalliques sont par exemple les acides organiques, les fluorures et le manganèse. Si on les utilise dans une saumure à forte alcalinité (pH > 11), cela peut entraîner une destruction rapide du revêtement, et il faut aussi éviter de les employer avec des concentrations de NaCl si faibles que de l'oxygène est émis en même temps que le chlore.

Les anodes en métal sont employées dans toutes les installations de chlore-alcali en Europe de l'Ouest.

Principales caractéristiques

- Longue durée de vie
- Basse tension de fonctionnement
- Rendement élevé de l'énergie

- Contrôle amélioré du procédé
- Travaux de maintenance et d'inspection réduits
- Réduction de la quantité de déchets et de la pollution

Références

[Dutch report, 1998], [Kirk-Othmer, 1991], [Ullmann's, 1996]

4.1.4 Reconcentration sur le site de l'acide sulfurique utilisé

Description

L'acide sulfurique concentré (92 à 98 %) est utilisé pour sécher le chlore. On consomme jusqu'à 20 kg d'acide par tonne de chlore produit. L'acide utilisé devient généralement un déchet ou un produit nécessitant un retraitement. Il peut être utilisé pour contrôler le pH dans le procédé et dans les effluents liquides ou pour détruire l'excédent d'hypochlorite. Il peut être renvoyé à un fabricant d'acide pour être reconcentré, ou vendu à n'importe quel utilisateur qui accepte cette qualité d'acide.

On peut aussi le reconcentrer sur place dans des évaporateurs en circuit fermé, ce qui réduit la consommation à 0,1 kg d'acide par tonne de chlore produit. L'acide sulfurique utilisé est concentré à 92/98 % par chauffage indirect à l'aide de vapeur. Les matériaux employés doivent être particulièrement résistants à la corrosion pour éviter les problèmes de corrosion, notamment si l'acide utilisé est pollué.

La reconcentration sur place dans des évaporateurs en circuit fermé peut être appliquée aussi bien dans les installations nouvelles que dans les installations existantes. L'équipement requis dépend de la capacité de l'installation. Si l'acide n'est concentré qu'à 92 %, le coût en équipement ainsi que la consommation de courant électrique seront moindres étant donné que la concentration pourra se faire en une seule étape.

Principaux résultats : diminution sensible de la consommation d'acide sulfurique.

Effets réciproques (interactions) entre les milieux

La concentration de l'acide sulfurique requiert de l'énergie. Selon la source d'énergie utilisée, on peut observer différentes émissions dans l'air (CO₂ et NO_x entre autres). De l'eau s'évapore pendant la concentration. Il faudra probablement procéder à une faible purge de l'acide pour éviter l'accumulation de polluants dans l'acide concentré.

Installations de référence

Plus de 50 installations dans le monde ont été équipées d'unités de recyclage pour l'acide sulfurique utilisé par un seul fournisseur.

Aspects économiques

Un fournisseur a indiqué un prix d'environ 360 000 euros (700 000 DEM, janvier 1999) pour un équipement neuf conçu pour traiter 1 000 kg/h d'acide sulfurique. Le prix dépend des exigences du client. Les frais d'exploitation dépendent essentiellement des dépenses liées à l'énergie.

Références : les renseignements ont été communiqués principalement par QVF Engineering GmbH.

4.1.5 Traitement des eaux usées (effluents liquides) contenant des oxydants libres, y compris la destruction du décolorant

Description

L'industrie du chlore-alcali est une source potentielle de rejet d'effluents liquides (eaux usées) contenant des oxydants libres. Ces oxydants libres sont définis conformément aux méthodes d'analyse de l'eau comme étant la somme des composés suivants : Cl_2 , Br_2 , OCl^- , OBr^- et NHxBr_y . Cela n'implique pas nécessairement que tous les composés mentionnés soient présents dans les effluents liquides des installations de production de chlore-alcali.

Tous les effluents liquides qui ont été en contact avec du chlore ou du brome peuvent contenir des oxydants libres. Dans les installations de production de chlore-alcali, ces effluents sont :

- le soutirage du circuit de la saumure
- le condensat du refroidissement du chlore gazeux
- le décolorant (hypochlorite de sodium) produit par l'unité d'absorption du chlore.

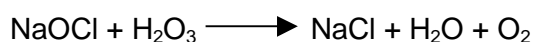
Ces oxydants libres peuvent être détruits par réduction chimique, par réduction catalytique ou par décomposition thermique. Toutes ces méthodes peuvent être mises en œuvre dans des installations de chlore-alcali aussi bien nouvelles qu'anciennes.

La formation de chlorates par destruction du décolorant dépend de la méthode utilisée. On peut également récupérer le chlore par acidification de l'effluent contenant l'hypochlorite. Cela serait particulièrement intéressant pour de grandes installations de chlore disposant d'importantes quantités d'acide épuisé (acide sulfurique usé provenant du séchage du chlore).

Réduction chimique

Dans la réduction chimique, on utilise des agents tels que le dioxyde de soufre (SO_2), le sulfure de sodium (Na_2S), le sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) pour détruire les oxydants libres. Le chlore ou l'hypochlorite est réduit en chlorure (Cl^-). Le choix de l'agent utilisé pour la réduction chimique est fonction du coût, de sa disponibilité et de la facilité de sa manutention. Les produits chimiques ajoutés forment à leur tour une gamme d'anions oxydes de soufre, principalement des sulfates (SO_4^{2-}). Dans certains cas, on utilise le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour détruire les oxydants libres si les concentrations de chlore sont très faibles. Un traitement final avec du H_2O_2 peut ramener la concentration de chlore libre de 300 ppm à 1 ppm [Le Chlore, 1996].

La réaction avec le H_2O_2 (peroxyde d'hydrogène) est la suivante :



La réaction avec le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (thiosulfate de sodium) est la suivante :

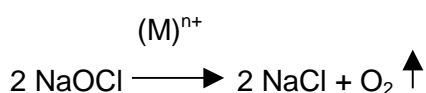


Etant donné que l'addition des produits chimiques se fait sur une base stœchiométrique, ils peuvent atteindre un coût considérable lorsqu'on décompose des solutions concentrées d'hypochlorite. En outre, pour faciliter la réaction, il faut prévoir un temps de séjour suffisant et l'on utilise le produit chimique en quantité excédentaire pour garantir une réaction complète. Le rejet des effluents liquides avec un agent de réduction en excès peut poser un problème en raison de la charge élevée de la DCO (demande chimique d'oxygène) [Kelly, 1998].

Afin de contrôler la chaleur de la réaction exothermique, on utilise des solutions fortement diluées pour limiter la température à environ 50°C. Pour 1 kg de chlore absorbé, on a besoin de 4,45 kg d'agent de réaction Na₂S₂O₃ ou de 89 kg de solution diluée à 5 %. [Le Chlore, 1996].

Réduction catalytique

La décomposition des oxydants libres en chlorure et en oxygène peut se faire par catalyse avec un catalyseur à base de nickel, de fer ou de cobalt, conformément à la réaction globale suivante :



Certains systèmes fonctionnent avec un catalyseur en suspension, qui est mélangé avec l'effluent liquide pour améliorer la réaction, selon un procédé par lots. Pour éviter les émissions de métaux, il faut permettre la sédimentation du catalyseur avant de pouvoir rejeter les déchets surnageants. L'activité du catalyseur baisse à chaque lot, bien que l'on ne sache pas exactement si cela est dû à sa désactivation ou à une perte de métal.

D'autres systèmes emploient une méthode de catalyseur sur un réacteur à lit fixe, voir figure 4.1, ce qui réduit la perte de métaux et augmente la capacité (pas de sédimentation requise) par rapport aux systèmes catalytiques du type à suspension (lit fluidisé). En outre, le catalyseur n'a pas besoin d'être fortement concentré (20 ppm). [Le Chlore, 1996].

Dans certains cas, il est possible de recycler l'effluent du réacteur pour le renvoyer dans la cellule électrochimique. Il est alors nécessaire de contrôler la concentration en chlorate et autres impuretés, notamment pour les procédés à membrane. La formation d'ions chlorate dépend de la concentration d'ions hypochlorite dans la liqueur recyclée provenant de l'unité de lavage de la soude caustique et de la température dans l'unité de lavage proprement dite.

- | | | | |
|---|--|----|--|
| 1 | Gaz de ventilation | 7 | Courant de décompression et dispositif optionnel de préchauffage |
| 2 | Liquor caustique recyclée | 8 | Pompe de recyclage |
| 3 | Apport à la soude caustique | 9 | Gaz chargé de chlore |
| 4 | Unité de refroidissement | 10 | Tour de lavage |
| 5 | Réacteur à lit fixe "en bout de tuyau" | | |
| 6 | Effluent liquide (à évacuer ou à recycler) | | |

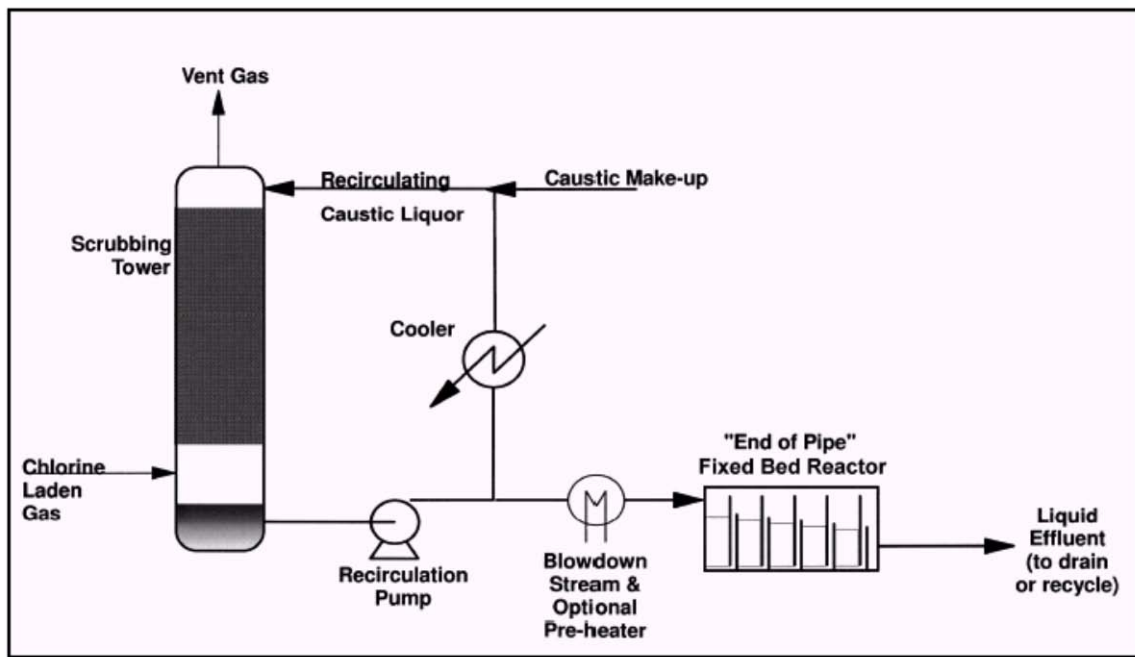


Figure 4.1: Schematic diagram of a catalytic reduction fixed bed reactor process

Based on figure from [Denye et al., 1995]

Figure 4.1 : Diagramme schématique d'un procédé de réduction catalytique à réacteur à lit fixe
sur la base d'une figure de [Denye et coll., 1995].

Décomposition thermique

On peut obtenir la décomposition des oxydants libres, (en particulier l'hypochlorite (OCl^-)), en acidifiant l'effluent liquide jusqu'à un pH de 6/7 et en chauffant à environ 70°C. De cette façon, l'hypochlorite présent réagit en donnant du chlorate (ClO_3^-) et de l'acide chlorhydrique (HCl), conformément à la formule générale : $2 \text{HOCl} = \text{OCl}^- \longrightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{HCl}$

Recyclage de l'hypochlorite

Si les quantités sont faibles, l'hypochlorite produit peut être recyclé dans la saumure de la cellule à pH faible. Cela semble plus aisé pour l'électrolyse à diaphragme (circuit ouvert) et celle à membrane, mais plus difficile pour les usines utilisant la technique du mercure, où le recyclage de la saumure se fait dans des circuits fermés et pour lequel il se peut que l'équilibre de l'eau ne permette pas une telle addition.

Principaux niveaux d'émissions atteints

- **Réduction chimique** : le rendement de la réaction dépend de la quantité et du type de produit chimique utilisé. Le soutirage d'un circuit de membrane dans une installation à cellules à membrane contient de 10 à 30 mg/l d'oxydants libres et de 1 000 à 3 500 mg/l de chlorate après traitement au sulfite de sodium dans le traitement de la saumure. On peut atteindre un rendement de la réduction supérieur à 95 %, mais cela dépend essentiellement de la quantité de produits chimiques ajoutés. Akzo Nobel à Bohus (Suède) déclare utiliser du peroxyde d'hydrogène et avoir un rendement de 95 %, avec une consommation de H_2O_2 d'environ 30 m³ par an (100 000 tonnes de capacité de chlore/an).
- **Réduction catalytique** : une solution d'hypochlorite à 15 % en poids peut être traitée en une seule opération pour donner un taux d'oxydants libres inférieur à 10 mg/l à la pression et à la température ambiantes, avec un procédé de réduction catalytique à lit fixe. Le réacteur ayant une configuration à lit fixe, on n'observe aucune émission de métal, contrairement à la réduction catalytique classique. Il convient de noter que ce procédé n'abaisse pas les taux de brome, d'hyprobromite, de chlorate ou de bromate [Denye et coll., 1995].
- **Décomposition thermique** : le rendement de la destruction de l'hypochlorite dans une installation néerlandaise de chlore-alcali atteint 95 %. La concentration résiduelle dans l'effluent est néanmoins élevée et la plupart des échantillons présentent de 500 à 2 000 mg/l d'oxydants libres [Dutch report, 1998].

Effets réciproques (interactions) entre les milieux

- La réduction chimique entraîne la formation de chlorure et de composés de l'oxydation du soufre (par exemple SO_4^{2-}). La quantité ainsi obtenue dépend de la quantité d'oxydants à réduire. Compte tenu du grand nombre d'agents chimiques pouvant être utilisés, cette technique peut entraîner une augmentation de la DCO dans l'effluent liquide.
- Il existe une émission potentielle de métaux dans les systèmes utilisant un catalyseur sous la forme d'une suspension. Dans les systèmes du type à lit fixe, il ne se produit pas d'émissions de métaux, puisque le catalyseur est fixé dans le lit. Cela étant, le catalyseur épuisé ne peut pas être régénéré et doit être traité comme un déchet spécial. Des

recherches sont en cours dans ce domaine.

- La décomposition thermique produit du chlorate et de l'acide chlorhydrique. Selon la quantité de composés de brome contenus dans l'eau traitée, il peut aussi se former du bromate.

Installations de référence

- **Réduction chimique :**
de nombreuses installations utilisent la réduction classique pour enlever les oxydants libres des effluents liquides. Toutefois, le coût des produits chimiques et la production de composés résultant de l'oxydation du soufre peuvent devenir un problème, notamment lorsqu'il s'agit de détruire d'importantes quantités d'hypochlorite hors spécifications (décolorant).
- **Réduction catalytique à lit fixe :**
Shin Etsu Chemicals, Japon, novembre 1993
Polifin, Afrique du Sud, juin 1994
Mitsui Toatsu Company, Japon, décembre 1996
Solvay à Jemeppe, Belgique, juin 1997.

Outre les installations de production de chlore-alkali susmentionnées, le procédé de la réduction catalytique à lit fixe est utilisée dans plus de 10 autres sites industriels dans lesquels il est nécessaire de détruire le décolorant.

- **Décomposition thermique :**
La destruction thermique de l'hypochlorite est mise en œuvre dans l'installation Akzo Nobel Chemicals Delfzijl.

Aspects économiques

Le coût de la destruction chimique classique des oxydants libres est essentiellement celui des produits chimiques. Lorsqu'il n'y a que peu d'oxydants à détruire, cette solution peut s'avérer la plus économique.

Lorsqu'il s'agit de détruire d'importantes quantités d'oxydants libres (par exemple dans la destruction du décolorant) la destruction catalytique ou thermique peut être plus économique.

Le coût d'un système de réduction catalytique à lit fixe dépend principalement de la quantité de produit à traiter. Les dépenses d'exploitation comprennent l'électricité pour les pompes et la vapeur pour chauffer l'effluent à 30/38°C. Une société fait état d'un investissement global de 250 000 euros en 1997 (taux du change de novembre 1998) pour un système de réduction catalytique à lit fixe. La quantité moyenne d'agent décolorant à traiter est de 24 m³/jour.

A titre d'illustration, nous indiquons les coûts liés à un système de réduction catalytique à lit fixe (Denye et coll., 1995], dans l'hypothèse des conditions suivantes :

Quantité d'agent décolorant à détruire :	50 m ³ /jour (moyenne) ; 100 m ³ /jour (max.)
Concentration du décolorant :	100 g NaOCl/litre
Concentration requise à la sortie :	< 0,1 g NaOCl/litre (rendement 99,9 %)
Température du décolorant :	40°C

Ensemble du processus :	11 000	euros
Matériel :	36 500	euros, si l'on utilise du <i>GRP</i>
	51 000	euros si l'on utilise du titane
Catalyseur :	105 000	euros, si l'on postule un paiement d'avance durée de vie 3 ans
Droit de licence	36 500 à 73 000	euros par an

Les chiffres sont calculés sur la base de la livre britannique (en prenant 1 £ = 1,46 euros en 1997). Il convient de noter qu'aucun autre investissement n'est nécessaire pour les pompes et les services publics, puisque ce système est alimenté par gravité. Les frais d'ingénierie (le "facteur installation") sont estimés à 2 fois les dépenses d'investissement. Ce rapport est relativement faible parce qu'il n'y a pas de parties mobiles.

Références : [Denye et al., 1995], [Dutch report, 1998], [Kelly, 1998], [Le Chlore, 1996]

4.1.6 Liquéfaction et purification du chlore sans tétrachlorure de carbone

Description

Certains sites utilisent encore le tétrachlorure de carbone pour éliminer le trichlorure d'azote (NCl_3) et pour absorber les gaz de queue. Mais il existe d'autres solutions qui n'utilisent pas de CCl_4 et qui peuvent être mises en œuvre dans les installations existantes.

Avant tout, si le chlore peut être utilisé directement sans liquéfaction, il ne sera peut-être pas nécessaire d'éliminer le NCl_3 . Une mesure préventive pour éviter l'accumulation de NCl_3 consiste à spécifier une faible concentration d'ions ammonium dans le sel acheté (par exemple du sel cristallisé sous vide sans addition de ferrocyanures pour éviter la formation de "gâteaux"), une autre serait de purifier la saumure pour enlever les ions ammonium (par exemple par chloration à un pH supérieur à 8,5 ou traitement de la saumure par de l'hypochlorite).

Les techniques disponibles pour détruire le NCl_3 sans utiliser de CCl_4 comprennent :

- l'absorption au moyen de filtres à charbon activé. Cette technique permet également d'éliminer d'autres impuretés, telles que les composés organiques. Le NCl_3 est décomposé en azote et en chlore,
- la lumière ultraviolette et
- les températures élevées pour les métaux, notamment les alliages à base de cuivre à des températures de 80 à 100°C, pour décomposer le NCl_3 ,
- l'élimination du NCl_3 par réaction dans un certain nombre de processus chimiques, par exemple l'absorption du NCl_3 contenant du chlore dans de la soude caustique.

Il existe plusieurs méthodes pour traiter les gaz résiduels (non condensables tels que CO_2 , O_2 , N_2 et H_2 saturés avec du chlore) sortant de l'unité de liquéfaction. La plus commune est l'absorption dans la soude caustique pour produire de l'hypochlorite de sodium. Ce produit, selon la situation du marché, peut souvent être commercialisé. Dans le cas contraire, il est détruit en utilisant les techniques décrites dans la Section 4.1.5. Parmi les autres méthodes existantes, on peut citer la fabrication de HCl , de FeCl_3 ou de dichlorure d'éthylène.

Les techniques n'employant pas de tétrachlorure de carbone peuvent être mises en œuvre dans les installations nouvelles ou anciennes. Hydro Polymers à Stenungsund (Suède) a cessé d'utiliser le CCl_4 aux fins de purification il y a quelques années. Ils utilisent maintenant un

mélangeur stationnaire pour refroidir le chlore gazeux au maximum sans aucune liquéfaction, avant de l'envoyer vers l'installation VCM où le NCl_3 est décomposé à haute température. Cette méthode est une technique standard pour les installations avec production intégrée de VCM.

Principaux résultats

Eviter le recours au tétrachlorure de carbone qui est considéré comme dangereux aux termes des dispositions du Protocole de Montréal.

Installations de référence

Les procédés de liquéfaction et de purification du chlore sans recourir au tétrachlorure de carbone sont appliqués dans presque toutes les installations de production de chlore-alcali en Europe.

Principale motivation

On évite les émissions de CCl_4 suite à des fuites. Les procédés de liquéfaction et de purification du chlore sans recourir au tétrachlorure de carbone ne génèrent pas de tétrachlorure de carbone rejeté qui doit être détruit conformément aux procédés de destruction approuvés.

Aspects économiques :

Le fait d'arrêter d'utiliser du CCl_4 peut impliquer un changement de type de compresseur, en fonction de la température du chlore.

Références : [Debelle], [Gest 76/55, 1990], [Jorlöv]

4.2 Installations à cellules à mercure

4.2.1 Aperçu général de la réduction des émissions de mercure

La présente section donne un aperçu général de la réduction des émissions de mercure. Les sections 4.2.1.1, 4.2.1.2, 4.2.1.3 et 4.2.1.4 traitent de façon plus détaillée, respectivement, de la réduction des émissions de mercure dans l'air et dans l'eau, de l'élimination du mercure dans les produits et du traitement des déchets contenant du mercure (déchets mercuriels).

Description

Dans l'UE, il y a actuellement quelque 12 000 tonnes de mercure qui sont contenues dans les cellules à mercure utilisées pour la production du chlore. Ce chiffre est basé sur une moyenne de 1,8 kg de mercure par tonne de capacité annuelle de chlore et une capacité de 6,7 millions de tonnes par an de chlore produit par le procédé des cellules à mercure dans les pays de l'UE. Au cours de leur exploitation, les cellules à mercure sont le siège de pertes de mercure dans l'air, l'eau, les produits et les déchets. Bien que les émissions aient été grandement réduites, la

comparaison des résultats des techniques de réduction mises en œuvre laisse à penser que des progrès sont encore possibles.

Une bonne gestion de l'entretien faisant appel à un personnel motivé est de la plus grande importance pour réduire les émissions dans l'air.

Surveillance des fuites possibles et récupération du mercure	Objectif : réagir le plus rapidement possible pour éviter l'évaporation du mercure.
Surveillance permanente de la concentration du mercure dans la salle des cellules Elimination du mercure répandu - nettoyage quotidien - aspirateurs pour récupérer le mercure - intervention immédiate en cas de fuite (supporté par un entretien approprié et une surveillance continue) et isolation immédiate du Hg dans des cuves fermées Utilisation d'eau pour nettoyer : éviter une pression trop élevée qui pourrait générer des gouttelettes microscopiques difficiles à détecter, en particulier lors du nettoyage des étages supérieur du hall à cellules	
Un entretien bien pensé	Objectif : éviter autant que possible toute accumulation de mercure.
Conception de la salle des cellules - sol lisse sans fissures et régulièrement entretenu - absence d'obstacles (éviter tous les types de stockage) - béton de la salle des cellules revêtu d'un matériau résistant à l'absorption du mercure (par exemple résines époxydes / acryliques) et de couleur pour discerner les gouttelettes pas de bois dans la salle des cellules éviter les pièges à mercure cachés sur les supports de canalisations et les chemins à câbles (par exemple suspendre les goulottes de câbles verticalement) système d'éclairage puissant (le mercure brille)	
Influence des facteurs humains	Objectif : motiver, éduquer et former le personnel en vue d'une réduction générale des émissions.
Mise au point de méthodes d'entretien Hygiène personnelle Nettoyage quotidien des vêtements du personnel Programmes détaillés pour les travaux d'entretien et l'hygiène dans les halls à cellules	
Mesures "en bout de tuyau"	Objectif : récupérer le mercure émis pendant le processus ou les opérations de maintenance.
Elimination du mercure contenu dans l'hydrogène Elimination du mercure contenu dans la soude caustique Evacuation et traitement des effluents industriels contenant du mercure provenant : - des bacs d'extrémité fermés et de la ventilation séparée des bacs d'extrémité - des aspirateurs - des joints d'étanchéité des pompes à mercure - du circuit de la saumure et de l'unité de dissolution du sel - des effluents gazeux de la cornue de récupération du mercure Elimination du mercure contenu dans les effluents liquides Stockage fermé des déchets et des pièces pollués par du mercure	

Mesures intégrées dans le processus	Objectif : éviter l'ouverture des cellules
<ul style="list-style-type: none"> • Pendant le fonctionnement normal <ul style="list-style-type: none"> - utilisation de sel à faible teneur en impuretés - contrôle et nettoyage du bus inter-cellules pour assurer une bonne distribution du courant - surveillance de la pression du mercure - débitmètre pour le mercure - optimisation de la quantité de mercure dans les cellules - anodes ajustables pour différents segments de la cellule - contrôle par ordinateur de l'écart entre les anodes, de l'intensité et de la tension - envisager une réactivation du graphite sans ouvrir le décomposeur (par exemple traitement aumolybdate de sodium, ou sulfate ferrique ou au cobalt) <ul style="list-style-type: none"> - système de banque de données informatique pour suivre la durée de vie des éléments de la cellule 	Fonctionnement plus régulier des cellules et réduction de la production de déchets Diminution de la fréquence d'ouverture des cellules pour enlever le beurre (chlorure) de mercure Moins de dégagement de chaleur, moins d'émissions de Hg Accroissement de la durée de vie du carbone dans le décomposeur Coordination des changements et réparations avec l'ouverture de la cellule
<ul style="list-style-type: none"> • Pendant des opérations nécessitant l'ouverture des cellules - programmes détaillés et planification du démontage des cellules <ul style="list-style-type: none"> - refroidissement des cellules avant et pendant l'ouverture - réduction de la durée d'ouverture des cellules <ul style="list-style-type: none"> * pièces de rechange disponibles * main d'œuvre disponible * si possible, décomposeur de rechange entièrement monté avec carbone - fond de la cellule nettoyé et recouvert pendant les réparations - zones réservées aux travaux de maintenance et de réparation ou tamisage mobile avec <ul style="list-style-type: none"> conduits d'aspiration amenés jusqu'à l'élimination du mercure - éviter l'utilisation de flexibles en caoutchouc, parce qu'ils sont difficiles à décontaminer - réduire au maximum les déplacements de personnes sur le fond des cellules, à cause de la <ul style="list-style-type: none"> difficulté à décontaminer les bottes - en cas d'arrêt de l'installaton, toutes les parties susceptibles de laisser s'évaporer du mercure doivent être recouvertes 	Objectif : réduire l'évaporation du mercure et mieux contrôler les émissions de Hg

La perte totale de mercure d'une installation dépend de l'efficacité combinée de toutes les mesures prises. En dehors des mesures susmentionnées, d'autres paramètres influencent également les pertes de mercure :

- le nombre et la taille des cellules
- la conception des cellules
- le plan de la salle des cellules (nombre d'étages par exemple)
- la densité et la distribution du courant
- les prix de l'électricité et les modifications (quotidiennes) associées du taux de production
- la qualité de la saumure
- la durée de vie des anodes.

Niveaux d'émissions atteints

Les pertes de mercure dans l'air, dans l'eau et avec les produits obtenues en mettant en œuvre les mesures de réduction présentées, qui sont décrites en détail dans les sections 4.2.1.1, 4.2.1.2 et 4.2.1.3 s'élèvent, dans les cas les plus favorables :

	g hg/tonne de capacité de chlore (moyenne annuelle)
Air : salle des cellules	0,2-0,3
dégagements de gaz du processus (effluent industriel gazeux), y compris l'unité de distillation du mercure	0,0003-0,01
air de refroidissement non traité provenant de l'unité de distillation du mercure	0,006-0,1
hydrogène gazeux	< 0,003
Eau, émissions du processus	0,004-0,055
Soude caustique	0,01-0,0(
Total	0,2-0,5

Les anciens bâtiments des salles des cellules peuvent être, pour ainsi dire, "saturés" de mercure et les effets des mesures visant à réduire les émissions de mercure de ces halls ne se feront peut-être sentir qu'après plusieurs années, lorsqu'on aura atteint un nouvel équilibre.

A part les émissions mentionnées ci-dessus, on peut encore observer d'importantes émissions de mercure avec les eaux de ruissellement. Sur de nombreux sites, le sol est contaminé par du mercure provenant du dépôt d'émissions diffuses et/ou de décharges traditionnelles de déchets mercuriels. Ce mercure s'échappe du sol et finit par se retrouver dans les eaux de ruissellement.

Mais la plus grande partie des pertes de mercure s'observent dans les différents déchets industriels. Il importe donc que ces déchets soient manipulés et traités de manière à minimiser les émissions actuelles et futures de mercure dans l'environnement.

Lorsqu'on procède au bilan annuel du mercure pour un site, on constate fréquemment une différence d'équilibre entre "CONSOMMATION" et "PRODUCTION". La raison en est que le mercure s'accumule dans le matériel et les structures de l'installation pendant l'existence de cette dernière. Cela étant, il faut s'efforcer de maintenir cette "Différence par rapport à l'équilibre" aussi faible que possible pour éviter les craintes d'émissions de mercure cachées. On trouvera quelques directives sur la façon de réaliser ce bilan du mercure dans [Euro Chlor Env. Prot. 12, 1998].

Parmi les principaux facteurs pour réduire la "Différence par rapport à l'équilibre", on peut citer :

- adoption d'une méthode standard reconnue pour calculer l'équilibre de mercure
- inventaire précis du mercure dans les cellules et en stock
- tout le matériel où le mercure peut s'accumuler doit, si possible, être purgé peu avant de procéder au bilan
- mise en place de systèmes sophistiqués de surveillance pour minimiser les différences dans le calcul de l'équilibre, dues à des inexactitudes dans le mesurage des émissions de mercure.

Effets réciproques (interactions) entre les milieux

Des effets réciproques entre les milieux se produisent lorsqu'on applique des mesures pour enlever le mercure des effluents gazeux ou liquides ou des produits pollués. Les déchets et les boues qui en résultent doivent faire l'objet d'un traitement adéquat.

Il convient de noter que certaines méthodes de traitement des effluents gazeux industriels, des eaux usées et des déchets génèrent moins de déchets, ou des déchets qui peuvent être recyclés directement dans le processus (par exemple, élimination du mercure à l'aide de saumure contenant du chlore ou à l'aide du procédé "calomel" (chlorure mercureux)) mais n'atteignent pas le niveau le plus faible d'émissions de mercure.

Installations de référence

Le succès des mesures dépend d'un certain nombre de facteurs, qui viennent d'être décrits. Il semble que les installations construites dans les années 1970 aient tenu compte dès le début du problème de la réduction des émissions de mercure. Deux installations ont fait état de très faibles émissions de mercure en 1997 (voir tableaux 4.3 et 4.4) :

- Akzo Nobel à Bohus (Suède), deux salles de cellules mises en service en 1960 et 1969
- Hydro Polymers à Stenungsund (Suède), mise en service en 1969.

Ces faibles émissions sont possibles grâce à la mise en œuvre de tout un train de mesures et à des efforts permanents pour abaisser les émissions s'étendant sur les 20 dernières années.

Motivation

La motivation peut provenir soit d'une obligation imposée par les autorités de réduire les émissions de mercure soit de la propre initiative de l'exploitant.

Aspects économiques

Il est très difficile d'évaluer les coûts associés à la réduction des pertes de mercure. Cela dit, il semble que les sociétés préfèrent encore investir dans des mesures pour réduire les émissions de mercure plutôt que de passer à une technique sans mercure. Aujourd'hui, les efforts se concentrent sur la réduction des émissions dans l'air.

References

[Akzo Nobel 1998], [Blomgren], [Debelle], [Dutch report, 1998], [Euro Chlor Env. Prot. 11, 1998], [Euro Chlor Env. Prot 12, 1998], [Euro Chlor report, 1997], [Gest 93/187, 1993], [Grunden], [Hydro Polymers, 1998], [UBA (D), 1997], [USEPA, 1998]

Source de mercure	Mesures	Taux de Hg après mise en œuvre des mesures	Débit	Emission (g/tonne de capacité de Cl ₂)	Zone
Généralités	Instruction et formation Surveillance du mercure (continue) Programmes détaillés pour le service				
Optimisation du processus	Stabilité dimensionnelle des anodes Contrôle informatisé de l'intensité et de la tension Débitmètre pour le mercure Utilisation de sel cristallisé sous vide				
Salle des cellules	Amélioration de l'étanchéité du matériel Fermeture et aspiration des bacs d'extrémité Sol en résine acrylique Enlèvement immédiat des matières répandues Refroidissement des cellules pendant la maintenance	2 à 8 µg/m ³ dans la salle des cellules	300 000-600 000 Nm ³ /h ou 22 500-45 000 Nm ³ /t Cl ₂	0,17-0,21	Air
Traitement NaOH	Filtration au carbone actif.	5-10 µg/l 50% NaOH	1,128 t 100% NaOH/t Cl ₂	0,01-0,02	Produit
Traitement H ₂	Filtration au carbone actif.	< 0,01 mg/Nm ³ H ₂	311 Nm ³ H ₂ /t Cl ₂	0,002	Produit / air
Traitement des effluents gazeux industriels, y compris ▪ aspirateur ▪ séchage des couches épuisées	Filtration au carbone actif. Noter que les bacs d'extrémités sont reliés au traitement du chlore et de l'hydrogène.	<1 µg/Nm ³ d'air	20 Nm ³ /minute avec l'aspirateur	0,000	Air
Traitement des eaux usées (effluents liquides)	Traitement à l'hydrazine suivi par sédimentation, filtration au sable, et filtration au carbone actif.	<20 µg/l d'eau 0,5 kg de Hg par	< 30 000 m ³ /an	0,004	Eau
Traitement des déchets (ordinaires)	Pas de traitement sur le site. Les résidus du filtrage de la soude caustique et les boues des effluents liquides sont stockés en vue de leur traitement dans une unité de distillation hors site. La quantité de Hg récupéré n'est pas connue. Les boues de la filtration de la saumure sont envoyés dans une décharge en fouille.		Boues provenant de la filtration de la saumure : 21,3 tonnes contenant 1,8 kg de mercure Résidu du filtre pour la soude caustique : 3 tonnes avec environ 800 kg de Hg Boues des effluents liquides : 4 tonnes avec environ 200 kg de Hg	?	Déchet
Stockage des effluents gazeux provenant des déchets de mercure	Non traité	non connu		non connu	Air
Déchets extraordinaires (spéciaux)	Non traité	non connu		non connu	Déchet
Total des émissions				0,2-0,25	

Hydro Polymers, Stenungsund, Suède : capacité 114 000 tonnes de Cl₂ par an ; 64 électrolyseurs type Uhde (15 m²) ; mise en service 1969. Les électrolyseurs sont tous situés au deuxième étage. Le premier étage est revêtu de résine acrylique

Tableau 4.3 : Aperçu des mesures, niveaux et émissions de mercure correspondants de l'installation de production de chlore-alcali par le procédé des cellules à mercure de l'installation Hydro Polymers (Stenungsund, Suède) en 1997

Tableau basé sur le tableau 29 dans [Dutch report, 1998] et les renseignements communiqués par [Hydro Polymers, 1998], [Stenhammar].

Source de mercure	Mesures	Taux de Hg après mise en œuvre des mesures	Débit	Emission (g/tonne de capacité de Cl ₂)	Zone
Généralités	Instruction et formation Surveillance du mercure (continue) Programmes détaillés pour le service				
Optimisation du processus	Stabilité dimensionnelle des anodes Contrôle informatisé de l'intensité et de la tension Débitmètre pour le mercure Utilisation de sel cristallisé sous vide				
Salle des cellules	Amélioration de l'étanchéité du matériel Fermeture et aspiration des bacs d'extrémité Cellules reliées à un système de vide Sol en résine acrylique ou époxyde Enlèvement immédiat des matières répandues Refroidissement des cellules pendant la maintenance	5 à 10 µg/m ³ dans la salle des cellules	400 000-600 000 Nm ³ /h ou 35 000-50 000 Nm ³ /t Cl ₂	0,3-0,4	Air
Traitement NaOH	Filtration au carbone actif	5-10 µg/l 50% NaOH	1,128 t 100% NaOH/t Cl ₂	0,01-0,02	Produit
Traitement H ₂	Lavage avec la saumure chlorée Filtration au carbone actif	0,01 mg/Nm ³ H ₂	311 Nm ³ H ₂ /t Cl ₂	0,003	Produit / air
Traitement des effluents industriels gazeux, y compris ▪ ventilation des bacs d'extrémité ▪ aspirateur ▪ joints d'étanchéité des pompe à mercure et ▪ stockage des déchets non traités	Filtration au carbone actif, dans trois circuits différents. Les pompes à mercure ont été remplacées par des pompes mécaniques étanches, qui autorisent une utilisation du filtre à carbone à des fins courantes.	µg/Nm ³ d'air 4 1 0,5 (joints de la pompe et stockage)	Nm ³ /h 2 500 500 950 (joints de la pompe et stockage)	0,00003	Air
Traitement des eaux usées (effluents liquides)	Traitement à l'hydrazine, sédimentation, filtration au sable, filtre à carbone et échange d'ions. L'eau de ruissellement n'est pas traitée.	5-8 µg/l d'eau	7 m ³ /h	0,005	Eau
Traitement des déchets (ordinaires)	Stocké dans des fûts et enlevé.	<< 500 mg/kg déchet	Boues de la saumure : 1 600 kg/mois Boues de la soude caustique : 200 kg/mois Boues des effluents liquides : 1 500 kg/mois	?	Déchet
Déchets extraordinaires (spéciaux)	Non traité	non connu	non connu	non connu	Déchet
Total des émissions				0,36-0,47	

Akzo Nobel, Bohus, Suède : capacité 100 000 tonnes de Cl₂ par an ; 54 + 12 électrolyseurs type Uhde selon design EKA ; mise en service 1960 et 1969. Les électrolyseurs sont situés dans deux halls de cellules (un seul hall depuis le 27 août 1999).

*30 kg Hg selon des mesurages périodiques (4 échantillonnages/an). 40 kg Hg selon le programme de surveillance continue.

Tableau 4.4 : Aperçu des mesures, niveaux et émissions de mercure correspondants de l'installation de production de chlore-alcali par le procédé des cellules à mercure de l'installation Akzo Nobel (Bohus, Suède) en 1997

Tableau basé sur le tableau 30 dans [Dutch report, 1998] et les renseignements communiqués par [Akzo Nobel, 1998], [Stenhammar].

4.2.1.1. Réduction des émissions de mercure dans l'air, y compris l'hydrogène gazeux

Les installations les plus performantes en matière d'environnement ont déployé beaucoup d'efforts pour réduire les émissions de mercure dans l'air, et les niveaux d'émission les plus faibles obtenus résultent de la mise en œuvre de mesures tant au niveau de la technique que de l'organisation.

Réduction des émissions de mercure provenant de la salle des cellules

Aujourd'hui, la salle des cellules est la principale source d'émissions de mercure dans l'air. Ces émissions sont le fait de fuites de mercure provenant des cellules et de son évaporation pendant les travaux de maintenance et de réparation. Seuls des efforts permanents et spécialisés avec un personnel motivé, ayant pour objet des objectifs en matière d'émissions et leur suivi permettront d'abaisser de façon systématique les pertes de mercure au niveau de la salle des cellules. La section 4.2.1 récapitule les mesures les plus importantes prises dans ce sens, et qui concernent essentiellement :

- l'entretien de la salle des cellules, et notamment le nettoyage quotidien des vêtements du personnel,
- l'application de "bonnes pratiques" au cours des opérations de maintenance et de réparation. Un plan de maintenance a un impact direct sur la longévité et la fréquence d'ouverture des cellules.
- les améliorations au niveau des cellules : bacs d'extrémité (entrée/sortie) du type fermé, raclette pour le fond de la cellule permettant un nettoyage mécanique périodique de ce fond sans ouvrir les cellules, capots de cellules répondant aux nouvelles technologies, etc.
- l'accès à l'équipement devant être nettoyé à l'intérieur de la salle des cellules : montage vertical des câbles plutôt qu'horizontal par exemple.

Etant donné que les facteurs qui influent sur la concentration de mercure dans les salles des cellules sont directement liés à l'âge et à la conception de ces salles, il est évident que toutes les installations ne peuvent pas atteindre les mêmes taux d'émissions. Deux installations implantées en Suède réalisent de très faibles pertes de mercure dans l'air :

- 0,17 à 0,21 g/tonne de capacité de Cl_2 pour Hydro Polymers à Stenungsund (voir tableau 4.3)
- 0,3 g/tonne de capacité de Cl_2 pour Akzo Nobel à Bohus (voir tableau 4.4).

Ces installations suédoises ont été construites au début des années 1970 et ne comportent qu'un seul étage de catalyseurs. En outre, ces sociétés suivent depuis longtemps une politique de réduction des émissions de mercure.

Il ressort des visites effectuées sur place que les émissions communiquées pour les halls de cellules alimentés en KCl sont généralement supérieures à celles des cellules utilisant du NaCl. La durée de vie de l'équipement semble plus courte avec le KCl, cela est peut-être dû au fait que le cœur de l'amalgame K-Hg est plus faible que le Na-Hg. Par ailleurs, les salles des cellules sont souvent des bâtiments anciens.

Il est admis qu'il est difficile de surveiller et de calculer des pertes de mercure provenant de la salle des cellules. Cela est particulièrement vrai lorsqu'il s'agit de calculer le débit de la ventilation dans la salle parce que les volumes sont très importants et parce que l'air est ventilé par tirage naturel par des ouvertures pratiquées dans le toit et/ou les murs (la conception du toit est importante). Il s'ensuit que la précision de l'évaluation de la perte de mercure provenant du hall peut fluctuer de 20 à 50 % selon la configuration de l'installation et l'équipement utilisé. On trouvera dans [Euro Chlor Env. Prot. 5, 1999] quelques conseils sur la façon de procéder à ces mesurages.

Influence de la "mémoire du mercure" (mercure historique) de la salle des cellules

On sait que l'une des sources d'émission est l'évaporation du mercure qui s'est déposé dans le bâtiment (dans des fissures du sol par exemple), notamment dans les bâtiments construits avant la décennie 1970, à une époque où la prévention des pertes de mercure n'était pas une question prioritaire. Dans la pratique, cela impliquerait qu'un bâtiment est "saturé" de mercure et que les mesures visant à réduire les émissions de mercure du hall ne produiront leur effet qu'après plusieurs années, lorsqu'on aura atteint un nouvel équilibre.

Influence de la saison et du climat sur les émissions de la salle des cellules

Cette question fait l'objet de nombreuses discussions. Suite à la visite d'installations en Suède, on a pu brosser le tableau suivant, d'ailleurs confirmé dans [Dutch report, 1998] :

- La principale cause, directe et indirecte, des émissions provenant de la salle des cellules sont les fuites au niveau du matériel.
- Le mercure répandu peut se déposer dans le bâtiment (dans le béton, l'acier, le bois etc.) et s'évaporer bien après que l'incident a eu lieu ("mémoire du mercure" ou mercure historique).
- Il n'y a aucune raison de supposer qu'il existe une corrélation entre les fuites au niveau du matériel et la température ambiante. La température de fonctionnement de l'équipement proprement dit et son niveau technique sont beaucoup plus importants dans ce contexte.
- Lorsque la température ambiante est élevée (principalement en été), le débit de la ventilation est plus élevé de manière à maintenir une température acceptable dans la salle (40°C max.). Mais lorsque le débit de la ventilation est élevé, le mercure répandu s'évapore plus rapidement et l'on dispose par conséquent de moins de temps pour l'enlever.

On peut donc conclure qu'il existe bien un facteur climatique et saisonnier, mais qu'il ne s'applique qu'au mercure qui se dégage dans la salle des cellules, soit directement en cas de fuite soit indirectement à partir de la "mémoire de mercure" de la salle. Cela signifie que ce facteur climatique et saisonnier perd de l'importance lorsqu'on réduit le volume des fuites et lorsque le niveau du mercure "historique" dans le bâtiment est faible.

Elimination du mercure contenu dans les effluents industriels gazeux

Les effluents industriels gazeux concernent tous les dégagements de gaz provenant du processus par lesquels du mercure peut être émis dans l'atmosphère en dehors de l'air de ventilation de la salle des cellules et de l'hydrogène gazeux. Les principales sources sont les bacs d'extrémités et les événements étanches des pompes à mercure. Les aspirateurs sont habituellement reliés à un système de ventilation distinct.

Absorption sur du carbone activé imprégné

Description : le mercure contenu dans l'effluent gazeux est enlevé par absorption sur du carbone activé imprégné de soufre ou d'iode.

Niveaux atteints : il existe de nombreux exemples indiquant une émission spécifique de mercure proche de zéro. Solvay à Roermond (Pays-Bas) atteignait un niveau de concentration inférieur à 0,003 mg Hg/m³ d'air, ce qui correspondait à 0,001 g Hg/tonne de capacité de chlore (l'installation a été fermée à la fin de 1999). Akzo Nobel à Bohus (Suède) fait état, pour 1997, d'une émission de 0,03 kg de Hg avec les dégagements de gaz du processus, correspondant à 0,0003 g Hg/tonne de capacité de chlore (pas de cornue de récupération du chlore). Solvay à Martorell (Espagne) indique un niveau d'émission de 0,01 g Hg/tonne de capacité de chlore. Il faut noter la génération de déchet contaminés.

Réaction en calomel

Description : le mercure contenu dans l'effluent gazeux est converti en Hg₂Cl₂ (calomel ou chlorure mercureux) par addition de chlore. Le Hg₂Cl₂ est ensuite absorbé dans une colonne à garnissage. Ce garnissage peut être régénéré au moyen de saumure chlorée, qui est recyclée dans le circuit de saumure de la cellule à mercure.

Niveaux atteints : la concentration de mercure résiduel communiquée est de 0,05 à 0,1 mg/m³, ce qui correspond à une émission de 0,006 à 0,01 g Hg/tonne de capacité de chlore [UBA (D), 1997]. Cela étant, ICI a indiqué que l'élimination du calomel de l'effluent gazeux qui s'échappe n'est pas toujours satisfaisante lorsqu'on utilise un simple circuit de lavage fluidifié (à lit mobile) et pourrait entraîner des émissions nocives de mercure dans l'air.

Coût : le coût a été estimé à 1,3 euro (2,58 DEM) par tonne de capacité de chlore pour une installation avec une capacité de 100 000 tonnes de chlore par an et un volume d'effluent gazeux de 2 000 m³/h [UBA (D), 1997].

Lavage à la saumure chlorée ou à l'hypochlorite

Description : généralement, ces procédés font appel à des colonnes à garnissage avec une circulation d'hypochlorite ou de saumure chlorée à contre-courant. Le lavage avec la saumure chlorée produit du HgCl₂ qui forme un complexe mercure-chlore dans la saumure. Il faut enlever le chlore et la saumure peut alors être réutilisée. Avec le lavage par la solution d'hypochlorite alcaline, le mercure contenu dans les effluents gazeux du processus est également oxydé, mais l'on n'a pas besoin ensuite d'enlever le chlore. Il suffit de faire passer le gaz nettoyé dans un séparateur pour enlever les gouttelettes de liquide entraînées. Le mercure est recyclé par le biais de la saumure.

Niveau atteint par BASF à Anvers (Belgique) : la concentration de mercure dans le gaz industriel était de 50 ppb en 1997 (au sommet de la tour d'absorption), correspondant à une émission de 0,023 g de Hg par tonne de capacité de chlore, et 20 ppb en 1998 (moyennes mensuelles). Tous les gaz sont traités dans une tour d'absorption. La première Section sert à neutraliser le chlore contenu dans le gaz en le transformant en hypochlorite. Le mercure contenu dans l'effluent gazeux est en partie absorbé par l'hypochlorite dans la première section de la tour, aucune absorption n'ayant lieu dans la section supérieure puisqu'elle ne contient pas d'hypochlorite. La technique consiste à ajouter de l'hypochlorite au NaOH dans la section supérieure. Le meilleur rendement de l'absorption en 1998 est dû à une augmentation de l'hypochlorite dans la tour.

Coût : le coût a été estimé à environ 0,9 euro (1,74 à 1,77 DEM) par tonne de capacité de chlore pour une installation d'une capacité de 100 000 tonnes de chlore par an et un volume

d'effluent gazeux de 2 000 m³/h, avec un procédé de lavage par de la saumure chlorée ou une solution alcaline d'hypochlorite pour atteindre une concentration de mercure résiduel de 0,05 à 0,1 mg/m³, ce qui correspond à une émission de 0,006 à 0,01 g Hg/tonne de capacité de chlore [UBA (D), 1997].

Élimination du mercure de l'hydrogène gazeux

La concentration d'équilibre du mercure dans l'hydrogène gazeux est fonction de la température et de la pression. Le courant d'hydrogène gazeux sort du décomposeur à une température de 90 à 130°C et il est quasiment saturé de vapeur de mercure (jusqu'à 400 mg/m³). La majeure partie du mercure est extraite par condensation et recueillie en abaissant la température du courant de gaz en une ou plusieurs étapes. Cette étape de refroidissement est généralement suivie par une absorption sur du carbone actif imprégné de soufre ou d'iode, mais il existe encore d'autres techniques.

Lavage à la saumure chlorée ou à l'hypochlorite

Description : comme ci-dessus dans la section concernant l'élimination du mercure dans les effluents industriels gazeux. Chez Akzo Nobel à Bohus (Suède), l'hydrogène gazeux est lavé avec de la saumure chlorée avant la phase d'absorption sur du charbon activé.

Niveau atteint : pas d'information.

Coût : pas d'information.

Absorption sur du carbone activé imprégné

Description : le mercure contenu dans l'hydrogène est enlevé par absorption sur du carbone activé imprégné de soufre ou d'iode, laissant une concentration de mercure dans l'hydrogène gazeux de 0,002 à 0,015 mg/m³ [Ullmann's, 1996]. Il faut noter la génération de déchets contaminés.

Niveaux possibles : il existe de nombreux exemples en Europe et cette technique est de plus en plus utilisée car le mercure contenu dans l'hydrogène est une importante source d'émission. Solvay à Anvers (Belgique) fait état d'un niveau de concentration d'environ 0,01 mg Hg/m³ d'hydrogène gazeux pour un débit maximum de 8 000 m³/h, correspondant à 0,003 g Hg/tonne de capacité de chlore. Les fournisseurs garantissent une concentration de 0,005 mg Hg/m³.

Coût : Atochem à Lavera (France) a installé un système à carbone actif sulfuré en 1997 pour enlever le mercure de l'hydrogène gazeux. L'installation possède une capacité de production de 166 000 tonnes de chlore par le procédé au mercure. Le coût total communiqué est compris dans la fourchette 0,45 à 0,5 millions d'euros, y compris l'échangeur thermique nécessaire pour amener la température à 20/25°C après l'étape de refroidissement, la tour équipée et les filtres nécessaires. Le carbone actif sulfuré doit être renouvelé tous les 2 à 3 ans. Sa durée de vie peut être supérieure, selon le rendement de l'étape de refroidissement, qui influe sur la concentration de mercure dans l'hydrogène gazeux.

Réaction chimique avec l'oxyde cuprique

BASF à Anvers (Belgique) indique qu'ils utilisent une réaction chimique avec du CuO après le refroidissement pour absorber le mercure. La concentration moyenne obtenue avec cette

technique est de 10 ppb après traitement, correspondant à un niveau d'émission de 0,003 g Hg/tonne de capacité de chlore

Absorption sur des oxydes cuivre/aluminium ou argent/zinc

On pourrait atteindre une concentration de mercure inférieure à 0,001 mg Hg/m³ d'hydrogène gazeux par absorption sur un oxyde de cuivre/aluminium ou un oxyde d'argent/zinc [Ullmann's, 1996].

4.2.1.2 Réduction des émissions de mercure dans l'eau

Dans l'installation de production de chlore, les effluents liquides contenant du mercure proviennent essentiellement :

du processus : purge de la purification de la saumure ; condensat et liqueur de lavage (lessive) provenant du traitement du chlore ; séchage de l'hydrogène ; lessive provenant de la filtration de la soude caustique ; fuites de saumure et produit élué de l'échange d'ions provenant du traitement de l'eau du processus

de l'eau de lavage provenant des opérations de nettoyage des cellules : bacs d'entrée et de sortie

de l'eau de rinçage provenant de la salle des cellules : nettoyage des sols, réservoirs, tuyauteries et appareillages démontés.

La plupart de ces effluents peuvent être recyclés dans le processus, mais la purge provenant de la purification de la saumure et l'eau de rinçage doivent généralement être soumises à un traitement puis rejetées. Les eaux usées contiennent du mercure sous forme de métal et des composés tels que du chlorure de mercure ainsi que de l'hydroxyde de magnésium, de l'hydroxyde ferrique et du carbonate de calcium.

Il peut aussi y avoir d'importantes émissions de mercure avec les eaux de ruissellement. Sur de nombreux sites, le sol est contaminé par du mercure provenant des dépôts d'émissions diffuses et/ou de décharges anciennes de déchets pollués. Le mercure filtre à travers le sol et finit par se retrouver dans les eaux de ruissellement.

Dans un site intégré, l'installation de production de chlore et celle de traitement des eaux usées peuvent communiquer des valeurs différentes. Il est recommandé de surveiller en permanence le niveau du mercure dans les eaux usées.

Description

La première étape pour réduire les émissions de mercure dans l'eau consiste à réduire la quantité d'eaux usées à traiter. D'après [Ullmann's, 1996], il est possible d'atteindre un taux d'eaux usées de 0,3 à 1,0 m³/tonne de chlore. Les rejets d'eau du processus chez Solvay à Roermond (Pays-Bas) étaient de 0,18 m³/tonne de capacité de chlore, soit une réduction spécifique en volume de plus de 90 % par rapport aux années 1970 [Dutch Report, 1998].

Le niveau du mercure dans les eaux usées est généralement réduit en plusieurs étapes par une combinaison de méthodes. On trouvera plusieurs exemples de traitement des eaux usées dans la section Niveaux possibles ci-dessous.

Niveaux possibles

Chez Hydro Polymers à Stenungsund (Suède), le système d'élimination du mercure dans les eaux usées consiste en un traitement à l'hydrazine, une sédimentation, des filtres à sable et des filtres à charbon activé. La concentration en mercure ainsi obtenue était inférieure à 20 µg/l en 1997, correspondant à une émission de 0,004 g Hg/tonne de capacité de chlore.

Chez Akzo Nobel à Bohus (Suède), le système d'élimination du mercure dans les eaux usées consiste en une unité mélangeuse dans laquelle on ajoute de l'hydrazine aux eaux usées, deux réservoirs de sédimentation, des filtres à sable, des filtres à charbon activé et des filtres échangeurs d'ions. Le débit des eaux usées était de 7 m³/h avec une teneur en mercure de 3 000 à 5 000 µg/l en 1997, soit une concentration en mercure de 5 à 8 µg/l d'eaux usées, correspondant à une émission de 0,005 g Hg/tonne de capacité de chlore. Pour ce site, l'émission totale de mercure dans l'eau était d'environ 0,045 g Hg/tonne de capacité de chlore, ce qui signifie qu'environ 10 % des émissions de mercure proviennent du processus, les 90 % restants sont des émissions provenant du mercure déposé/rejeté aboutissant dans les eaux de ruissellement.

Chez Solvay à Roermond (Pays-Bas), le système d'élimination du mercure dans les eaux usées consiste en une sédimentation du mercure solide et une précipitation chimique avec un sulfure (NaHS). Le débit des eaux usées était d'environ 3 m³/h soit une concentration en mercure de 30 µg/l d'eaux usées, correspondant à une émission de 0,005 g Hg/tonne de capacité de chlore. Pour ce site, l'émission totale de mercure dans l'eau était d'environ 0,1 g Hg/tonne de capacité de chlore, ce qui signifie qu'environ 5 % des émissions de mercure provenaient du processus, les 95 % restants étant des émissions provenant du mercure déposé/rejeté aboutissant dans l'eau de ruissellement (l'installation a été arrêtée à la fin 1999).

Chez ICI à Wilhelmshaven (Allemagne), le système d'élimination du mercure dans les eaux usées consiste en une précipitation chimique de sulfure mercurique suivie d'une filtration. Le débit des eaux usées est d'environ 15 m³/h (teneurs indiquées en AOX : 0,5 à 3 mg/l et DCO : 50 mg/l) soit une concentration en mercure d'environ 4 µg/l d'eaux usées, correspondant à une émission de 0,006 à 0,008 g Hg/tonne de capacité de chlore.

Chez Tessenderlo Chemie à Tessenderlo (Belgique), le système d'élimination du mercure dans les eaux usées consiste en une précipitation chimique par un sulfure suivie d'une filtration avec un filtre à couches. La concentration en mercure (HgS) qui en résulte dans les eaux usées est de d'environ 10 à 15 ppb, et les émissions totales dans l'eau pour ce site sont de 0,01 à 0,02 g Hg/tonne de capacité de chlore.

Chez Akzo à Hengelo (Pays-Bas), le système d'élimination du mercure dans les eaux usées consiste en une sédimentation du mercure solide et en filtres échangeurs d'ions. Le débit des eaux usées traité était d'environ 8 m³/h en 1997 soit une concentration en mercure d'environ 50 µg/l d'eaux usées, correspondant à une émission de 0,05 g Hg/tonne de capacité de chlore. Pour ce site, l'émission totale de mercure dans l'eau était d'environ 0,11 g Hg/tonne de capacité de chlore, ce qui signifie qu'environ 50 % des émissions de mercure proviennent du processus, les 50 % restants étant des émissions provenant du mercure déposé/rejeté aboutissant dans les eaux de ruissellement.

Chez BASF à Anvers (Belgique), le système d'élimination du mercure dans les eaux usées consiste en une étape de réduction par de l'hydroxylamine, suivie par une filtration et des filtres à charbon activé. L'émission de mercure provenant des eaux usées est de 0,055 g Hg/tonne de capacité de chlore.

Un système d'élimination du mercure proposé par des fournisseurs, De Nora par exemple, consiste en une oxydation par du chlore pour obtenir du chlorure mercurique (Hg₂Cl₂), suivie par une absorption dans un milieu échangeur d'ions. Une élutriation est réalisée avec de l'acide

chlorhydrique (HCl) qui sert ensuite à acidifier la saumure. Toutes les eaux usées sont recueillies et traitées avec une solution d'hypochlorite (OCI⁻) pour oxyder le mercure métallique. La valeur du pH est ajustée avec du HCl et l'effluent liquide est traité avec un léger excès de sulfite de sodium pour éliminer le chlore introduit. On a besoin de carbone activé à l'intérieur de la tour de déchloration pour éliminer les dernières traces de chlore, qui sont dangereuses pour la résine servant à absorber le mercure. Les eaux usées acides exemptes de chlore arrivent dans les échangeurs d'ions montés en série, remplis de résine *thyolique*, qui ramènent la teneur en mercure de l'eau à moins de 5 µg Hg/l. La résine doit être régénérée de temps à autre avec de l'acide HCl concentré. Le produit élué contenant du mercure est récupéré dans le circuit de la saumure et utilisé pour déchlorer/acidifier la saumure en circulation.

4.2.1.3 Elimination du mercure contenu dans la soude caustique

La soude caustique (à environ 50 %) qui sort des cellules à mercure contient de 2,5 à 25 mg/l de mercure métallique, en fonction du type de décomposeur et de la température. Pour certaines applications, on a besoin d'hydroxyde de sodium et de potassium très pur.

Description : la technique la plus courante pour réduire le niveau de mercure dans la soude caustique consiste en une filtration sur du charbon activé dans des filtres à plaques ou à bougie avec une couche auxiliaire. Le mercure est absorbé sur une couche auxiliaire spéciale en charbon et retiré du filtre sous forme de gâteau sec. Cette technique garantit une teneur maximale en mercure de 0,05 ppm dans la soude à 50 % pour une teneur en mercure comprise entre 5 et 20 ppm avant la filtration. Elle est utilisée par de nombreuses installations de chlore-alcali. On indique dans [Dutch report, 1998] que l'unité de filtration de la soude caustique est sensible aux fluctuations du débit et que l'on ne pourra atteindre des niveaux de mercure faibles que dans des conditions d'exploitation sans perturbations. Il convient de noter que la filtration au charbon actif génère des déchets contaminés par le mercure. Les gâteaux extraits du filtre peuvent être soumis à distillation pour récupérer le mercure.

Niveau possible : Hydro Polymers à Stenungsund et Akzo Nobel à Bohus (Suède) indiquent tous les deux pour 1997 une concentration de mercure résiduel dans la soude caustique de 5 à 10 µg/l NaOH 50 %, ce qui correspond à une perte de mercure de 0,01 à 0,02 g Hg/tonne de capacité de chlore. Akzo à Hengelo (Pays-Bas) indique pour 1997 une concentration de mercure résiduel dans la soude caustique de 40 à 60 µg/l NaOH 100 %, ce qui correspond à une perte de mercure de 0,03 à 0,05 g Hg/tonne de capacité de chlore.

Coût : le prix d'un filtre de 15 m² est d'environ 0,125 million d'euros et son installation, y compris tous les instruments nécessaires à son fonctionnement, 0,25 million d'euros (source FUNDA® filter). Il faut noter que les concentrations de mercure dans la soude caustique indiquées ci-dessus pour Hydro Polymers à Stenungsund et Akzo Nobel à Bohus (Suède) sont obtenues avec des surfaces filtrantes de 100 à 150 m² (100 000 à 120 000 tonnes de chlore par an).

4.2.1.4 Traitement des déchets contenant du mercure, y compris la récupération du mercure

Les divers procédés déjà décrits pour traiter les effluents gazeux et liquides et les produits contaminés par du mercure génèrent des déchets solides eux aussi contaminés. En outre, il y a également des déchets solides provenant des travaux de maintenance, de construction et de démolition qui peuvent contenir du mercure.

Avant de les traiter, il est capital de déterminer le type de déchets dont il s'agit, leur état chimique et la concentration de mercure. Cette détermination doit de préférence se faire par échantillonnage ; cela dit, les déchets étant par nature inhomogènes, l'échantillonnage s'avère

difficile. Il faudra donc quelquefois procéder par estimations. Ces déchets vont des boues semi-solides provenant du traitement de l'eau, de la saumure et de la soude caustique, du graphite et du charbon actif utilisés pour le traitement des gaz, des résidus du traitement en cornue et du mercure contenu dans les réservoirs/puisards jusqu'aux différents équipements métalliques contaminés, quelquefois revêtus de matériaux organiques tel que le caoutchouc. Le mercure peut se présenter aussi bien sous forme de métal que de composés inorganiques. Le tableau 4.5 indique les différentes possibilités de traitement des déchets mercuriels.

	Techniques de recyclage ou de récupération				Techniques d'évacuation
	Traitement physique/mécanique *	Lavage	Traitement chimique	Distillation	Décharge en fouille ou stockage souterrain
Matières provenant de la maintenance					
Solides provenant du traitement de l'eau et de la saumure					
Solides provenant du traitement de la soude caustique					
Solides provenant du traitement du gaz ; graphite provenant des décomposeurs					
Solides provenant des cornues (distillation)					
Remarques	Mercure métallique récupéré directement lors du traitement			Pour les résidus de la distillation, voir "Solides provenant des cornues"	

* y compris les options cryogénique et thermique

Tableau 4.5 : Possibilités de traitement pour les déchets contenant du mercure (mercuriels)
[Euro Chlor]

Il convient d'élaborer un plan de gestion des déchets pour chaque installation après consultation avec les autorités compétentes. Ce plan devrait inclure :

- les programmes et les données nécessaires permettant de suivre les procédures recommandées
- une description des différents types de déchets produits et les façon de minimiser leur génération
- les méthodes pour quantifier les types de déchets
- les procédures de stockage pour différents types de déchets
- les procédures de traitement, y compris la stabilisation et la destination finale des déchets. Avec description de tout traitement et évacuation des déchets hors site.
- les méthodes d'échantillonnage et d'analyse, et leur fréquence, avant et après le traitement des déchets.

Le choix de l'équipement, des matériels et des procédés et méthodes d'exploitation doit viser à la réduction des déchets et le mercure devrait autant que possible être recyclé dans le cadre du processus.

Le tableau 4.6 récapitule quelques techniques disponibles pour le traitement des déchets contenant du mercure, qui sont décrites plus en détail ci-après, avec leurs résultats typiques et il indique les autres sections du présent document où sont décrits la génération et les traitements des déchets.

Type de déchets (références)	Caractéristiques/Quantités typiques	Teneur en Hg avant traitement	Traitement	Teneur finale en mercure (mg/kg)
Boues provenant de la saumure	Déchets inorganiques jusqu'à 20 000 g/t de Cl ₂ , en fonction de la quantité de sel	< 150 mg/kg	Mise en décharge en fouille après stabilisation	
Boues provenant du traitement des eaux usées (effluents liquides)	Charbon activé 50 à 400 g/t de Cl ₂	10-50 g/kg	Distillation, Mise en décharge en fouille après stabilisation	Hg récupéré < 10 résiduaire
Boues de carbone provenant de la filtration de la soude caustique	Charbon activé 20 à 50 g/t de Cl ₂	150-500 g/kg	Distillation, Mise en décharge en fouille après stabilisation	Hg récupéré 20-200 résiduaire
Carbone du décomposeur	Charbon activé 10 à 20 g/t de Cl ₂	10-100 g/kg	Distillation, Mise en décharge en fouille après stabilisation	Hg récupéré 20-200 résiduaire
Filtres des effluents gazeux (dégagement de gaz)	Charbon activé 10 à 20 g/t de Cl ₂	10-200 g/kg	Traitement chimique Mise en décharge en fouille après stabilisation	Hg récupéré 20-200 résiduaire
Boues provenant des réservoirs de stockage, puisards etc.	Peut en contenir des quantités considérables	Teneur en mercure souvent élevée	Distillation	Hg récupéré
Garnissage en caoutchouc	Variable	Variable	Bain acide, cryogénique et/ou lavage Incinération	300
Matériaux métalliques enduits	Pollution de la surface	Habituellement < 0,1 %	Thermique, coupés et lavés, ou cryogénique	
Éléments de construction en acier/fer	Quantités variables	Inhomogène habituellement < 1 %	Bain acide Vendus comme ferrailles	< 5-10
Béton et autres déchets de construction	Quantités variables	Inhomogène habituellement < 0,1 %	Mise en décharge en fouille comme déchets spéciaux ou déchets divers selon la teneur	> 10 <10

Tableau 4.6 : Quelques techniques disponibles, avec leurs résultats typiques, pour le traitement des déchets contenant du mercure (déchets mercuriels)

[Euro Chlor], [Stenhammar]

La législation applicable aux déchets contenant du mercure varie d'un pays à l'autre. Certains pays ne possèdent pas de cornues de distillation pour récupérer le mercure, et stockent tous les déchets dans des décharges telles des mines ou des décharges contrôlées. Cela aussi joue un rôle sur la façon dont les déchets sont traités, manipulés, recensés et enregistrés.

Boues provenant de la saumure

S'il reste encore une quantité de chlore dans la saumure qui sort de la cellule, le mercure restera sous une forme ionique soluble. Ainsi, lorsqu'on filtre la saumure pour en éliminer les impuretés précipitées, la seule pollution mercurielle est celle du mercure soluble dans la liqueur mère qui est piégée à l'intérieur du gâteau du filtre. On peut le supprimer en lavant le gâteau avant de l'évacuer. Il n'y aurait donc que très peu de mercure dans les solides finals pouvant être évacué vers les décharges en fouille normales. Dans certains cas, à cause des matériaux utilisés pour construire l'installation, on ne peut assurer un excédent de chlore dans le circuit de la saumure. Dans ces conditions, on pourra laver le gâteau avec de l'hypochlorite, pour resolubiliser le mercure qui peut être recyclé vers le circuit de saumure. Mais cela peut par contre soulever des problèmes au niveau de l'équilibre de l'eau. L'autre solution consiste soit à distiller le gâteau de filtrage en cornue soit à l'envoyer dans une décharge, selon sa teneur en mercure. Dans de telles conditions, l'utilisation de sel sous vide minimiserait les quantités à distiller ou à envoyer à la décharge.

Les boues peuvent être distillées dans une cornue de récupération ou stockées sur le site, en général après un traitement au sulfure de sodium pour convertir le mercure dans un sulfure insoluble. Les boues sont également stockées dans d'anciennes mines de sel qui ne sont plus exploitées, ou dans des fûts sûrs (comme cela est le cas dans certaines installations en Allemagne) sans subir de traitement préalable.

Déchets solides

(Traitement mécanique/physique (notamment cryogénique et thermique))

On peut recourir au traitement mécanique si l'on est en présence d'importantes quantités de mercure métallique. Les techniques comprennent le brossage, les vibrations aux ultrasons, l'aspiration et/ou la congélation à l'azote (pour l'acier revêtu de caoutchouc). Le traitement thermique, par exemple projection de sable chaud dans un lit fluidifié ou pyrolyse dans un four, est une solution alternative pour les matériaux métalliques enduits. Comme avec chaque type de traitement, il convient de s'employer à réduire les émissions de mercure dans l'air et d'éviter les interactions entre les milieux [Euro Chlor report, 1997], [Euro Chlor Env. Prot.3, 1999].

Traitement à l'eau

Le traitement à l'eau dans des machines à laver fermées avec des jets haute pression peut détacher le mercure qui continue d'adhérer [Euro Chlor report, 1997].

Traitement chimique

Pour le traitement chimique, on peut utiliser de l'hypochlorite, de la saumure chlorée, de l'acide chlorhydrique ou des solutions de peroxyde d'hydrogène. Le mercure dissous peut être recyclé dans le courant de saumure ou récupéré dans le circuit de traitement de l'eau [Euro Chlor report, 1997].

Distillation

On peut procéder à la distillation du mercure provenant des déchets solides dans des unités de distillation spéciales. Pour pouvoir être distillé, le mercure doit se présenter dans sa forme élémentaire. Cela signifie que certains déchets solides (par exemple lorsque le mercure est présent sous forme de sel) ne peuvent pas être distillés. Il faut attacher une attention particulière au traitement des effluents gazeux de ces installations. La filtration au charbon activé peut se révéler une bonne solution (voir la section sur l'élimination du mercure dans les effluents gazeux dans 4.2.1.1) [Euro Chlor report, 1997].

Le traitement en cornue (distillation) élimine une grande partie du mercure. La teneur en mercure résiduel indiquée est inférieure à 50 mg/kg de déchets [Dutch report, 1998], éventuellement après des traitements répétés. Ce mercure est récupéré sous forme de mercure métallique et il peut être stocké en vue d'un apport ultérieur aux cellules.

Après le traitement, les déchets peuvent être refroidis par ventilation. Cet air de ventilation contient une faible quantité de mercure. Akzo à Hengelo (Pays-Bas) a indiqué une émission de mercure de 0,006 g Hg/tonne de capacité de chlore avec l'air de refroidissement de l'unité de récupération du mercure en 1997. Solvay à Roermond (Pays-Bas) a indiqué une émission de mercure de 0,1 g Hg/tonne de capacité de chlore avec l'air de refroidissement de l'unité de récupération du mercure en 1996 [Dutch report, 1998].

Le résidu solide est soit envoyé dans une décharge en fouille soit stocké enterré.

Récupération du mercure

Après son traitement, le mercure peut être récupéré et réutilisé. On peut récupérer du mercure à partir :

- des boues du traitement de la soude caustique
- du traitement de l'hydrogène et des effluents gazeux si l'on utilise des procédés chimiques
- des boues du traitement de l'eau
- de l'unité de distillation du mercure
- de la zone affectée à la manipulation des pièces polluées par le mercure (par exemple lorsqu'on change le graphite du décomposeur).

Evacuation finale

Dans la majorité des cas, les résidus solides contenant du mercure qui proviennent d'un traitement doivent être stabilisés avant de pouvoir être évacués. Cette stabilisation sert à transformer le mercure métallique en un état chimique plus stable de manière à réduire le risque de le voir filtrer à travers le site de la décharge à court ou à long terme. Dans de nombreux cas, le mercure est traité avec du soufre ou des composés de soufre pour être transformé en sulfure de mercure ou avec du sélénium pour donner du séléniure de mercure. Ce traitement peut également être combiné avec une stabilisation physique, par exemple dans des matériaux à base de ciment.

Pour leur évacuation définitive, les résidus peuvent être envoyés dans une décharge (pour déchets spéciaux ou non, en fonction de la teneur en mercure), dans des aires de stockage profondément enfouies dans la roche (actuellement à l'étude en Suède) ou dans des mines de sel.

4.2.2 Conversion des installations de la filière mercure à la filière membrane

Description

La conversion des installations fonctionnant avec des cellules à mercure à la technique de la membrane présente l'avantage d'éviter toute perte future de mercure dans l'environnement et de réduire la consommation d'énergie. Cette conversion implique des modifications techniques, qui dépendent de la situation existante. La majorité des exploitants d'installations à cellules à membrane ont soit construit une nouvelle installation "en pleine nature" soit développé la capacité de production avec une nouvelle installation jouxtant les installations à mercure. Certains ont entièrement reconverti leur installation existante, mais il existe aussi des exemples de conversion partielle. La figure 4.2 ci-après indique les principales modifications qui doivent être apportées à une installation existante lors du passage de la cellule à mercure à la technique de la membrane.

Du point de vue technique, toutes les installations produisant du chlore-alkali selon la filière mercure peuvent être converties. L'aspect économique peut varier d'un site à l'autre (voir tableau 4.8, page XX).

1	Alimentation en énergie	9	Circuit de la saumure
2	Traitement du chlore	10	Circuit de la soude caustique
3	Traitement de l'hydrogène	11	Evaporation de la soude caustique
4	Sel solide	12	Soude caustique liquide à 50 %.
5	Régénération de la saumure	13	Déchloration secondaire
6	Purification I	14	Déchloration primaire
7	Purification fine II	15	----- : unités à rajouter pour passer de la
8	Bâtiment de la salle des cellules		filière mercure à la filière membrane

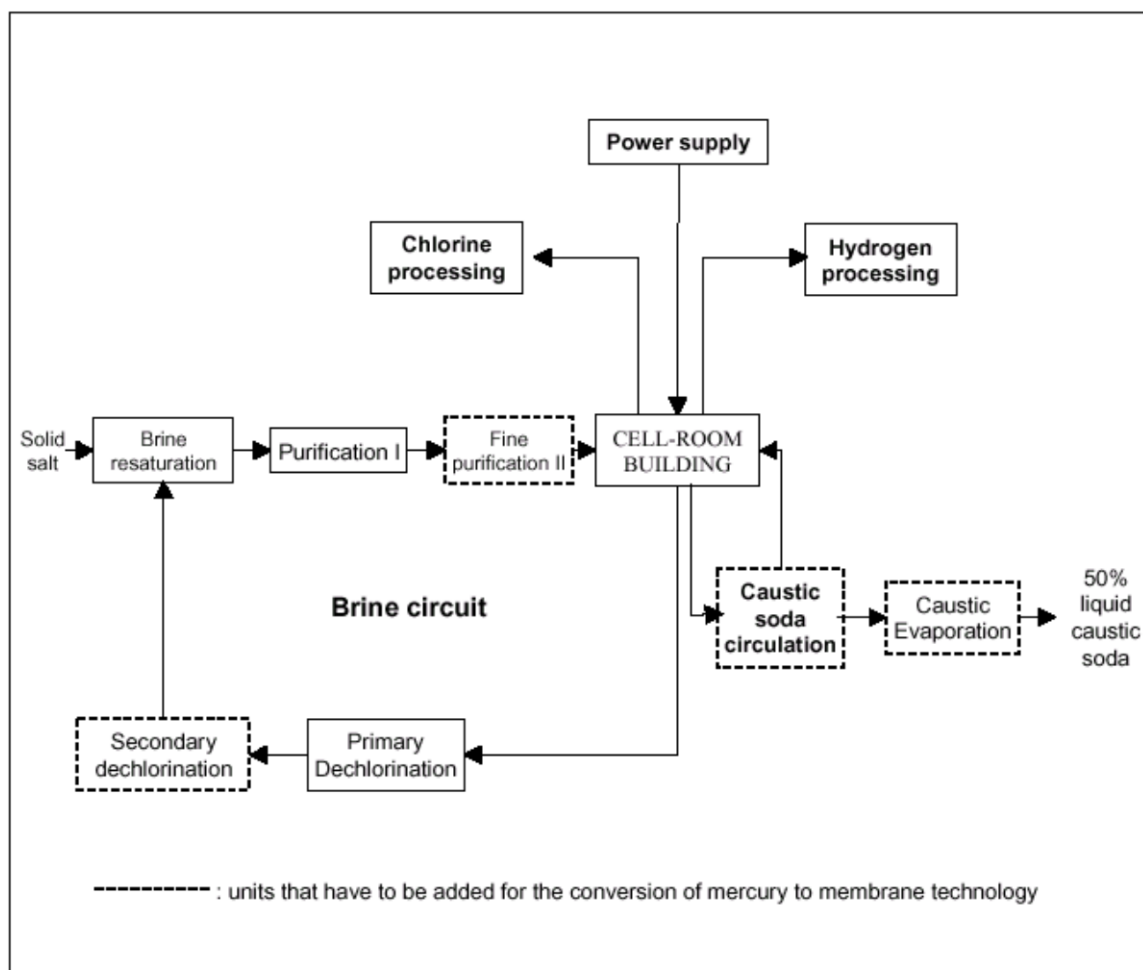


Figure 4.2: Mercury plant conversion to membrane technology

Based on [Dibble-White, 1988]

Figure 4.2 : Conversion d'une installation à mercure à la technique de la membrane
d'après [Dibble-White, 1988]

Les principales modifications à apporter à une installation existante pour passer de la filière mercure à la filière membrane portent notamment sur :

1. Le circuit de la saumure

La principale préoccupation concerne la pureté de la saumure qui alimente le circuit de la salle des cellules. Comme on l'a déjà indiqué dans le chapitre 2, les électrolyseurs à membrane requièrent une saumure plus pure que les cellules à mercure. L'expérience a montré que, dans la filière mercure, on peut réutiliser le circuit de la saumure après avoir éliminé le mercure et soigneusement nettoyé le système. Il faut vidanger la saumure et nettoyer la totalité du circuit pour en enlever les dépôts d'impureté et solubiliser le mercure pour le récupérer. Pour améliorer les performances des cellules à membrane, il faut aussi ajouter une seconde étape de purification de la saumure, habituellement à l'aide d'unités échangeuses d'ions. Il sera peut-être nécessaire de remplacer certains équipements, tels que les garnitures en caoutchouc, les plastiques et les joints d'étanchéité en matériaux contenant du calcium et du magnésium pour éviter une pollution de l'unité échangeuse d'ions.

On a besoin d'une nouvelle installation haute performance de déchloration de la saumure capable de ramener le chlore résiduel à des niveaux inférieurs à ceux qui pouvaient désactiver les résines échangeuses d'ions de la seconde étape de purification de la saumure. Généralement, on a recours soit à une réduction chimique à l'aide de sulfite de sodium (par exemple Solvay à Jemeppe, Belgique), soit à une réduction catalytique soit à une absorption sur du carbone activé, en fonction du type de sel et des aspects économiques généraux.

Il existe une différence dans l'économie de l'eau entre les circuits à membrane et à mercure. Il y a également une différence au niveau des débits massiques, le recyclage de la saumure étant plus élevé, à capacité identique, dans les installations à cellules à mercure que dans celles à cellules à membrane. Lors d'une conversion, il faut donc tenir compte aussi bien de l'économie de l'eau que des débits massiques.

On a besoin d'acide chlorhydrique (HCl) très pur pour acidifier la saumure et il faudra peut-être installer un brûleur de HCl.

2. Le bâtiment de la salle des cellules

Il apparaît que l'on peut réutiliser les bâtiments existants de la salle des cellules pour y loger les électrolyseurs à membrane. Le gain de place réalisé permet, en théorie, d'installer jusqu'à 400 % de capacité en plus dans les bâtiments existants avec la technique à membrane. Cela dit, on a besoin d'un espace propre pour les cellules à membrane. La décision de réutiliser ou non un bâtiment existant dépendra :

- de l'état des bâtiments existants
- de la disponibilité d'un espace pour une nouvelle salle des cellules
- des économies réalisées grâce à la réduction des pertes de production.

Certains bâtiments anciens se révéleront peut-être en mauvais état, justifiant un remplacement intégral. Des questions d'environnement aussi peuvent inciter à envisager le remplacement du bâtiment. Cela s'applique en particulier lorsque les structures en béton existantes sont contaminées par du mercure, et que les émissions se poursuivront même après le remplacement des cellules à mercure. Lors de la conversion de l'installation à mercure de Associated Octel à Ellesmere Port (R.U.), on a indiqué avoir conservé la salle des cellules existante, mais en attachant la plus grande attention à la décontamination du mercure sur le site et à l'hygiène pour le personnel [Lott, 1995].

Certaines installations de chlore-alcali disposent d'un espace disponible à proximité des salles des cellules existantes. On peut dans ce cas ériger un nouveau bâtiment pour les cellules tout en réutilisant d'autres systèmes de l'installation sur le site. Certaines sociétés, disposant de beaucoup d'espace, ont réussi à installer les deux techniques, mercure et membrane, dans la même salle des machines, sans aucun problème de contamination des membranes ou des produits [Bayer Uerdingen, 1998]. Le bâtiment doit également pouvoir supporter le poids normalement plus élevé des électrolyseurs à membrane.

Le principal avantage d'un nouveau bâtiment est que cela permet de minimiser les pertes de production liées à la conversion, puisque sa construction et l'installation des électrolyseurs peuvent se faire tout en continuant à produire dans l'ancien bâtiment. En 1997, Borregaard en Norvège a converti son installation de production de chlore-alcali selon la filière mercure de Sarpsborg en une installation selon la filière à membrane, en construisant une toute nouvelle salle des cellules. L'arrêt de la production a été de 7 semaines. [Dibble-White, 1988] fait état d'un cas dans lequel le bâtiment a été réutilisé et la production a pu continuer pendant la conversion grâce à l'exploitation d'autres salles des cellules à d'autres endroits du site. Dans ce cas d'espèce, la perte de production a été négligeable, ce qui n'est pas le cas s'il n'existe qu'une seule salle des cellules.

3. Les électrolyseurs

La conception et le fonctionnement des électrolyseurs sont fondamentalement différents et aucune pièce ne peut être réutilisée.

4. L'alimentation en énergie

La réutilisation des redresseurs dépend du type de configuration des cellules à membrane et des besoins en énergie. La décision de renouveler ou non l'alimentation en énergie est fonction, entre autres, de l'équilibre entre les investissements et les dépenses de fonctionnement. Etant donné que, sauf quelques rares exceptions, les installations existantes sont unipolaires, on devrait pouvoir réaliser une conversion unipolaire en utilisant les redresseurs et les transformateurs existants. On peut aussi procéder à des conversions bipolaires en conservant l'alimentation en énergie existante, dont on a un exemple avec la conversion de Donau Chemie à Brückl, Autriche en 1999 [Schindler]. Il importe d'apporter une attention particulière à l'étude de la tension, pour garantir que l'on parviendra à la contrôler de façon adéquate pour le système à membrane.

5. Equipements pour le traitement des gaz

Le captage et le traitement du chlore et de l'hydrogène ne diffèrent pas fondamentalement dans les installations à cellules à membrane par rapport au procédé au mercure. Les étapes liées à l'élimination du mercure sont supprimées. Le principal problème pour la nouvelle salle des cellules est la méthode de contrôle de la pression des gaz. La technique à membrane demande une pression différentielle constante entre l'hydrogène et le chlore. Cela signifie qu'il faut ajouter au système de contrôle déjà en place un dispositif de surveillance de la pression différentielle.

Le chlore et l'hydrogène gazeux sortent de la cellule à une température plus élevée que dans la filière mercure. Ils seront saturés de vapeur d'eau, de sorte que les refroidisseurs des gaz supporteront des charges plus élevées, et que le condensat obtenu sera lui aussi plus volumineux. Un nouveau matériel de refroidissement sera peut-être nécessaire.

Le chlore provenant des cellules à membrane contient plus d'oxygène, qu'il faudra peut être éliminer pour certaines applications avant de poursuivre l'utilisation du chlore en aval. Pour cela, il faut envisager une liquéfaction complète suivie par une évaporation du chlore liquide. Les unités de liquéfaction doivent être plus grandes que celles actuellement en service.

6. Traitement de la soude caustique

La technique des cellules à mercure donne de la soude caustique à 50 %. Les cellules à membrane requièrent un système de recyclage associé à un échangeur de chaleur et une unité de dilution et produit de la soude caustique à 33 %. Si l'on a besoin de soude plus concentrée, on aura également besoin d'une unité d'évaporation.

7. Tuyauterie du processus

Il n'est pas recommandé de chercher à réutiliser les tuyauteries existantes lors du passage à la filière membrane, étant donné que leur implantation est souvent très différente de celle requise par les électrolyseurs à membrane. Il peut aussi arriver que les tuyauteries existantes soient réalisées dans un matériau incompatible avec les électrolyseurs à membrane.

Principaux résultats obtenus

La conversion à la technologie des membranes évite les émissions futures de mercure dans l'environnement et réduit la consommation d'énergie. Mais la portée de cette réduction de la consommation totale d'énergie dépendra des caractéristiques d'exploitation avant et après la conversion. Pour l'installation de Borregaard à Sarpsborg (Norvège), les cellules à membranes qui viennent d'être installées ont entraîné des économies d'énergie électrique de 30 % par tonne de NaOH à 100 % par rapport au procédé au mercure utilisé auparavant (voir tableau 4.7). Selon Euro Chlor, on estime le gain typique d'énergie après la conversion à 15 % et l'économie totale d'énergie à 10 %.

Effets réciproques (interactions) entre les milieux

Il n'y a aucune interaction directe entre les milieux. On évite les émissions futures de mercure et la consommation d'énergie est réduite. Pendant la conversion, on peut s'attendre à une augmentation temporaire des pertes de mercure dans l'environnement, en raison de la démolition des anciennes cellules. Qui plus est, le processus de mise hors service génère des quantités substantielles de déchets pollués par du mercure.

Il faut noter que, comme résultat de la conversion, une grande quantité de mercure devient disponible (en moyenne 1,8 kg/tonne de capacité de Cl₂). Ce mercure peut, potentiellement, être libéré dans l'environnement dans son ensemble. Actuellement, il n'existe aucune législation régissant le traitement du mercure en provenance des installations de chlore alcali, à l'exception de la Suède qui a interdit les exportations de mercure.

Motivation

Une conversion peut être motivée soit par l'obligation formulée par une autorité d'une production exempte de mercure soit à l'instigation d'un exploitant pour des raisons économiques telles que l'augmentation de la demande de soude caustique, d'acide chlorhydrique ou de chlore et/ou à cause de modifications importantes rendues nécessaires par la vétusté de l'équipement.

Installations de référence

De nombreuses installations dans le monde sont passées de la filière mercure à la technique des cellules à membrane. Les augmentations de capacité observées en Europe à la fin des années 1980 et au début des années 1990 découlent toutes de la mise en place de la filière membrane. Une conversion bien documentée est celle de l'installation de chlore-alcali d'Associated Octel à Ellesmere Port (R.U.), en 1992 [Lott, 1995].

Le tableau 4.7 ci-après présente les données relatives au passage à la technique des membranes de l'installation de chlore-alcali Borregaard à Sarpsborg (Norvège) en 1997.

Aspects économiques - Dépenses d'investissement liées à la conversion

On a fait de nombreuses estimations concernant le coût en capital de la conversion des salles des cellules et elles varient inévitablement d'une installation à l'autre, même sur la base d'une capacité normalisée. Des écarts encore plus importants dans les estimations publiées sont imputables au problème classique des limites - c'est-à-dire ce qui est compris et ce qui ne l'est pas. Les dépenses d'investissement d'une conversion applicable à une salle de cellules à mercure classique devraient inclure non seulement le coût des électrolyseurs mais aussi, au minimum, les dépenses d'investissement indissolublement liées au recyclage de la soude caustique, à l'évaporation de la soude et à la purification secondaire et la déchloration de la saumure. Dans de nombreux cas, on aura besoin d'investir en plus dans un refroidissement complémentaire des gaz, de nouveaux redresseurs-transformateurs (et éventuellement dans une nouvelle alimentation et de nouveaux appareillages électriques), de nouveaux bâtiments, la mise hors service et le nettoyage du site. Les dépenses d'investissement indiquées vont de 194 jusqu'à 700 euros par tonne de capacité de chlore.

Ce calcul est encore compliqué par les facteurs d'équilibre réciproque qui existent entre les dépenses d'investissement et les dépenses de fonctionnement. Une installation conçue pour fonctionner avec une densité de courant élevée peut se révéler plus économique en matière d'investissements initiaux mais se traduire par une augmentation des dépenses de fonctionnement et de la consommation d'énergie. Le développement de membranes à faible tension tend à faire pencher la balance vers des densités de courant plus élevées - mais une pression, due à la réglementation, sur la consommation d'énergie peut provoquer un renversement de la tendance et un accroissement des dépenses d'investissement.

Le tableau 4.7 illustre un passage des cellules à mercure à la technique des cellules à membranes et le tableau 4.8 représente une étude comparative des coûts indiqués pour une telle conversion.

Contexte des anciennes unités de production

- Salle des cellules construite en 1949 : 3 étages, 122 cellules
- Emissions de mercure dans l'air : 1,4 g/tonne de capacité de chlore
- Emissions d'eau mercurielle (procédé échangeur d'ions eau) 0,25 g/tonne de capacité de chlore

Motivation à la base de la conversion

- Demande de la part des autorités norvégiennes d'un procédé exempt de mercure
- Nécessité d'accroître la production d'hydroxyde de sodium et désir d'abaisser les dépenses d'exploitation

La conversion

- Décision de convertir : automne 1995
- Exécution de la conversion : automne 1997
- Durée de la mise à l'arrêt : 7 semaines

Caractéristiques de la nouvelle installation

- Capacité de 40 000 tonnes de Cl_2 /an à 4,35 kA/m²
- Fournisseur : Asahi Glass Co. Ltd. Japon
- Etude technique : Krebs-Swiss
- Electrolyseur : AZEC-B1 bipolaire, 4 électrolyseurs de 75 cellules chacun
- Superficie des membranes : 2,88 m² par cellule
- Membrane : Flemion 893

Equipement réutilisé

- Redresseurs
- Unités de traitement de l'hydrogène et de production d'HCl
- Section liquéfaction du chlore et compression

Equipement nouveau

- Salle des cellules pour les électrolyseurs : le bâtiment existant a été jugé trop vieux et contaminé par le mercure
- Section électrolyse
- Circuit de la saumure : unité de filtration de la saumure, unité échangeuse d'ions, unité de déchloration de la saumure
- Unité de concentration de l'hydroxyde de sodium et circuit d'évaporation
- Unité de séchage et unité d'absorption du chlore gazeux
- Alimentation en énergie et câblage (à l'exclusion des redresseurs)
- Pompes, instruments et tuyauterie

Coût de la conversion

- Le coût total de la conversion s'est chiffré à environ 210 millions de KRN (26,6 millions d'euros en octobre 1997) correspondant à environ 665 euros/tonne de capacité de chlore. Ce chiffre comprend les 2,4 millions d'euros pour le nettoyage de l'ancienne installation et le stockage des déchets pollués par le mercure mais n'inclut pas la dépollution du sol.

Avantages économiques

- Electricité : économie de 30 % par tonne de NaOH à 100 %
- Personnel : réduction de 25 %
- Un peu de mercure vendu pour des piles, des instruments et à des installations de chlore-alcali utilisant la filière mercure
- Rentabilité des capitaux investis : 5 ans (en fonction du marché de la soude caustique)

Mise à l'arrêt

- Pas de nettoyage du sol pollué par le mercure
- Surveillance des émissions de mercure dans l'air provenant de l'ancienne salle des cellules
- Construction d'une décharge étanche pour les déchets pollués par le mercure : 1 800 m³, 3 membranes spéciales séparées par des dispositifs étanches de filtre à sable. Ce bunker est ventilé et l'air de ventilation est amené jusqu'à un filtre à charbon. La majorité des déchets consistait en matériel industriel contaminé par le mercure (acier et acier à revêtement caoutchouc).
- 95 tonnes de mercure retiré des cellules.

Tableau 4.7 : Données relatives à la conversion à la filière membrane de l'installation de chlore-alcali de Borregaard [de Flon, 1998].

Source Installation/base (année de la conversion)	Capacité annuelle install. (t Cl ₂)	Investisse ment en monnaie d'origine	Investisse ment en euros	Euros /tonne Cl ₂	Observations
(Lindley, 1997) Union Européenne PSPARCOM impact	Calcul pour 1 t de chlore	ERO 560- 610	560-610 M	560-610	Hypothèses du cas le plus défavorable, coûts hors conversion inclus
(Lindley, 1997) Union Européenne PSPARCOM impact	Calcul pour 1 t de chlore	EURO 360	360 M	360	"Cas idéal", pas de modifications de l'alimentation en énergie ni des bâtiments
(SRI Consulting, 1997) Installation de chlore moyenne d'Europe de l'Ouest	157 000	USD 111M	92,5 M Avril 1997	590	Hypothèses du cas le plus défavorable, coûts hors conversion (unités de séchage du chlore, de liquéfaction, de l'agent décolorant etc.) et coût de l'élimination inclus
(Schindler) (UBA (A), 1998) Donau Chemie, Brückl, Autriche (1999)	60 000	ATS 200 M	14,5 m taux conve. fixe de l'UME	242	Alimentation en énergie et bâtiment de la salle des cellules réutilisés, coûts hors conversion inclus tels que les modifications en aval et la capacité supérieure de HCl et de décolorant ; nettoyage du site non incluse
		ATS 160 M	11,6 M taux conve. fixe de l'UME	194	Coût de la conversion pure, coût estimé de l'élimination des déchets non inclus
(Schubert) (Chemie Prod Mai 2000) (de Flon 1998) Bayer, Domagen, Allemagne (1999)	300 000	DEM 240 M	122,7 M taux conve. fixe de l'UME	409	Coût total y compris l'étude technique (ingénierie) et la construction (nouvel équipement 170 M DEM) ; bâtiment de la salle des cellules, filtration de la saumure, équipement pour le traitement des gaz H ₂ et Cl ₂ et compresseurs réutilisés ; démontage de la plupart des cellules Hg non compris ;
(de Flon, 1998) Borregaard, Sarsborg, Norvège (1997)	40 000	NOK 210 M	26,6 M Octobre 1997	665	redresseurs réutilisés ; nouvelle salle des cellules ; nouveau circuit de la saumure ; étude et construction d'une décharge en fouille ; coûts hors conversion inclus
(Lott, 1995) Associated Octel, Ellesmere Port, GB (1992)	40 000	GBP 11,6 M	14,5 M Janvier 1995	362,5	"anciens" coûts (pas d'expérience pratique antérieure), inclut le nettoyage et l'élimination des parties polluées de l'installation (à l'exclusion du sol)
(Garcia Ara) Aragonesas, Vilaseca, Espagne, (nouvelle capacité associée à une installation à mercure 1992/1998)	40 000	ESP 4660 M	28 M taux conve. fixe de l'UME	700	équipement des cellules (env. 150 à 170 Euros/t Cl ₂), alimentation en saumure (sel gemme), redresseurs, nouveau bâtiment, formation et mise en service inclus ; ne sont pas inclus les unités de concentration, de liquéfaction et d'évaporation de la soude caustique pour l'élimination de l'oxygène
Akzo Nobel, Skoghall Suède (2000) Akzo Nobel, Skoghall Suède (conversion d'un type de cellule à membrane en un autre 1999)	75 000	SEK 250	29 M Décembre 1999	387	nouvelle salle des cellules, redresseurs, cellules et évaporation de la soude caustique inclus
Oxy Tech Systems, Inc 1998 Calcul adapté d'un projet de conversion actuel	122 500	USD 56,2 M	51 M Avril 1998	416	coût net : pas de modifications dans l'alimentation en énergie ni de reconstruction, y compris quelques travaux de légère remise en état des équipements existants
(SEPA, 1997) Akzo Nobel, Bohus, Suède (estimé 1997)	100 000	SEK 250 M	29 M Octobre 1997	290	redresseurs, nettoyage du site et élimination des déchets non inclus
UHDE GmbH, 1998 Coûts moyens de la conversion	Calcul pour 1 t de chlore	DEM 500	255 M Décembre 1998	255	Coût de conversion moyen à l'exclusion de l'élimination
Asahi glass Co, 1998	166 000	JPY 500 M	35,4 M Décembre	213	Coût de la conversion : y compris redresseurs, à l'exclusion de l'élimination

Coûts moyens de la conversion			1998		
-------------------------------	--	--	------	--	--

Tableau 4.8 : Etude comparative des coûts de conversion communiqués

Sur la base de [UBA(A), 1998] et de contacts personnels avec les exploitants et les fournisseurs

Généralement, les coûts de conversion excédant 600 euros/tonne Cl₂), incluent des coûts qui ne sont pas directement liés à la conversion, tels que la construction d'une décharge en fouille, le nettoyage du site, la formation du personnel, l'augmentation de la capacité, la mise en service etc. Les coûts compris entre 400 et 600 euros comprennent généralement une nouvelle salle des cellules, l'alimentation en énergie, l'élimination des déchets, les modifications en aval etc. Les coûts de conversion minimum indiqués vont de moins de 200 à 400 euros par tonne de capacité de chlore, et incluent généralement un certain coût pour l'évacuation des déchets et/ou le nettoyage des parties polluées.

Selon Euro Chlor un coût typique de conversion se situe aux alentours de 530 euros par tonne de capacité de chlore. Il inclut théoriquement l'étude technique, le matériel et la réalisation ainsi que le démontage et le nettoyage des anciennes cellules à mercure et des tuyauteries. Il ne comprend pas les nouveaux bâtiments, les services supplémentaires ou la réhabilitation du site.

Le coût du manque à gagner (perte de production) peut être un facteur important dans les aspects économiques de la conversion. Certaines techniques, par exemple la préfabrication permettent de réduire la durée des arrêts au maximum. L'installation de Brückl, en Autriche, a procédé à sa conversion pendant l'été 1999 et les cellules à mercure fonctionnaient à 80 % de leur niveau de production pendant que l'on installait les cellules à membrane. Pendant le remplacement des cellules et des éléments du système, l'installation a été arrêtée du lundi soir au vendredi (4 jours). A l'avenir, on peut postuler que les arrêts d'installations pourraient être minimisés de façon à réduire les coûts par rapport aux premières conversions [Schindler], [UBA (A), 1998].

Sur le site de Bayer à Uerdingen, on a procédé à une conversion progressive, en profitant d'une augmentation de la demande de chlore. On a pu réutiliser le même bâtiment sans avoir besoin d'installation de concentration ou d'unités de traitement du gaz. La production de la filière membrane a été augmentée progressivement, en arrêtant des cellules à mercure et en équilibrant la demande entre les deux techniques lorsque cela était possible. Néanmoins, l'industrie indique que, de façon générale, une conversion pas à pas n'est pas avantageuse du point de vue économique comparée à une conversion globale, principalement en raison de la pollution réciproque du mercure dans le nouveau matériel et de l'éventuelle nécessité de procéder à des adaptations de l'alimentation en énergie.

Le passage des cellules au mercure aux cellules à membrane présente aussi des avantages économiques, notamment [de Flon, 1998], [Lott, 1995] :

- une réduction de la consommation d'énergie
- une réduction des besoins en maintenance et en personnel
- la vente du mercure
- des économies réalisées sur les mesures de réduction des émissions de mercure et des examens médicaux liés au mercure pour le personnel.

Selon Euro Chlor, les conversions ne sont suffisamment rentables que dans des circonstances particulières, telles qu'une demande de capacité supplémentaire, un coût élevé de l'énergie ou de la maintenance lorsque l'installation arrive en fin de vie.

Les conditions de fonctionnement et de maintenance peuvent avoir une incidence sur la longévité du matériel et sur la performance environnement et ainsi inciter l'exploitant à opter pour la conversion à la technique des cellules à membrane. Dans les pays de l'Union Européenne, la plupart des cellules à mercure ont été installées jusqu'au milieu des années 1970 et la durée de vie économique d'une installation peut être comprise entre 40 et 60 ans [Lindley, 1997].

Incidence sur la compétitivité

SRI Consulting, qui a réalisé une étude sur la compétitivité de l'industrie du chlore-alcali dans les pays d'Europe de l'Ouest, indique que les coûts de production pour le chlore selon la technique des cellules à mercure sont étroitement liés aux coûts fixes dans lesquels la taille de l'installation joue un rôle important. En Europe de l'Ouest la capacité de la plupart des installations de la filière mercure oscille entre 50 et 200 kt/an avec une capacité moyenne de chlore d'environ 157 kt/an. La situation est tout à fait différente dans le Golfe des Etats-Unis où la taille moyenne des installations est sensiblement supérieure, avec une moyenne de 678 kt/an et des avantages économiques liés au coût inférieur des matières premières : le sel et l'électricité coûtant plus cher en Europe de l'Ouest (2,0 cents US/kg contre 3,6 en Europe de l'Ouest pour le sel, et 2,8 cents US/kWh contre 4,3 pour l'électricité). Dans son étude, le SRI conclut que, compte tenu du point de vue de l'industrie selon lequel la technologie du mercure aura forcément disparu d'ici 2010, la conversion ne serait pas rentable pour 33 % (2,2 millions de tonnes) de la capacité actuelle des cellules à mercure, et que ces installations seraient fermées [SRI Consulting, 1997].

En Europe de l'Ouest, le coût de l'énergie électrique est très fortement tributaire de la source de base de l'énergie et du type de contrat négocié avec les fournisseurs, mais la différence relative entre les pays et les régions ne disparaît pas. Les conditions particulières qui font qu'une installation à mercure est rentable peuvent disparaître si le prix de l'énergie électrique monte en flèche ; dans cette éventualité, le passage à la filière membrane peut se révéler plus attrayant sous l'angle économique.

Incidence sur la production en aval

Selon une étude sur l'écoulement du chlore entreprise par Euro Chlor, les ventes de chlore pur ne représentent que quelques pour-cent seulement de la balance commerciale. Cela signifie que la majeure partie du chlore produit est utilisé comme produit chimique intermédiaire soit sur place soit par d'autres sociétés. Un facteur clé est donc la durée de l'immobilisation liée à la conversion et son impact sur la production des produits en aval tels que le PVC. Les utilisateurs de soude caustique seront également touchés par les restrictions de la production de chlore-alcali.

Références

[de Flon, 1998], [Dibble-White, 1988], [Euro Chlor paper, 1998], [Lindley, 1997], [Lott, 1995], [SRI Consulting, 1997], [UBA (A), 1998]

4.2.3 Mise hors service (fermeture)

Description

La mise hors service d'une installation de production de chlore-alcali selon la filière mercure doit inclure toutes les dispositions et mesures dont il convient de tenir compte pour prévenir un impact sur l'environnement pendant et après la procédure de fermeture ainsi que pour protéger la santé humaine. Cette opération doit comprendre la fermeture de l'installation, le démontage/démolition de l'équipement et des circuits, le traitement des matériels démontés et la remise en état et le nettoyage du site de manière à pouvoir réutiliser le terrain (selon la décision des autorités locales concernant l'aménagement du territoire).

Souvent, le nettoyage du site doit être réalisé pas à pas. Au début, on ne connaît pas le degré de pollution du site ou le type de polluants présents. Si l'on a utilisé des anodes en graphite, le site peut être pollué par des composés PCDD/PCDF ainsi que par du mercure. L'expérience a montré qu'il n'existe pas de corrélation directe entre les taux de PCDD/PCDF et de mercure dans les sites anciens de chlore-alcali. Une étude qui couvre une zone étendue devra peut-être être suivie pas des études plus détaillées sur des zones spécifiques où l'on rencontre une pollution. Cela signifie quelquefois que le projet peut s'étendre sur une longue période.

Lorsque des salles de cellules sont fermées et mises hors service, il y aura quelques pertes de mercure dans l'environnement et il faut en tenir compte lorsqu'on planifie cette opération. Il sera peut-être difficile d'éviter complètement les émissions de mercure dans l'atmosphère pendant la mise à l'arrêt et la démolition et celles-ci risquent d'être influencées dans une certaine mesure par la conception de la salle des cellules et la situation géographique. Cela dit, lorsque les cellules auront été arrêtées, la température de la salle baissera et le taux d'évaporation du mercure nu diminuera [Lindley, 1997].

La fermeture d'une salle de cellules ne supprime pas l'obligation de respecter la réglementation. La plus grande partie de la législation applicable aux installations en service continue à s'appliquer lors du démantèlement d'une salle de cellules à mercure, par exemple :

- protection de la santé et de la sécurité des travailleurs
- protection de l'environnement (émissions dans l'air et dans l'eau, contamination du sol)
- manutention, transport, traitement et élimination des déchets.

Avant de procéder à la fermeture, il est vivement conseillé de mettre en place un petit groupe d'étude chargé de préparer le plan d'ensemble du projet. La mission de cette équipe est de préparer un plan d'action bien documenté pour les discussions avec les autorités compétentes précédant l'obtention de l'autorisation officielle. Il est capital que cette équipe comprenne des membres du personnel de direction de la branche chlore-alcali du site. Les entrepreneurs de travaux publics, le cas échéant, devront être impliqués dans cette procédure dès qu'ils auront été choisis [Euro Chlor Env. Prot. 3, 1999].

Il est également recommandé de créer des groupes d'activité, dont chacun sera responsable d'une question spéciale pendant les travaux de mise à l'arrêt. Parmi les questions à confier à ces groupes d'activité, on peut citer :

- le nettoyage et la démolition des bâtiments
- la récupération du mercure ; le traitement et l'élimination des matériaux provenant du nettoyage général ; la démolition de l'installation ; la démolition des bâtiments, des tuyaux etc.
- la planification des activités de transport et de démolition
- le contrôle de la santé et de la sécurité : contrôle des émissions de mercure dans l'air et dans l'eau de même que des contrôles sanitaires pour le personnel concerné
- suivi après l'arrêt de l'installation : étude du risque de contamination de l'ensemble du site et de ses environs, y compris le sol, les anciennes décharges de déchets et les sédiments dans les cours d'eau voisins. En plus du mercure, il convient d'analyser les échantillons de sol/sédiments pour détecter l'éventuelle présence de PCDD/PCDF si l'on a utilisé des anodes en graphite sur le site.

On trouvera des directives concernant la fermeture et la mise à l'arrêt des installations à cellules à mercure dans [Euro Chlor Env. Prot. 3, 1999] et [Italian report, 1997].

Effets réciproques (interactions) sur les milieux

On va se trouver en présence d'une grande quantité de mercure (1,8 kg/t de capacité de Cl₂ par an). Ce mercure risque d'être rejeté dans l'environnement dans son ensemble. Actuellement, il n'existe aucune législation qui réglemente le sort du mercure provenant des installations de production de chlore-alkali, à l'exception de la Suède qui a interdit les exportations de mercure. Selon [SRI Consulting, 1997], la mise à l'arrêt de toutes les cellules à mercure dans les pays de l'UE peut se traduire par plus de 12 000 tonnes de mercure disponible.

Installations de référence

Exemple de la mise hors service de l'installation de Borregaard (Norvège)

Des groupes d'activité ont été mis en place pour les différentes opérations liées à la conversion et à la mise hors service. La tâche du groupe démolition était d'élaborer des méthodes, des procédures, un budget et un calendrier pour la démolition et la gestion des déchets mercuriels. Ce groupe comprenait des représentants du personnel local travaillant à la production et à la maintenance, des responsables locaux en matière de sécurité/santé/environnement et des représentants du ministère de la santé.

Un grand nombre d'échantillons furent prélevés pour déterminer la quantité de déchets. La quantité totale de déchets contaminés fut évaluée à 1 750 m³ dont 50 % était du matériel industriel contaminé, tel que de l'acier et de l'acier avec revêtement en caoutchouc. Avant l'arrêt de l'installation, tout le matériel qui devait être démonté fut marqué de différentes couleurs, en fonction de la destination des déchets et de la méthode de traitement.

Les autorités demandèrent de prendre des précautions particulières concernant la décharge en fouille :

- pas d'émission dans l'air, l'eau ou le sol en provenance de la décharge
- possibilité d'ouvrir la décharge et d'en prélever les déchets contaminés en vue d'un nouveau traitement dans le cas où de nouvelles techniques permettant de détoxifier les résidus deviendraient disponibles à l'avenir
- décharge conçue pour des dépôts à long terme tant que les conditions géologiques restent inchangées
- transport jusqu'à la décharge en minimisant le risque de perte de mercure
- mesures pour contrôler les fuites éventuelles
- marquage par des signes appropriés décrivant le contenu
- conçu pour s'intégrer dans son environnement
- protection contre les intrusions de personnes non autorisées
- programme de surveillance et plans de maintenance

Coût du nettoyage de l'ancienne installation et de la mise en décharge des déchets contaminés :

	millions de KRN 1997	millions d'euros*
Salle des cellules (enlèvement et mise en bouteille du mercure, démontage de l'équipement, hydrosablage des murs, plancher, plafond)	3,6	0,5
Démontage des tuyaux et autres équipements dans la	1,9	0,2

salle des cellules		
Traitement des déchets mercuriels (lavage, solidification etc.)	1,5	0,2
Etude et construction de la décharge en fouille	9,0	1,1
Transport et mise en décharge	2,1	0,3
Analyses, mesurages et matériel de sécurité supplémentaires	0,5	0,06
Total	18,6	2,36

* taux de change d'octobre 1997

Références

[de Flon, 1998], [Euro Chlor Env. Port.3, 1999], [Italian report, 1997], [Lindley, 1997]

4.3 Installations à cellules à diaphragme

4.3.1 Réduction des émissions et des rejets d'amiante

Description

Actuellement, c'est le diaphragme en amiante modifié par polymérisation (PMA), dans ses différentes compositions, qui est le plus couramment utilisé. Ce diaphragme modifié contient toujours 75 % d'amiante chrysotile au moins, mélangé avec des fibres PTFE. Les principales sources potentielles d'émissions dans l'air s'observent pendant la mise en place du dépôt du diaphragme, le traitement des cellules en exploitation avec la suspension d'amiante et l'évacuation de l'amiante épuisé. Il faudra aussi recueillir et recycler les eaux polluées.

Il est recommandé de fournir un équipement de protection individuel pour le personnel exposé à l'amiante et de prévoir un programme de surveillance médicale personnel.

1. Pour éviter autant que possible la détérioration des diaphragmes

Etant donné que la mise en place du dépôt des diaphragmes et l'élimination de l'amiante épuisé sont des sources d'émissions d'amiante, il faut éviter autant que possible toute détérioration des diaphragmes de manière à réduire les remplacements nécessaires, en s'efforçant :

- d'éviter des concentrations élevées d'impuretés dans la saumure : un taux élevé d'impuretés provoque l'obstruction du diaphragme par des hydroxydes insolubles, ce qui réduit son aptitude à la séparation
- d'éviter les irrégularités de fonctionnement, telles que les fluctuations de la charge électriques, les changements de titre de la liqueur de la cellule, les changements de la concentration ou du pH de la saumure, les fluctuations de pression des gaz, les arrêts, les modifications du pH des différentes zones du diaphragme, provoquant une attaque accélérée de l'amiante par les produits chimiques.

2. Pour éviter les émissions dans l'air

Il existe plusieurs mesures pour limiter les émissions d'amiante sec :

- Eviter les émissions dans l'air pendant la livraison, le déchargement et la manutention de l'amiante sec
L'amiante arrive généralement chez le producteur de chlore-alcali sec et emballé dans des sacs. Les sacs sont de préférence palettisés et recouverts d'un film rétractable ou d'une

feuille plastique ou d'un autre matériau non poreux afin de réduire au maximum les risques de déchirure du sac ou de matière en vrac. L'amiante devrait être stocké et manipulé dans une zone isolée et fermée (par exemple une salle de stockage spéciale) à accès limité et identifiée par des signes de danger spécifiques. Il faudrait interdire l'accumulation de palettes en bois dans la zone de stockage. Certaines sociétés utilisent des systèmes automatisés ainsi que des systèmes faisant appel à des robots pour la manutention de l'amiante sec. Avec cette technique, des salles entièrement encapsulées pour le déchargement, l'ouverture des sacs et la préparation de la suspension d'amiante, on prévient les émissions d'amiante. Les salles contiennent des systèmes de chambres verrouillées sous une pression réduite. Aucun membre du personnel n'a besoin d'entrer dans ces salles en régime normal puisqu'aucune manutention de l'amiante sec n'est nécessaire.

- Eviter les émissions dans l'air pendant la préparation et le dépôt des diaphragmes
Pour couper et vider les sacs d'amiante, il vaut mieux travailler dans un local fermé. Ils doivent être coupés entièrement et vidés avec soin, en secouant leur contenu le moins possible. Il ne faut jamais les secouer. Les sacs vides doivent être repliés sur la couture et déposés dans un conteneur fermé et marqué à l'intérieur de l'enceinte fermée. Les ouvriers affectés à la manutention physique, au transfert et à l'ouverture des sacs d'amiante, au tri, au pesage et à la préparation de la suspension doivent porter des masques homologués et des vêtements de protection si ces travaux ne sont pas exécutés à l'intérieur de boîtes de manipulateur étanches. Il ne doit y avoir aucune trace visible d'amiante sur le sol ni sur le matériel. Ne pas souffler d'air comprimé ni balayer avec un balai sec pour nettoyer l'amiante qui s'est échappé. Les fibres d'amiante volatiles doivent être aspirées à l'aide d'un aspirateur équipé d'un filtre HEPA ou par nettoyage humide. Avant d'être montés dans la cellule, les diaphragmes prêts doivent être gérés de manière à empêcher toute pénétration d'amiante dans l'atmosphère. Il sera peut-être utile de recouvrir les diaphragmes stockés.
- Eviter les émissions dans l'air d'amiante usagé
Lorsqu'ils ont servi un certain temps, les diaphragmes sont remplacés. L'amiante usé est enlevé du corps de l'anode par hydrosablage. La zone prévue pour cette opération doit être fermée, par exemple un local distinct ou une enceinte protégée avec des parois lisses pour empêcher l'amiante d'y adhérer et de sécher.
- Eviter les émissions dans l'air provenant du four de cuisson des cathodes
Des émissions d'amiante proviennent du four où l'on fait cuire les cathodes à diaphragme crues. Il faudra le cas échéant prévoir un filtre pour réduire les émissions de ce four.

3. Pour éviter que l'amiante humide ne se dessèche et ne soit transporté par l'air.

Dans le local prévu à cet usage, l'amiante est manipulé dans des conditions humides. En effet, il ne peut pas y avoir d'émission directe dans l'atmosphère lorsque l'amiante est en suspension dans de l'eau. Toutefois, si l'on répand du liquide ou si le niveau de la suspension change, l'amiante peut sécher et se retrouver en suspension dans l'air. Cela s'applique également à l'amiante usé qui est retiré du corps de la cathode par hydrosablage. Lorsqu'on rejette l'eau contenant de l'amiante, celui-ci risque de se retrouver en suspension dans l'air s'il est transporté dans des zones où il peut se dessécher. Par conséquent, dans l'installation, il convient d'enlever immédiatement tout liquide répandu et les endroits où l'amiante pourrait se dessécher doivent être régulièrement rincés.

4. Eau polluée

Les eaux contaminées doivent être recueillies dans un bâtiment approprié. Un filtre-pressé permet d'éliminer l'amiante de l'effluent liquide. Les méthodes typiques utilisées pour séparer l'amiante usé de l'eau provenant de l'hydrosablage sont celles de la décantation en bassin, des réservoirs de séparation ou de la filtration, par exemple avec des filtres à plaques et/ou des filtre-châssis. Il est possible d'atteindre des niveaux résiduels de 0,1 g/tonne de capacité annuelle de chlore.

5. Traitements des déchets

On peut recourir à des traitements thermiques ou chimiques pour dénaturer l'amiante qui se trouve dans les déchets. La vitrification est l'un de ces procédés. Pendant cette opération, la dangereuse structure en fibres est détruite et convertie en structures de silicate "type sable" grâce à un traitement thermique. Pour parvenir à ce résultat, tout l'amiante usé est déshydraté dans une centrifugeuse et l'on ajoute des produits chimiques pour obtenir un mélange avec un point de fusion notablement plus bas. Ce mélange est ensuite aggloméré en boulettes ("pellets") qui sont chargées dans un four rotatif où elles sont vitrifiées. Les scories ainsi obtenues ne contiennent plus de fibres d'amiante. Il convient de noter que ce procédé de vitrification consomme de l'énergie.

Les déchets contenant de l'amiante peuvent être mis dans une décharge en fouille à condition que cela soit fait en conformité avec les réglementations nationales en matière d'amiante.

Surveillance

Les fibres d'amiante en suspension dans l'air peuvent être recueillies sur un filtre en utilisant une méthode d'échantillonnage comportant une petite pompe portative. Le comptage des fibres se fait généralement à l'aide d'un microscope électronique. Dans ce contexte, la fibre est définie comme un objet de plus de 5 µm de long, de moins de 3 µm de largeur, avec un rapport longueur/largeur supérieur à 3. Les résultats sont exprimés en nombre de fibres/m³ d'air. Seules des personnes compétentes et spécialement formées sont capables de faire de telles mesures.

La directive 87/217/CEE comprend une annexe qui indique une méthode d'analyse et d'échantillonnage de l'amiante dans les effluents aqueux et l'air (méthode gravimétrique ou comptage des fibres).

L'exploitant doit formuler des instructions concernant l'élaboration des rapports et les méthodes de surveillance, ainsi que les procès-verbaux et les notifications concernant des incidents. Dans la pratique, tous les points de rejet associés à l'amiante doivent être dotés de dispositifs de surveillance permanente des matières particulaires, qui peuvent être programmés pour détecter des émissions anormales.

Principaux niveaux d'émission atteints

Les systèmes automatisés, la fixation et le confinement de l'amiante dans le corps de la cellule, les systèmes modernes de surveillance et de contrôle, des normes élevées d'hygiène industrielle et une discipline opérationnelle rigoureuse ont permis d'atteindre une concentration de fibres, sur le lieu de travail et à la sortie dans l'atmosphère, inférieure à 1 000 fibres/m³. C'est le niveau d'émission qu'a atteint Dow à Stade (Allemagne).

Effets réciproques (interactions) entre les milieux

Les mesures prises pour éviter que l'amiante ne se retrouve en suspension dans l'air entraînent la production de déchets ou de boues contenant de l'amiante. Ces déchets sont généralement éliminés dans une décharge en fouille. Dans ce cas, il est indispensable de prendre des précautions pour éviter qu'ils ne se dessèchent et ne deviennent une nouvelle source d'émissions dans l'air.

Installations de référence : la figure 4.3 illustre le traitement de l'amiante chez Dow à Stade (Allemagne).

- | | | | |
|---|---|----|---|
| 1 | Système de filtre à air | 10 | Séchage |
| 2 | Livraison | | Four de séchage |
| 3 | Déchargement | 11 | Système sous faible pression (20 à 30 mm d'eau) |
| 4 | Local de manutention
(filtre sacs + traitement de l'air) | 12 | Ouverture des sacs |
| 5 | Conteneur | 13 | Filtres HEPA |
| | *boîte spéciale | 14 | Amiante sec |
| | *sacs | 15 | Amiante mouillé |
| 6 | Système spécial confiné pour les sacs | | Aspiration de l'air et vide (dépression) |
| 7 | Déchargement par des robots | 16 | "locaux encapsulés" |
| 8 | Préparation et mise en place du diaphragme | | pas de personnel présent : systèmes automatisés |
| | Suspension d'amiante | 17 | systèmes automatisés |
| 9 | Transport | | boue (suspension) d'amiante en circuit fermé |

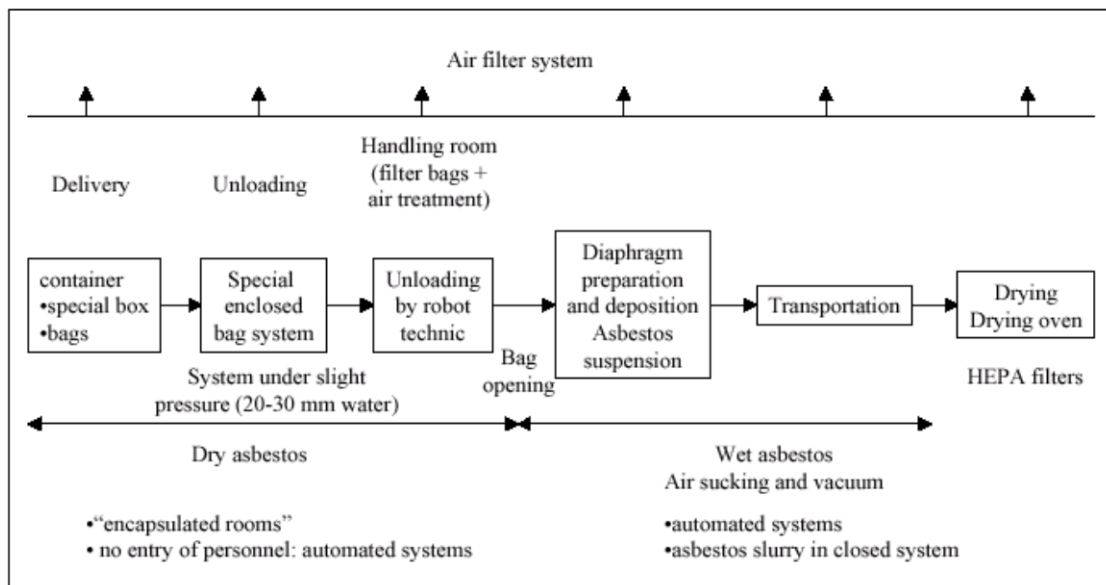


Figure 4.3: Example of handling of asbestos from Dow in Stade (Germany).

Figure 4.3 : Exemple de traitement de l'amiante, chez Dow à Stade (Allemagne)

Aspects économiques

Selon le matériel installé, les coûts peuvent varier considérablement. Les locaux "encapsulés" pour le déchargement et la manutention de l'amiante peuvent être onéreux car ils impliquent généralement des systèmes automatisés.

Références

[Dutch report, 1998], [Euro Chlor report, 1997], [Hollmann]

4.3.2 Mise en œuvre d'un matériau sans amiante pour les diaphragmes

Description

C'est au milieu des années 1980 qu'ont démarré les essais de laboratoire portant sur des diaphragmes sans amiante, sous la pression croissante visant à réduire la consommation et les émissions d'amiante. Des solutions adéquates ont été développées à l'échelle industrielle dans le but d'amener la nouvelle technique des diaphragmes sans amiante au même niveau commercial que les diaphragmes en amiante modifié par polymérisation (PMA).

Ces diaphragmes sans amiante doivent satisfaire à certaines exigences, notamment :

- même procédures de dépôt que celles utilisées pour réaliser les diaphragmes en amiante
- perméabilité adaptée (empêche la réaction du chlore avec OH⁻, isole le chlore de l'hydrogène pour des raisons de sécurité)
- stabilité chimique (inerte à l'oxydation par le chlore, l'hypochlorite ou le chlorate et/ou aux acides et aux conditions fortement basique)
- grande résistance mécanique
- garantie d'un rendement électrique élevé pour une gamme étendue de conditions de densité du courant/débit de saumure.

Des recherches sur les diaphragmes sans amiante ont également pour objet :

- d'atteindre une vie utile accrue
- d'obtenir un avantage au niveau de la consommation d'énergie
- de satisfaire aux exigences en matière de sécurité et d'environnement.

Il existe actuellement deux brevets qui sont exploités sur une échelle commerciale : le diaphragme Polyamix d'OxyTech (PMX) et le diaphragme Tephram de PPG.

En outre, le diaphragme sans amiante microporeux breveté de Chlor'Alp est en cours d'installation dans la salle industrielle des cellules de la société à Pont de Claix, France. La conversion de l'installation sera complètement achevée en 2001.

Composition des diaphragmes sans amiante

Les diaphragmes PMX d'OxyTech se composent de (1) fibres avec une armature polymère de PTFE dans et sur lequel sont incrustées des particules d'oxyde de zirconium (zircon - ZrO₂) et de (2) particules de zircon libres. Ce mélange est déposé à partir d'un bain de boue liquide puis porté à fusion dans un four. Les diaphragmes PMX peuvent remplacer les cathodes des cellules à diaphragme existantes (du moins la partie interne de l'ensemble de la cathode) mais aussi remplacer directement d'autres diaphragmes dans les cellules type Hooker ou Diamond [Florkiewicz, 1997], [Florkiewicz-Curlin, 1991].

Les diaphragmes Tephram de PPG se composent d'un diaphragme de base et d'une couche supérieure. Le diaphragme de base est fabriqué à partir de fluoropolymère PTFE, de microfibrilles de PTFE et d'une résine échangeuse d'ions perfluorée. La couche supérieure, composée de matières inorganiques particulières (oxydes métalliques tels que l'oxyde de zirconium ou le dioxyde de titane) est incorporée dans le diaphragme de base dont elle devient partie intégrante. Le rôle de cette couche supérieure est l'ajustement de la perméabilité et de l'uniformité. Ces diaphragmes Tephram peuvent dans certains cas remplacer directement d'autres diaphragmes dans les cellules chlore-alcali [Dilmore-DuBois, 1995].

Les différences entre les brevets résident dans la manière dont les fibres PTFE hydrophobes sont traitées et déposées pour former un diaphragme perméable et hydrophile et dans les filtres minéraux utilisés.

Fonctionnement et conditions d'utilisation des diaphragmes sans amiante

Les diaphragmes sans amiante peuvent être mis en œuvre dans les installations tant nouvelles qu'existantes de production de chlore-alcali. Néanmoins, certains exploitants ont encore des doutes quant à la rentabilité et à la sécurité des diaphragmes sans amiante.

La cellule à diaphragme Dow est optimisée pour une faible densité du courant ($\sim 0,5$ kA/m²) et elle nécessite une grande surface active (~ 100 m² pour un seul élément bipolaire) [Kirk-Othmer, 1991]. Elle a un débit plus faible que les autres cellules industrielles et la société indique qu'il existe un risque de mélange du chlore et de l'hydrogène en raison de la spécificité de leur cellule, qui pourrait provoquer une explosion.

D'autre part, pour les diaphragmes sans amiante, le séparateur n'est plus l'élément ayant la plus courte durée de vie de la cellule à diaphragme. Etant donné que le diaphragme sans amiante doit durer plusieurs années, la première cause de défaillance d'une cellule à diaphragme ce sont les joints (couvercles de la base et joints périphériques). Ce sont ces joints qui constituent désormais le plus important obstacle à surmonter pour atteindre une durée de vie des cellules de l'ordre de 3 à 5 ans.

On a également démontré la longue durée de vie des diaphragmes PMX à l'échelle commerciale. L'installation Vulcan-Geismar en Louisiane (USA), qui est entièrement convertie depuis 1993, atteint une durée de vie moyenne des diaphragmes supérieure à 1 000 jours, tout en fonctionnant avec une densité moyenne de courant de 2,55 à 2,65 kA/m². En Europe, des groupes de démonstration composés de 10 à 20 cellules à diaphragmes PMX ont duré plus de 5 années et la plus ancienne cellule à diaphragme PMX, de l'installation Occidental Chemical Deer Park au Texas (USA), est en service depuis plus de 8 ans [Florkiewicz, 1997].

Il convient d'attacher une attention particulière au circuit de la saumure étant donné que, avec une saumure de mauvaise qualité, un diaphragme à fibres se bouchera au moins aussi rapidement qu'un diaphragme en amiante. La cathode doit être protégée contre la corrosion pendant les arrêts car une accumulation de produits corrosifs sur plusieurs années risque d'entraîner des niveaux d'hydrogène élevés dans le chlore avant que le diaphragme n'ait atteint la fin de sa vie utile. Des procédures brevetées sont disponibles pour empêcher que les impuretés de la saumure ne bouchent le diaphragme (par exemple d'OxyTech). Un diaphragme bouché est souvent la cause d'un faible rendement de la cellule. Il importe aussi d'éliminer le fer du diaphragme, car ce fer peut aussi être la cause de niveaux élevés d'hydrogène dans le chlore. Cela dit, les exploitants préfèrent éviter ces problèmes en utilisant de la saumure pure. A une époque, General Electric à Mount Vernon (USA) avait été entièrement convertie aux diaphragmes PMX mais des problèmes de fer dans la saumure l'ont contrainte à revenir aux diaphragmes PMA.

Principaux résultats

Evite la consommation et l'émission d'amiante. On indique également une diminution de la consommation d'énergie, en fonction des conditions d'exploitation.

Les diaphragmes sans amiante présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux diaphragmes en amiante dans le fonctionnement des cellules chlore-alcali :

- longues durées de vie ; on l'estime à 3 ans en moyenne pour une salle de cellules industrielle
- stabilité optimale sous l'angle des variations de charge et des pannes de courant.

Les cellules à diaphragme PMX en service depuis trois ans ne présentent pas de signes d'augmentation de la consommation d'énergie, même après des arrêts répétés à 95°C. L'utilisation de diaphragmes sans amiante peut effectivement se traduire par des économies nettes d'énergie. Ils devraient permettre aussi des économies supplémentaires, en terme de manutention des matières et d'élimination des déchets, par rapport aux diaphragmes en amiante.

Effets réciproques (interactions) sur les milieux

Les diaphragmes Polyramix nécessitent le recours à des biocides dans la suspension pour éviter la fermentation de la substance bioagglutinante utilisée pour assurer la suspension des fibres denses dans la boue liquide qui se dépose. Les eaux usées sont assez alcalines et contiennent des substances organiques provenant de l'agent servant à épaissir la suspension. Le circuit des effluents doit donc être en mesure de répondre à une demande chimique d'oxygène (DCO).

Les diaphragmes Tephram ont besoin d'être "dopés" pendant qu'ils fonctionnent pour garantir les valeurs requises de mouillabilité et de perméabilité.

Installations de référence

Diaphragme Polyramix (PMX) d'OxyTech

Vulcan Chemicals, Geismar, Louisiane (USA) est entièrement convertie aux diaphragmes PMX depuis 1993. Cette installation utilise des cellules OxyTech MDC-55 à 150 kA. La totalité des 152 cellules sont équipées de diaphragmes PMX. Le personnel de Vulcan Chemicals a réalisé une étude de "résultats" après l'achèvement de la conversion de leur installation. Ils ont atteint les économies d'énergie qu'ils avaient prévues dans leur calcul et réduit la teneur en chlorate de la soude caustique et la teneur en hydrogène du chlore gazeux qu'ils produisent. Aujourd'hui, Vulcan Chemicals maintient ses résultats en appliquant des procédures adéquates sur les différentes cellules pour réduire les niveaux d'anolyte si cela s'avère nécessaire. On maintient le taux de chlorate dans la soude caustique en rinçant occasionnellement la totalité du circuit avec de la saumure acide pour éliminer les impuretés accumulées dans la saumure. Les diaphragmes atteignent une durée de vie de plus de 3 ans et une concentration de 145 g/l dans la liqueur de la cellule [Curlin].

Hüls, Rheinfelden, Allemagne, a fonctionné pendant plusieurs années après s'être équipé entièrement de diaphragmes PMX avant la fermeture de l'installation [Dutch Report, 1998].

Les deux sites français d'Elf Atochem à Fos-sur-Mer et à Lavera, sont en train de se convertir entièrement. Cette conversion devrait être achevée en 2002. L'installation de Fos est équipée de cellules OxyTech MDC-55 (capacité de chlore : 160 kt/an). Celle de Lavera est équipée de cellules HC-4B d'OxyTech (surface 42 m²) (capacité de chlore : 160 kt/an).

De nombreuses autres installations, principalement aux USA, ont testé les diaphragmes PMX dans une ou plusieurs de leurs cellules et certaines d'entre elles sont toujours en service, grâce à la longue durée de vie du diaphragme PMX.

Diaphragme Tephram de PPG

PPG Natrium, Virginie occidentale, USA : démonstration en vraie grandeur des électrolyseurs Columbia N6 et OxyTech MDC-55.

PPG Lake Charles, Louisiane, USA : démonstration en vraie grandeur des électrolyseurs GlanorV-1244 de PPG.

Dans le cadre de tests, six installations n'appartenant pas à PPG fonctionnent actuellement avec des cellules équipées de Diaphragmes Tephram.

Diaphragme sans amiante de Rhône Poulenc Chimie

ChlorAlp, Le Pont de Claix, Isère, France (capacité de chlore 240 kt/an) est en train de passer aux diaphragmes sans amiante. En 1998, 10 % des cellules Hooker S3B de la salle des cellules industrielle ont été équipées avec le nouveau matériau. En 1999, la conversion devrait atteindre 30 % des cellules et, fin 2000, 60 des cellules S3B et H4 devraient être converties, le site devant être entièrement équipé de diaphragmes sans amiante en 2001 [Perineau].

Motivation

Les réglementations relatives à l'environnement en matière de santé du travail (interdiction de l'amiante, réglementations plus strictes concernant l'amiante) sont les principaux facteurs incitatifs, et qui apportent les avantages suivants :

- pas d'émissions d'amiante
- moins de déchets générés compte tenu de l'allongement des fréquences de remplacement des diaphragmes
- les déchets produits ne sont pas dangereux.

Aspects économiques

Les avantages économiques du passage aux diaphragmes sans amiante résultent de la réduction des dépenses de fonctionnement, liée à la tension plus faible des cellules, de la réduction des frais de main d'œuvre pour le renouvellement des cellules découlant de la plus longue durée de vie des diaphragmes et de la diminution des frais de manutention et d'évacuation des déchets liée à l'absence d'amiante. Mais ces avantages doivent être mis en balance avec les coûts d'achat nettement plus élevés (jusqu'à 20 fois le coût d'un diaphragme PMA) et le coût résultant d'un contrôle et d'une surveillance plus poussés. Selon [Florkiewicz, 1997], une durée de vie de 3 ans du diaphragme PMX est le minimum requis pour atteindre l'équilibre.

Les investissements de capitaux sur le site dépendent essentiellement de ses caractéristiques et de la configuration des cellules (cellules à grande surface active, liée à la production de chlore par m² de diaphragme) peut influencer considérablement sur le coût d'une conversion.

Le coût total (tout compris) pour convertir une installation à diaphragme d'une capacité annuelle de 160 kt de Cl₂ en l'équipant de diaphragmes PMX atteint, selon les indications, 1,4 à 2 millions d'euros. Une nouvelle installation de préparation de diaphragmes sera construite pour équiper deux sites avec des diaphragmes PMX en France.

ChlorAlp à Pont de Claix (France) a évalué le coût de la transformation de l'équipement existant à 0,4/0,8 million d'euros (coût des matières premières compris).

Références :

[Curlin], [Dilmore-DuBois, 1995], [Dutch report, 1998], [Florkiewicz, 1997], [Florkiewicz-Curlin, 1991], [Foller et al, 1997], [Kuntzburger et al, 1995], [Perineau]

4.3.3 Conversion d'installations à cellules à diaphragmes en amiante à la technique des cellules à membrane ou aux diaphragmes sans amiante

Description

Conversion aux membranes

Les principales modifications apportées à l'installation existante lorsqu'on passe des cellules à diaphragme à la technique des membranes sont les suivantes :

- purification supplémentaire de la saumure, y compris les techniques d'échange d'ions pour éliminer la dureté.
Il faudra peut-être aussi apporter des modifications au traitement de la saumure pour contrôler les autres impuretés, telles que le sulfate.
- déchloration supplémentaire de la saumure pour protéger la résine échangeuse d'ions. Il faut compléter le circuit de recyclage de la saumure en y ajoutant une déchloration primaire et secondaire et, éventuellement, une régénération.
- introduction d'un circuit de recyclage de la soude caustique dans la salle des cellules. Si l'on a besoin d'une soude à 50 %, il faut modifier l'évaporateur existant de la soude caustique des cellules à diaphragme en le simplifiant pour qu'il accepte la soude caustique sans sel fortement concentrée.
- changement des électrolyseurs et modification de points de détail dans le circuit de la salle des cellules.

Conversion aux diaphragmes sans amiante

Dans certains cas, les anciens diaphragmes peuvent être remplacés directement par les diaphragmes Tephram, et par les diaphragmes Polyamix à condition de remplacer aussi les cathodes. A la date de la rédaction du présent document, l'auteur ne connaît pas l'ampleur des modifications à apporter pour d'autres modèles de diaphragmes sans amiante.

Comparaison des conversions aux membranes ou aux diaphragmes sans amiante

La conversion à la filière membrane peut être attrayante en raison du rendement élevé de l'énergie et de la production d'une soude à 33 % directement à la sortie des cellules. Cela est particulièrement vrai lorsqu'on a besoin de soude caustique à 50 % d'une grande pureté, à cause de la diminution du coût de l'évaporation et de la meilleure qualité de la soude caustique obtenue avec la technique des membranes.

Une conversion aux diaphragmes sans amiante requiert en principe moins de changement au niveau de la salle des cellules existante qu'une conversion aux membranes, et par conséquent un moindre investissement en capital. La comparaison entre les coûts de fabrication dépend du coût de la vapeur et de la qualité requise de la soude.

Lorsqu'un producteur décide de passer de la technique des cellules à diaphragme à celle des membranes ou des diaphragmes sans amiante, son choix final dépendra des conditions spécifiques au site.

Principaux résultats

Evite les émissions d'amiante et, dans le cas des membranes, réduit considérablement la consommation d'énergie. Un autre avantage des membranes est qu'elles supportent mieux les fluctuations de puissance, ce qui est particulièrement avantageux dans les régions où les prix de l'énergie varient.

Installations de référence et aspects économiques

A la date de la rédaction du présent document, l'auteur ne connaît pas d'exemples spécifiques d'installations ayant procédé à une conversion de la technique du diaphragme à celle de la membrane. Mais [Dibble-White, 1988] indique avoir participé à la conception et à la réalisation de la conversion de cellules à diaphragmes - technique des membranes pour des installations.

On trouvera des exemples d'installations ayant converti leurs diaphragmes en diaphragmes sans amiante dans la section 4.3.2 précédente, Mise en œuvre d'un matériau sans amiante pour les diaphragmes.

Motivation

Pour les membranes et les diaphragmes sans amiante

La réglementation en matière d'environnement : pas d'émissions d'amiante

Pour les membranes

Marché des utilisateurs finals : besoin d'une soude caustique d'une grande pureté sans sel.

Aspects économiques : rendement élevé de l'énergie et réduction des besoins d'évaporation de la soude caustique

Pour les diaphragmes sans amiante, "la cellule à diaphragme à longue durée de vie"

Aspects économiques : diminution des dépenses de fonctionnement et diminution des quantités de déchets solides.

Références

[Dibble-White, 1988], [Dutch report, 1998], [Florkiewicz, 1997], [Florkiewicz-Curlin, 1991]

4.4 Installations à cellules à membrane

4.4.1 Membranes haute performance

Description

La membrane est l'élément le plus critique de cette filière de cellules. La densité du courant et la tension des cellules, et par conséquent la consommation d'énergie, dépendent dans une grande mesure de sa qualité. De nouvelles membranes haute performance sont actuellement disponibles sur le marché pour équiper les électrolyseurs. Il s'agit de membranes haute performance destinées à être utilisées dans les électrolyseurs à écart étroit ou nul (tension faible de la cellule, consommation réduite d'énergie) pour la production de chlore et de soude caustique 30 à 35 %. Ce sont dans tous les cas des membranes en matériau composite renforcé avec des couches polymères de sulfonate et de carboxylate. Elles sont spécifiquement conçues pour optimiser la circulation du gaz/liquide entre l'anode et la surface de l'anode de la membrane. Elles sont renforcées pour assurer un fonctionnement fiable et modifiées à la surface tant de l'anode que de la cathode pour améliorer le rejet du gaz [DuPont].

Dans les électrolyseurs utilisant des membranes standard, on minimise la chute de tension au niveau de l'écart entre les électrodes en réduisant ce dernier. Mais, si l'écart est très petit, cela peut entraîner une hausse de tension due aux bulles d'hydrogène gazeux emprisonnées entre la cathode et la membrane hydrophobe. Dans les membranes sophistiquées, on a résolu ce problème des bulles en recouvrant la surface de la cathode d'une fine couche d'un matériau inorganique perméable pour améliorer les propriétés hydrophiles de la membrane. Ces membranes à surface modifiée ont permis de mettre au point des électrolyseurs moderne avec un écart très petit (étroit) ou pas d'écart (nul) entre les électrodes.

Résultats

Pour les nouvelles membranes Nafion® perfluorées, la tension indiquée pour la cellule est de 2,88 V pour un rendement du courant > 95 % (conditions : écart 0 mm, anode DSA, cathode activée, NaOH 32 %, 200 g/l d'anolyte, 90°C, 30 kA/m²). La durée de vie des membranes est comprise entre 3 et 5 ans [DuPont].

On a également réalisé des économies d'énergie en développant une membrane avec une faible chute ohmique à partir de membranes Flemion. Elles se caractérisent par une légère augmentation de la tension de la cellule, pour une densité de courant indiquée atteignant 6 kA/m² [Asahi Glass].

Motivation : baisse des coûts résultant d'une diminution de la consommation d'énergie.

Aspects économiques

L'auteur ne dispose d'aucun renseignement économique spécifique sur les membranes type haute performance à la date de la rédaction du présent ouvrage.

Références :

[Asahi Glass], [DuPont]

5 MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES

Pour comprendre ce chapitre et son contenu, le lecteur est invité à se reporter de nouveau à la préface du présent document et en particulier à la cinquième section de cette préface "Comment comprendre et utiliser le présent document". Les techniques et les niveaux, ou les gammes de niveaux d'émission et/ou de consommation associés qui sont présentés dans le présent chapitre ont été déterminés par une méthode itérative comprenant les étapes suivantes :

- identification des problèmes clés pour l'environnement pour le secteur considéré ; pour la fabrication du chlore-alcali, il s'agit des risques potentiels concernant le chlore, l'hydrogène gazeux et les alcalis, la consommation d'énergie, les rejets de mercure provenant des installations à cellules à mercure et les rejets d'amianté provenant des installations fonctionnant avec des cellules à diaphragmes en amianté ;
- examen des techniques les mieux adaptées pour répondre à ces problèmes clés ;
- identification des meilleurs niveaux de performance environnement sur la base des données disponibles dans les pays de l'Union Européenne et dans le monde ;
- examen des conditions dans lesquelles ces niveaux de performance ont été atteints, telles que coûts, effets réciproques entre les médias, les principales motivations impliquées dans la mise en œuvre de ces techniques ;
- sélection des meilleures techniques disponibles (MTD) et des niveaux associés d'émission et/ou de consommation pour ce secteur dans un sens général, tous conformément à l'article 2(11) et l'annexe IV de la Directive.

L'avis compétent du Bureau PRIP Européen (European IPPC Bureau) et du Groupe de Travail Technique (Technical Working Group - TWG) concerné a joué un rôle clé dans chacune de ces étapes et dans la manière dont ces informations sont présentées ici.

Sur la base de cette évaluation, le présent chapitre présente les techniques et, dans toute la mesure du possible, les niveaux d'émission et de consommation associés à l'emploi des MTD, que l'on considère comme adaptés au secteur dans son ensemble et qui, dans de nombreux cas, reflètent les performances actuelles de quelques installations dans ce secteur. Lorsqu'on présente des niveaux d'émission ou de consommation "associés aux meilleures techniques disponibles", cela signifie que les niveaux en question représentent la performance environnement que l'on pouvait prévoir en tant que résultat de la mise en œuvre, dans ce secteur, des techniques décrites, en tenant compte de l'équilibre entre les coûts et les avantages inhérents à la définition de la MTD. Cela dit, ces niveaux ne représentent pas des valeurs limites d'émission ni de consommation et ils ne doivent pas être compris comme tels. Dans certains cas, il serait possible, du point de vue technique, d'atteindre de meilleurs niveaux d'émission ou de consommation, mais pour des raisons de coûts ou d'interaction entre les milieux, on considère qu'ils ne sont pas adaptés comme MTD pour le secteur dans son ensemble. Néanmoins, ces niveaux peuvent être considérés comme justifiés dans des situations plus spécifiques dans lesquelles on rencontre des motivations sous-jacentes particulières.

Les niveaux d'émission et de consommation associés à l'application des MTD doivent être considérés en tenant compte de toutes les conditions de référence spécifiées (par exemple les périodes utilisées pour établir les moyennes).

Il convient de faire une distinction entre le concept de "niveaux associés aux MTD" décrit ci-dessus et la notion de "niveau possible" utilisée ailleurs dans le présent document. Lorsqu'on décrit un niveau comme "possible" en utilisant une technique donnée ou une combinaison de techniques, cela signifie que l'on peut escompter que ce niveau sera atteint au bout d'un laps de

temps assez long dans une installation ou dans un processus industriel employant ces techniques dans des conditions de fonctionnement et de maintenance satisfaisantes.

Lorsqu'elles existent, les données relatives aux coûts doivent être communiquées en même temps que la description des techniques présentées dans les chapitres précédents. Cela donne une indication sommaire de l'ampleur des coûts à envisager. Cela dit, le coût réel de mise en œuvre d'une technique sera fortement tributaire de la situation en matière, par exemple, de fiscalité, de droits et redevances et des caractéristiques techniques de l'installation considérée. Il n'est pas possible, dans le présent document, d'évaluer dans leur intégralité de tels facteurs spécifiques au site. En l'absence de données concernant les coûts, on tirera des conclusions sur la viabilité économique des techniques en se basant sur des observations relatives aux installations existantes.

Les MTD générales exposées dans le présent chapitre doivent servir de point de référence pour apprécier les performances actuelles d'une installation existante ou pour apprécier une proposition concernant une nouvelle installation. De cette façon, elles aideront à déterminer les conditions appropriées pour l'installation "sur la base des MTD" ou à élaborer des prescriptions contraignantes générales en application de l'article 9(8). Il est prévu que de nouvelles installations puissent être conçues avec des performances égales voir supérieures aux niveaux généraux des MTD indiqués ici. On estime également que les installations existantes pourraient tendre vers les niveaux généraux des MTD ou les dépasser, sous réserve que, dans chaque cas, les techniques en question puissent être mises en œuvre de façon viable techniquement et économiquement.

Si les BREF n'imposent pas de normes légalement contraignantes, leur objet est de fournir des informations susceptibles de guider les industriels, les États membres et la population quant aux niveaux d'émissions et de consommation qu'il est possible d'atteindre en utilisant certaines techniques données. Les valeurs seuils recommandables pour n'importe quel cas spécifique devront être déterminées en tenant compte des objectifs de la Directive PRIP et des considérations locales.

Sélection de la technique industrielle

La technique industrielle choisie a une incidence majeure sur la consommation d'énergie et les émissions provenant de la fabrication du chlore-alcali

- La technique de la membrane est considérée comme étant la meilleure technique disponible pour la production de chlore-alcali. La technique des diaphragmes sans amiante peut aussi être considérée comme MTD.

La consommation totale d'énergie associée aux MTD pour produire du chlore gazeux et de la soude caustique à 50 % est inférieure à 3 000 kW/h (AC) par tonne de chlore lorsqu'on exclut la liquéfaction du chlore et inférieure à 3 200 kW/h (AC) par tonne de chlore si l'on inclut la liquéfaction et l'évaporation du chlore.

Tous types d'installations à cellules

Les meilleures techniques disponibles pour la fabrication de chlore-alcali comprennent les mesures suivantes :

- Recours à des systèmes de gestion pour réduire les risques pour l'environnement, la santé et la sécurité liées à l'exploitation d'une installation de chlore-alcali. Il faut tendre vers le risque zéro. Les systèmes de gestion incluent (voir section 4.1.1 pour plus de détails) :

- formation du personnel,
 - identification et évaluation des risques majeurs
 - consignes propres à assurer un fonctionnement sans risque,
 - plans d'urgences et enregistrement des accidents et "quasi-accidents"
 - amélioration permanente, notamment par des actions en retour et les enseignements de l'expérience.
- Une unité de destruction du chlore conçue pour pouvoir absorber la totalité de la production de la salle des cellules dans l'hypothèse d'un dysfonctionnement du procédé jusqu'à ce que l'installation puisse être arrêtée. L'unité d'absorption de chlore empêche les émissions de chlore gazeux en cas d'urgences et/ou d'anomalies dans le fonctionnement de l'installation (voir section 4.1.2 pour plus de détails).

L'unité d'absorption doit être conçue pour abaisser la teneur en chlore dans le gaz émis à moins de 5 mg/m³ dans le scénario du cas le plus défavorable.

Tous les effluents gazeux contenant du chlore doivent être dirigés vers l'unité d'absorption du chlore. Le niveau d'émission de chlore dans l'air associé aux MTD lorsque l'installation fonctionne normalement est inférieur à 1 mg/m³ dans le cas d'une liquéfaction partielle et inférieur à 3 mg/m³ dans le cas d'une liquéfaction totale.

L'unité de destruction de chlore ne doit entraîner aucun rejet systématique d'hypochlorite dans l'eau.

- Mesures propres à minimiser/éviter les rejets d'acide sulfurique, par le biais de l'une ou de plusieurs des options suivantes (voir section 4.1.4 pour plus de détails).
 - reconcentration sur place dans des évaporateurs en circuit fermé
 - utilisation de l'acide usé pour contrôler le pH dans le processus et dans les effluents liquides
 - vente de l'acide usé à un utilisateur qui accepte cette qualité d'acide
 - retour de l'acide usé à un fabricant d'acide sulfurique aux fins de reconcentration.

Si l'acide sulfurique est reconcentré sur place dans des évaporateurs en circuit fermé, la consommation peut être réduite à 0,1 kg d'acide par tonne de chlore produit.

- Mesures propres à minimiser les rejets d'oxydants libres en appliquant (voir section 4.1.5 pour plus de détails) :
 - une réduction catalytique sur lit fixe
 - une réduction chimique
 - toute autre méthode présentant un niveau de performance équivalent.

Le niveau d'émission d'oxydants libres dans l'eau associé aux MTD est inférieur à 10 mg/l. Il convient de considérer l'impact global sur l'environnement lorsqu'on l'on choisit la méthode de destruction.

- Recours à des procédés de liquéfaction et de purification du chlore exempt de tétrachlorure de carbone (voir section 4.1.6 pour plus de détails).
- L'hydrogène devrait être utilisé comme produit chimique ou comme combustible de manière à assurer la conservation des ressources.

Installations à cellules à membrane

Les meilleures techniques disponibles spécifiques aux installations à cellules à membranes comprennent les mesures suivantes :

- Mesures propres à minimiser le rejet de chlorate et de bromate dans l'eau en appliquant les principes suivants :
 - conditions acides dans l'anolyte (pH 1 à 2) pour réduire au maximum la formation de chlorate (ClO_3^-) et de bromate (BrO_3^-)
 - destruction du chlorate dans le circuit de la saumure pour éliminer le chlorate avant de procéder à la purge.

L'acidité de l'anolyte est un des paramètres de la conception des installations à cellules à membranes et il ne peut pas être changé sans affecter le fonctionnement de la cellule. Si l'on ne choisit pas cette option, il faudra peut-être envisager un décomposeur de chlorate pour éliminer le chlorate avant de procéder à la purge. Les niveaux de chlorate et de bromate associés aux MTD dans le circuit de la saumure sont respectivement de 1 à 5 g/l et de 2 à 10 mg/l (il faut remarquer que le niveau de bromate dépend du niveau de bromure dans le sel).

- Un traitement approprié des membranes usées et des joints.

Installations à cellules à mercure

Les meilleures techniques disponibles spécifiques aux installations à cellules à mercure comprennent les mesures suivantes (voir section 4.2.2 pour plus de détails) :

- Conversion à la technique de la cellule à membrane.

Pendant la durée de vie restante des installations fonctionnant avec des cellules à mercure, il convient de prendre toutes les mesures qui s'imposent pour protéger l'environnement dans son ensemble, notamment :

- mesures propres à minimiser les pertes de mercure dans l'air, l'eau et les produits, à savoir :
 - utilisation d'équipements et de matériels et, si possible, un aménagement de l'installation (par exemple des zones consacrées à des activités données) qui minimisent les pertes de mercure dues à l'évaporation et/ou à du liquide répandu (voir sections 4.2.1 et 4.2.1.1 pour plus de détails)
 - de bonnes méthodes d'entretien et un personnel motivé pour travailler de cette façon (voir section 4.2.1 et 4.2.1.1 pour plus de détails)
 - de bon programmes de maintenance, et notamment un plan des travaux périodiques de maintenance et de réparation (voir sections 4.2.1 et 4.2.1.1 pour plus de détails)
 - collecte et traitement de tous les effluents gazeux contenant du mercure provenant de toutes les sources possibles, y compris l'hydrogène gazeux (voir sections 4.2.1 et 4.2.1.1 pour plus de détails)
 - mesures pour minimiser la quantité d'eaux usées (effluents liquides) et traitement de tous les effluents liquides contenant du mercure (voir sections 4.2.1 et 4.2.1.2 pour plus de détails)

- réduction des niveaux de mercure dans la soude caustique (voir sections 4.2.1 et 4.2.1.3 pour plus de détails).

Les installations à cellules à mercure les plus performantes atteignent des pertes totales de mercure dans l'air, dans l'eau et avec les produits, de l'ordre de 0,2 à 0,5 g Hg par tonne de capacité de chlore, en moyenne annuelle, comme l'indique le tableau ci-dessous :

	g Hg/tonne de capacité de chlore
Air : salle des cellules, dégagements de gaz industriels (effluents gazeux), y compris l'unité de distillation de Hg	0,2-0,3 0,0003-0,01
air de refroidissement non traité de l'unité de distillation de Hg	0,006-01
hydrogène gazeux	<0,003
Eau, émissions du processus industriels	0,004-0,055
Soude caustique	0,01-0,05
Total	0,2-0,5

En dehors des émissions liées au processus mentionnées ci-dessus, on peut aussi observer d'importantes émissions de mercure avec les eaux de ruissellement. Dans de nombreux sites, le sol est contaminé par du mercure qui s'est déposé suite à des émissions diffuses et/ou à des rejets anciens de déchets contaminés par du mercure. Le mercure s'échappe du sol et finit par arriver dans les eaux de ruissellement.

La majorité des pertes de mercure s'observent dans les divers déchets provenant du processus.

- Mesures propres à minimiser les émissions de mercure actuelles et futures provenant de la manutention, du stockage, du traitement et de l'évacuation des déchets contenant du mercure (ou déchets mercuriels) (voir section 4.2.1.4 pour plus de détails) :
 - mise en œuvre d'un plan de gestion des déchets élaboré après consultation avec les autorités compétentes
 - mesures propres à minimiser la quantité de déchets mercuriels
 - recyclage du mercure contenu dans les déchets lorsque cela est possible
 - traitement des déchets pollués par le mercure pour réduire leur teneur en mercure
 - stabilisation des déchets résiduels contenant du mercure avant leur évacuation définitive.
- Mise à l'arrêt définitive exécutée de manière à éviter les impacts sur l'environnement avant et après la procédure de fermeture, et à protéger la santé de la population (voir section 4.2.3 pour plus de détails).

Avant de procéder à la fermeture, il est instamment recommandé de mettre en place un petit groupe de travail chargé de préparer un plan général pour le projet. Le rôle de cette équipe est de préparer un plan d'action bien documenté qui sera discuté avec les autorités compétentes avant d'être officiellement autorisé.

Il est également recommandé de constituer des groupes d'activité, dont chacun sera responsable d'une question spéciale pendant les travaux de mise à l'arrêt. Parmi les questions à confier à ces groupes d'activité, on peut citer :

- le nettoyage et la démolition des bâtiments
- la récupération du mercure ; le traitement et l'évacuation des matériaux provenant du nettoyage général ; les travaux de démolition de l'installation ; la démolition des bâtiments, des tuyaux etc.
- la planification des activités de transport et de démolition

- la surveillance de la santé et de la sécurité : surveillance des émissions de mercure dans l'air et dans l'eau de même que des contrôles sanitaires pour le personnel concerné
- suivi après l'arrêt de l'installation : étude du risque de contamination de l'ensemble du site et de ses environs, y compris le sol, les anciennes décharges de déchets et les sédiments dans les cours d'eau voisins. En plus du mercure, il convient d'analyser les échantillons de sol/sédiments pour détecter l'éventuelle présence de PCDD/PCDF si l'on a utilisé des anodes en graphite sur le site.

Installations utilisant des cellules à diaphragme

Les meilleures techniques disponibles spécifiques aux installations à cellules à mercure comprennent les mesures suivantes (voir sections 4.3.3 et 4.3.2 pour plus de détails) :

- conversion à la technique des cellules à membrane
- utilisation de diaphragmes sans amiante.

Pendant la durée de vie restante des installations utilisant des cellules à diaphragme en amiante, il convient de prendre toutes les mesures possibles pour protéger l'environnement dans son ensemble, notamment (voir section 4.3.1 pour plus de détails) :

- extension de la durée de vie du diaphragme grâce à l'utilisation de diaphragmes améliorés et de saumure pure et en procédant de manière à ne pas accélérer l'attaque chimique sur l'amiante. On a atteint des durées de 1 an pour les diaphragmes (une société a atteint 5 ans). La consommation d'amiante (et la génération de déchets) peut être ramenée à environ 0,1 kg par tonne de capacité de chlore en moyenne annuelle.
- mesures propres à minimiser les émissions d'amiante dans l'air en mettant en œuvre : des systèmes automatisés ; de l'amiante fixé et enfermé dans le corps de la cellule ; des systèmes modernes de surveillance et de contrôle pour réagir en cas d'incidents ; un système efficace de filtres à air ; des normes d'hygiène industrielle élevées et une discipline opérationnelle rigoureuse. Il est fait état d'une installation qui atteint une concentration de fibre sur le lieu du travail et à la sortie vers l'atmosphère inférieure à 1 000 fibres/m³.
- mesures propres à minimiser les émissions dans l'eau grâce à l'utilisation d'un filtre presse pour éliminer l'amiante des eaux usées. Un niveau résiduel de 0,1 g d'amiante par tonne de capacité de chlore a été atteint, en tant que moyenne annuelle.
- traitement des déchets pollués par du mercure par des méthodes thermiques ou chimiques pour dénaturer l'amiante à l'intérieur des déchets. Normalement, les produits résiduels obtenus ne contiennent plus de fibres d'amiante.

6 NOUVELLES TECHNIQUES NAISSANTES

Un certain nombre de nouvelles techniques prometteuses sont actuellement à l'étude, motivées essentiellement par les économies d'énergie. Quelques-unes d'entre elles pour les procédés à membrane et à diaphragme sont décrites ci-après. Il n'existe pas actuellement de programmes de recherche fondamentale à l'étude pour la filière mercure étant donné qu'il est très peu probable que l'on construise de nouvelles installations de ce type. Les seuls progrès récents dans les cellules à mercure concernent la géométrie de l'anode, qui vise à améliorer le rejet du gaz de manière à abaisser la consommation d'énergie électrique et à accroître la durée de vie du revêtement de l'anode.

Dans la technique du diaphragme, à l'exception de la technique sans amiante objet de la section 4.3.2, les améliorations sont mineures et ont trait à la réduction de la consommation d'énergie dans la cellule. Un exemple intéressant est un développement spécifique de la technique de la cathode activée, le concept de la pré-cathode, qui est présenté dans la section 0.

Les cathodes dépolarisées à oxygène dans les cellules à membrane peuvent permettre une économie de 500 à 600 kWh/tonne de chlore produit et elles font actuellement l'objet d'essais à l'échelle industrielle.

Un fournisseur au moins travaille à la mise au point d'une membrane capable de donner une soude caustique fortement concentrée (50 %) et pense qu'elle pourrait être disponible à un coût abordable d'ici quelques années.

6.1 Cathodes dépolarisées à oxygène dans les cellules à membrane modifiée

Description

L'emploi de cathodes dépolarisées à oxygène (Oxygen depolarized cathode - ODC) dans l'électrolyse des chlorures alcalins représente une intégration du procédé des cellules à combustible (électrochimiques) dans l'électrolyseur à membrane. Cela permet d'abaisser la tension de la cellule d'environ 1 volt, ce qui se traduit par une économie d'énergie substantielle, comme le prévoyait la théorie et en tenant compte des excédents de potentiel typique des électrodes. La figure 6.1 illustre les différences de potentiel escomptées pour les deux types de cathodes.

- 1 Anode
- 2 Cathode dépolarisée à oxygène
- 3 Cathode à hydrogène

- 4 Potentiel (tension) (V)
- 5 1 volt
- 6 Densité du courant

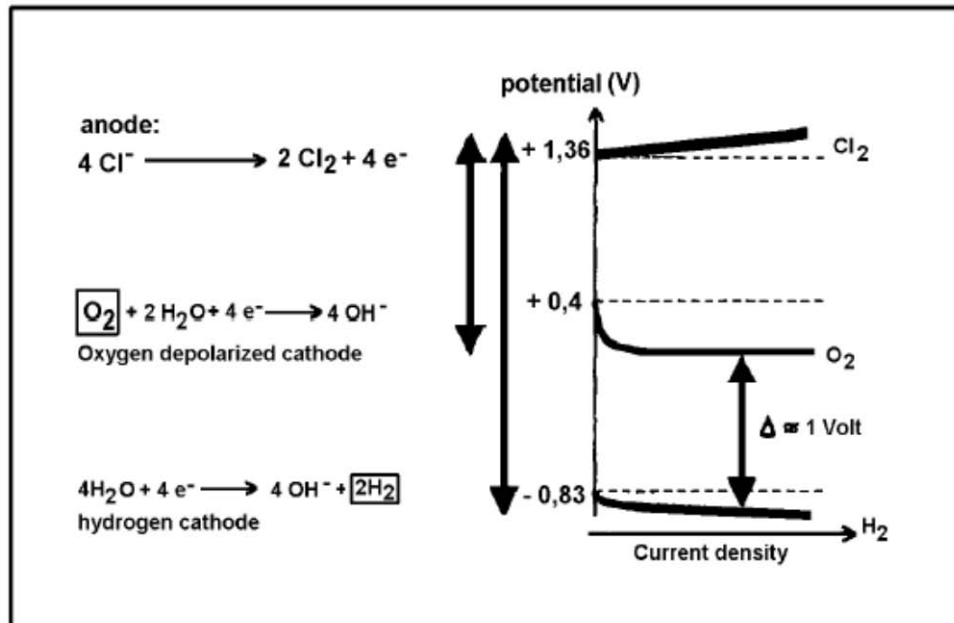


Figure 6.1: The influence of oxygen depolarised cathodes on the electrode potentials, NaCl
[Gestermann, 1998]

Figure 6.1 : Influence des cathodes dépolarisées à oxygène sur les potentiels des électrodes, NaCl
[Gestermann, 1998]

La cathode ODC est une électrode à diffusion de gaz qui établit une séparation entre la soude caustique et le côté oxygène, d'où le gaz se diffuse ensuite dans les structures poreuses de l'électrode vers les centres du catalyseur pour réagir avec l'eau de la cathode et donner des ions OH^- . Toutes les autres fonctions sont les mêmes que dans l'électrolyse à membrane normale.

Compte tenu de sa structure poreuse (perméable), l'ODC ne peut supporter qu'une pression différentielle limitée entre la soude et l'oxygène, ce qui limite normalement la hauteur active à environ 20 à 30 cm. Ce problème a été résolu dans le cadre d'une collaboration entre DeNora et Bayer qui a permis de mettre au point un système de compensation de la pression qui fournit l'oxygène à l'ODC par le biais de poches à gaz. Ce principe est illustré dans la figure 6.2

1 Membrane
2 Poche à gaz
3 Soude caustique

4 Espace pour le catholyte
5 Cathode dépolarisée à oxygène (ODC)

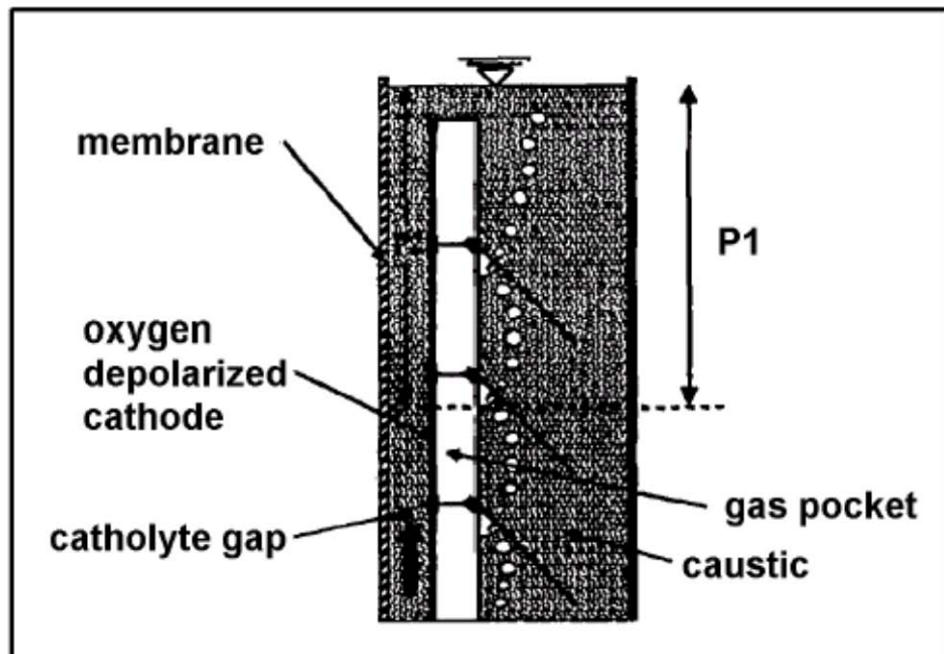


Figure 6.2: Principle of the Gas Pocket Electrode for pressure compensation
[Gestermann, 1998]

Figure 6.2 : Principe de l'électrode à poche de gaz pour compenser la pression
[Gestermann, 1998]

Principaux résultats obtenus

Dans le cadre d'expériences de laboratoire réalisées chez Bayer avec des cathodes appauvries en oxygène fournies par le groupe DeNora, on a mis en évidence que, dans des conditions normales, c'est-à-dire soude caustique à 32 %, 90°C, la tension de service pouvait être abaissée d'environ 1 volt. On a ainsi réalisé une économie d'énergie de quelque 500 à 600 kWh/t de chlore produit.

DeNora a construit un électrolyseur pilote bipolaire à quatre éléments intégrant le principe de la compensation de pression qui a été testé sur les installations pour les essais d'endurance de Bayer. L'élément avait une taille de 0,3 m² avec une hauteur en grandeur industrielle de 1,3 m. Les résultats de l'expérience ont démontré que, pour 3 kA/m², il était possible d'assurer un fonctionnement aux environs de 2 volts, et aussi un fonctionnement en continu légèrement au-dessus de 2,4 volts pour 6 kA/m².

En décembre 1998, un test a été lancé sur le site d'essais de Bayer à Leverkusen, avec 16 cellules offrant chacune une surface active de 2,5 m², qui a donné de bons résultats. Ceux-ci étaient comparables à l'essai de fonctionnement de l'installation pilote ; la consommation d'énergie normalisée pour 3 kA/m² était < 1 400 kWh/t NaOH (< 1 250 kWh/t Cl₂). A la suite de ces essais, on a modifié la conception pour simplifier les techniques de fabrication. Actuellement (milieu de l'année 2000) un électrolyseur à l'échelle industrielle comportant plus de 70 éléments est en cours de préparation pour être monté dans l'installation Bayer de Dormagen .

Disponibilité et conditions d'application

Bayer indique que la technique des cathodes dépolarisées à oxygène devrait être disponible d'ici 2002 aux fins d'octroi de licences pour une application industrielle [Wienkenhöver, 2000].

La technique décrite porte sur une cathode dépolarisée à oxygène nécessitant une source d'oxygène pur. D'autres fournisseurs ont testé des cathodes à air qui ne nécessitent pas d'unité de séparation de l'air. Selon [Kirk-Othmer, 1991], la cellule à cathode à air présente les mêmes caractéristiques principales que la cellule à cathode à oxygène. La première est l'intégration d'une chambre (ou poche) à air derrière l'électrode pour fournir l'oxygène nécessaire à la réaction cathodique. La deuxième est que, comme il n'y a pas production d'hydrogène, il n'est pas nécessaire de prévoir un dispositif pour recueillir l'hydrogène. La troisième, la plus importante, est que la cellule à cathode à air fonctionne en consommant environ 1 volt de moins qu'une cellule à chlore classique produisant de l'hydrogène.

La technique de la cathode à air a été mise en application avec un équipement à l'échelle commerciale dans l'installation de Muscle Shoals, Alabama, d'Occidental Chemicals, mais elle n'est pas utilisée actuellement car elle est trop onéreuse à commercialiser compte tenu du faible coût actuel (US) de l'énergie [Kirk-Othmer, 1991].

L'installation intégrant l'électrolyseur à cathode à air doit comprendre un système de lavage de l'air très performant pour en éliminer le dioxyde de carbone. Par ailleurs, s'il existe des possibilités d'utilisation chimique de l'hydrogène en aval ou bien si l'hydrogène gazeux est utilisé pour la production d'énergie, cela pourrait contrebalancer l'économie d'énergie obtenue grâce à l'utilisation de cathodes dépolarisées à air ou à oxygène.

Il n'est pas possible de monter des cathodes dépolarisées à air ou à oxygène dans des cellules à membrane existantes.

Références :

[Gestermann-Ottaviani 2000], [Wienkenhöver, 2000], [Gestermann, 1998], [Kirk-Othmer, 1991]

6.2 Membrane pour la production directe de soude caustique à 50 %

Description

Les membranes standard de l'industrie du chlore-alcali produisent de la soude caustique dont la concentration est d'environ 30 à 35 %, et qui devra ensuite faire l'objet d'une évaporation pour atteindre le titre normal de 50 %. Les membranes sulfoniques comme les membranes carboxyliques présentent une réduction du rendement du courant et une déstabilisation de la membrane lorsqu'on augmente le titre de la soude à plus de 35 %. Une société est en train de développer une nouvelle membrane permettant de produire directement de la soude caustique à 50 %, membrane dotée d'une couche de protection supplémentaire du côté de la cathode de la membrane classique bi-fonctions qui forme un "espace" intermédiaire entre la couche carboxylique et la couche de protection (voir figure 6.3). Étant donné que les deux couches n'ont pas le même nombre de transports, on peut maintenir la concentration de la soude caustique dans l'espace intermédiaire dans la plage 32 à 35 %, alors que la concentration du catholyte extérieur est portée à 50 %.

- | | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | Membrane existante (membrane base) | | (espace intermédiaire ; NaOH 32 à 35 %) |
| 2 | Couche efficace (couche de carboxylate) | 4 | Membrane de protection |
| 3 | Couche poreuse inorganique | | |

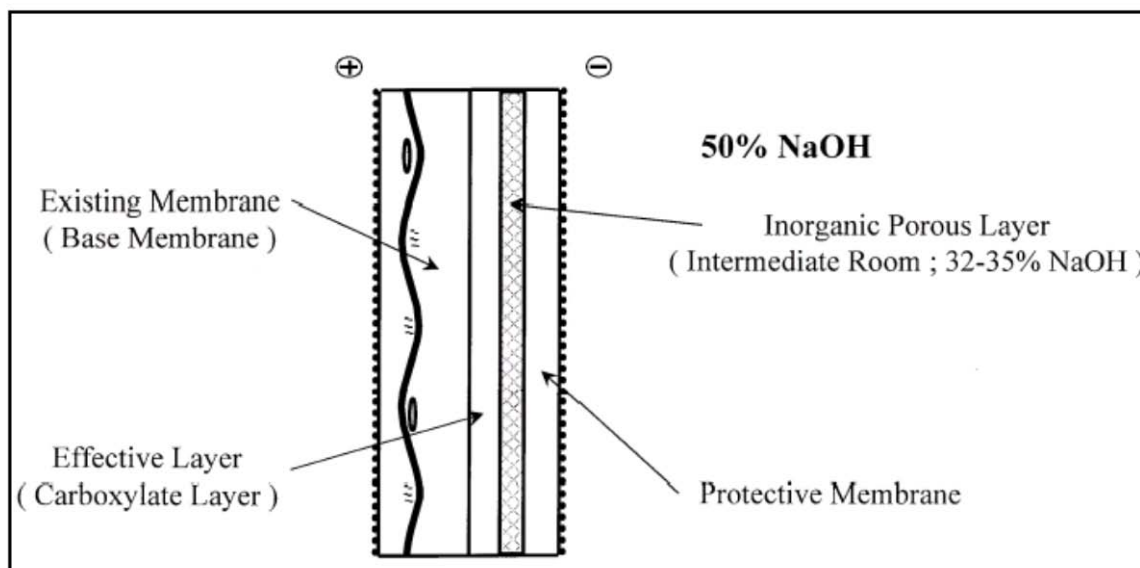


Figure 6.3: Structure of Fx-50 membrane producing 50% caustic soda
[Asahi Glass]

Figure 6.3 : Structure de la membrane Fx-50 produisant de la soude caustique à 50 %
[Asahi Glass]

Principaux résultats obtenus

Une membrane prototype Fx-50 a été expérimentée dans un électrolyseur AZEC F-2 d'Asahi Glass. Elle a présenté une performance stable (200 kA, 3 kA/m², 80 à 85°C) avec une consommation d'énergie inférieure à 2 400 kWh DC/tonne de soude caustique (< 2 850 kWh AC/tonne de Cl₂). Après environ 3 ans de service, on a démonté et contrôlé la membrane, sans observer de dommage ou d'accumulation d'impuretés inhabituels.

Aspects économiques et disponibilité

On est pénalisé par l'accroissement de la tension imputable d'une part à la conductivité plus faible de la soude à 50 % et d'autre part à la résistance de la couche de protection. Cet inconvénient peut être compensé par la diminution voir la suppression de la demande en vapeur pour l'évaporation. Selon le fabricant, on peut estimer que la membrane Fx-50 pour la production directe de soude à 50 % est économiquement rentable si le coût de la vapeur est, comparativement, élevé et celui de l'électricité, comparativement, bas. Ces conditions ne se rencontrent pas actuellement sur les principaux marchés, ce qui explique que cette nouvelle membrane n'ait pas encore été commercialisée.

Référence : [Asahi Glass]

6.3 Diaphragme à précathode incorporée

Description

On utilise l'expression de "Diaphragme à précathode incorporée" pour décrire un ensemble composite comprenant :

- l'écran cathodique standard en acier doux
- la précathode proprement dite
- le diaphragme microporeux en amiante ou sans amiante.

Les deux derniers éléments sont ensuite déposés sous vide sur le corps de la cathode de la cellule à diaphragme normale selon la même méthode et avec le même équipement que les diaphragmes en amiante.

La technique de la précathode repose sur l'incorporation d'une zone cathodique volumétrique dans la première section du diaphragme proprement dit : elle comprend des fibres conductrices, un matériau *électrocatalytique*, des agents porogènes et un liant polymère fluoré.

Le rôle de l'agent porogène est de réguler la porosité du séparateur qui influe sur le débit du liquide et le rejet des gaz. C'est un composé inorganique solide (type silice) qui est ensuite éliminé par lessivage ou par décomposition thermique ou chimique.

L'agent *électrocatalytique* est incorporé dans la précathode sous forme de poudre et choisi parmi les métaux du groupe platine, tels que les alliages de Raney, les métaux de Raney et en particulier le nickel de Raney.

La figure 6.4 illustre le principe de fonctionnement du diaphragme à précathode incorporée. La structure perforée (écran) en acier du corps de la cathode sert de support et assure la distribution du courant jusqu'aux fibres conductrices. Celles-ci, à leur tour, amènent le courant aux particules *électrocatalytiques* qui sont dispersées de façon homogène dans l'électrode volumétrique. La réduction électrochimique de l'eau a lieu directement sur la grande surface

active de *l'électrocatalyseur*, qui a un potentiel en excès inférieur à celui de la cathode standard, entraînant ainsi une réduction de la tension de la cellule.

- 1 Percolation (filtrage)
- 2 DIAPHRAGME MICROPOREUX
 - matrice de fibres non conductrices
 - liant : polymère fluoré
 - agent porogène
- 3 PRECATHODE

- matrice de fibres conductrices
 - agent *électrocatalytique*
 - liant : polymère fluoré
 - agent porogène
- 4 CATHODE ELEMENTAIRE

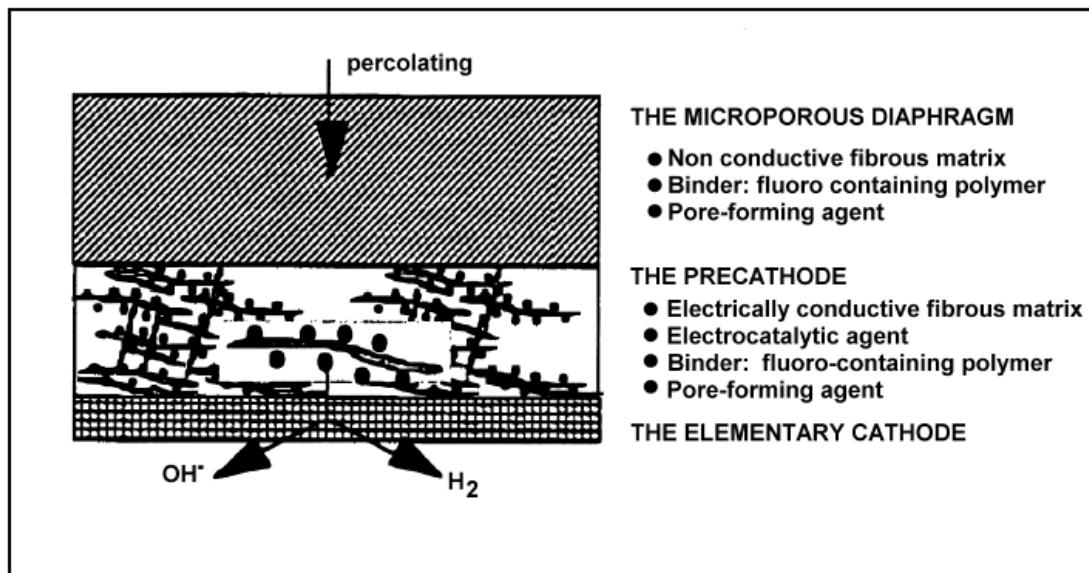


Figure 6.4: The built in precathode diaphragm operating principle
[Kuntzburger et al, 1997]

Figure 6.4 : Principe de fonctionnement du diaphragme à précathode incorporée
[Kuntzburger et coll. 1997]

Il paraît que la précathode incorporée peut être utilisée dans toutes les installations nouvelles et existantes utilisant la technique du diaphragme (en amiante ou sans amiante). La fabrication du diaphragme à précathode incorporée ne nécessite en effet aucune modification de matériel étant donné qu'il est déposé sous vide sur la cathode à partir d'une solution aqueuse selon la même méthode que les diaphragmes modifiés et chauffé dans le même four.

Principaux résultats obtenus

Selon l'expérience industrielle de CHLORALP et les résultats des essais effectués chez Heraeus Elektrochemie, la précathode présente les avantages suivants :

- réduction de la tension de la cellule d'environ 100 à 150 mV, par rapport à une densité de courant de 1,7 à 2,6 kA/m², et par conséquent économies d'énergie
- réduction de la teneur en oxygène du chlore et accroissement du rendement du courant de l'ordre de 0,7 à 3 % en raison d'une meilleure homogénéité du diaphragme et d'une résistance additionnelle de la précathode contre la migration en retour des ions hydroxydes du catholyte vers l'anolyte.
- meilleure performance de la cellule dans les domaines suivants :
 - sécurité de fonctionnement : amélioration de la sécurité notamment pendant les phases de démarrage et d'arrêt et abaissement de la teneur en hydrogène du chlore à moins de 0,1 % en fonctionnement normal
 - réduction *électrocatalytique* du chlorate : la teneur est abaissée de 30 à 50 % dans la soude caustique grâce à une forte réduction (chimique) du ClO₃⁻ sur la précathode
- durée de vie prolongée du diaphragme (durée de vie comprise entre 2 et 3 ans au lieu d'une année). Cela peut s'expliquer par la meilleure stabilité dimensionnelle des matériaux et le moindre gonflement du diaphragme pendant son utilisation
- amélioration de la perméabilité du diaphragme, autorisant une densité élevée de courant avec un niveau d'anolyte constant.

Effets réciproques (interactions) entre les milieux

Lorsqu'ils sont usés, la précathode et le diaphragme sont éliminés par hydrosablage. Les boues qui en résultent (mélange de fibres d'amiante, PTFE, carbone, particules de nickel) sont considérées comme des déchets dangereux.

Installations de référence

Heraeus Elektrochemie (maintenant DeNora) : a mis en place la technique de la précathode dans ses propres installations d'essai dans des cellules MDC-55 (densité de courant 2,64 kA/m²) avec comme résultat une économie d'énergie moyenne en essai de 200 kWh par tonne de chlore produit. La tension dans la cellule a baissé de 140 mV (passant de 3,73 à 3,59 V) et le rendement du courant a augmenté de 3 % (de 95 % à 98 %). La teneur en chlorate a baissé de 0,25 g/l à < 0,01 g/l dans 130 g/l de soude caustique. L'oxygène dans le chlore a diminué de 1,8 % à 0,95 % et l'hydrogène dans le chlore de 0,2 % à < 0,1 %.

CHLORALP, Le Pont de Claix, Isère (France) : le premier diaphragme à précathode incorporée a été installé dans le site du Pont de Claix en 1986. En 1987, l'installation était entièrement convertie. Elle possède une capacité de 240 kilotonnes par an de chlore, qu'elle produit uniquement avec des cellules à diaphragme (Hooker-S3B et Hooker H4). Ces cellules sont équipées de diaphragmes modifiés et d'anodes en métal. La saumure utilisée en entrée est alcaline et non saturée. Le tableau 6.1 présente les données de performance moyenne avant et

après la conversion à la technique de la précathode. L'économie d'énergie moyenne est estimée à 175 kWh par tonne de chlore (environ 5 % de la consommation totale d'énergie).

		avec précathode (moyenne)	sans précathode (moyenne)
Densité du courant	KA:m ²	1,7-1,9	1,7-1,9
Température du catholyte	°C	75-80	75-80
Concentration de NaOH	g/l	130	130
Tension de la cellule (sans connexion)	V	3,10-3,20	3,25-3,35
Chlorate dans la soude caustique	g/l	0,2-0,3	0,5-0,6
Rendement du courant	%	94-95	91,5-93,5
O ₂ dans le chlore	%	1,5-2,0	1,5-2,5
H ₂ dans le chlore	%	< 01	<0,5
Consommation d'énergie	kWh/tCl ₂	2465/2570	2625-2765
Économie moyenne d'énergie	kWh/tCl ₂	175	

Tableau 6.1 : Technologie de la précathode chez CHLORALP (Le Pont de Claix, France)

Aspects économiques

Les aspects économiques de la technique du diaphragme à précathode incorporée dépendent de la situation particulière de l'installation. Ils dépendent de facteurs spécifiques au site tels que la qualité de la saumure et les caractéristiques de performance spécifiques de la cellule. Cela dit, des économies d'énergie sont possibles grâce à l'abaissement de la tension de la cellule et à l'augmentation de rendement du courant, qui se traduisent tous les deux par une baisse de la consommation d'énergie. Il est également fait état d'une amélioration de la durée de vie du diaphragme grâce à la mise en place de la précathode, ce qui entraîne une réduction du coût de la maintenance.

Chloralp a conclu un accord avec Heraeus Electrochemie et DeNora s.p.a en vue d'autoriser l'octroi de licence à l'échelle mondiale pour la technique de la précathode.

Ouvrages de référence :

[Kuntzburger et al, 1997], [Kuntzburger et al, 1995]

7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les experts désignés par les États membres, le Bureau Européen de l'Environnement et l'industrie européenne (Euro Chlor) pour constituer le groupe de travail technique (Technical Working Group - TWG) ont tous pris part à cet échange d'informations. Des rapports très utiles ont été communiqués, par exemple, par les Pays-Bas (Dutch report, 1998) et Euro Chlor (Euro Chlor report, 1997). On a également recueilli beaucoup d'informations lors de visites d'installations.

La rédaction du présent document BREF a commencé par une première réunion du TWG les 4 et 5 décembre 1997. Un premier projet des chapitres 1, 2 et 3 a été envoyé pour examen au mois d'août 1998 et un second couvrant les chapitres 1 à 6 a été envoyé au TWG en février 1999. La rédaction a ensuite été interrompue pendant plus de six mois en raison d'un changement d'auteur du BREF. Un troisième projet a été envoyé au TWG pour examen en janvier 2000 et les travaux se sont achevés par une deuxième réunion du TWG du 29 au 31 mars 2000. Le texte définitif a été rédigé après cette seconde réunion du TWG.

Le TWG a montré une très grande unité de vues sur le document BREF et sur les conclusions concernant les meilleures techniques disponibles (MTD).

Parallèlement à l'élaboration du document BREF et à la mise en œuvre de la directive PRIP, OSPARCOM⁶ examine la Décision 90/3 du PARCOM qui recommande que les installations existantes à cellules à mercure soient arrêtées progressivement dans les meilleurs délais, de manière qu'elles soient définitivement arrêtées d'ici 2010. Euro Chlor a déclaré qu'il n'y aurait plus d'investissements dans la filière mercure et que la cessation "naturelle" d'activité des installations productrices de chlore-alcali selon la méthode du mercure en Europe de l'Ouest signifierait que toute la capacité de la filière mercure dans la zone de l'OSPAR serait convertie ou fermée définitivement d'ici 2025.

A l'heure actuelle, les cellules à mercure utilisées pour la production de chlore dans l'Union Européenne contiennent quelque 12 000 tonnes de mercure. Lorsque ces installations seront converties ou fermées, ce mercure risque d'être rejeté dans l'environnement dans son ensemble. A l'heure actuelle, il n'existe aucune politique ou législation au sein de l'Union Européenne sur la manière de gérer cette énorme quantité de mercure pur.

Une grande partie des travaux relatifs au présent document BREF est consacrée à la technique des cellules à mercure, bien qu'il ne s'agisse pas d'une MTD. Tout simplement parce que les émissions de mercure provenant des installations à cellules à mercure se poursuivront pendant toute leur durée de vie. C'est pourquoi le procédé des cellules à membrane n'a pas fait l'objet d'un examen aussi approfondi. Lors de la mise à jour de ce document, on pourra envisager d'étudier plus en détail les possibilités de réduction des émissions provenant des installations à cellule à membrane, notamment les émissions de substances chlorées et d'oxydants libres dans l'eau.

On a proposé, lors de la deuxième réunion du TWG, de communiquer au Bureau Européen PRIP des renseignements sur le coût des conversions en cours, de manière à pouvoir intégrer les renseignements les plus récents sur le coût des conversions dans la version mise à jour du document BREF.

Il est recommandé d'envisager que la mise à jour du présent document MTD ait lieu vers l'année 2005, notamment pour suivre la mise à l'arrêt progressive des installations à cellules à

⁶ Commission pour la Protection de l'Environnement Marin de l'Atlantique Nord-Est (PARCOM avant 1992). Les publications peuvent être consultées sur le site <http://www.ospar.org>.

mercure. Une autre question à suivre est celle du développement des diaphragmes sans amiante.

ANNEXE A : CAPACITE DES INSTALLATIONS DE PRODUCTION DE CHLORE-ALCALI EN EUROPE DE L'OUEST (JUN 2000)

PAYS	N°	SOCIETE	SITE	PROCESS	CAPACITE Kt Cl ₂ /an	TOTAL Hg	TOTAL DIA	TOTAL MEM	TOTAL AUTRE	CAPACITE TOTALE Kt Cl ₂ /an
Autriche	1	Donau Chemie	Brückl	M	55					
								55		55
Belgique	2	BASF	Antwerp	Hg	100					
	3	Bayer	Antwerp	HCl	50					
	4	Solvay	Antwerp	Hg	230					
	5	Solvay	Jemeppe	Hg	82					
	6	Solvay	Jemeppe	M	120					
	7	Tessenderlo Chemie	Tessenderlo	Hg (NaOH)	205					
	8	Tessenderlo Chemie	Tessenderlo	Hg (NaOH/KOH)	45					
						662		120	50	832
Finlande	9	Akzo Nobel	Oulou	Hg	40					
	10	Finnish Chemicals	Joutseno	M	75					
						40		75		115
France	11	Albemarle	Thann	Hg	72					
	12	ChlorAlp	Pont de Claix	D	240					
	13	Elf Atochem	Fos	D	160					
	14	Elf Atochem	Fos	M	110					
	15	Elf Atochem	Jarrie	Hg	170					
	16	Elf Atochem	Lavera	D	160					
	17	Elf Atochem	Lavera	Hg	166					
	18	Elf Atochem	Saint Auban	Hg	184					
	19	Métaux Spéciaux	Plombières	Na	20					
	20	Prod. Ch. Harbonnières	Harbonnières	Hg	23					
	21	Solvay	Tavaux	Hg	241					
	22	Solvay	Tavaux	M	122					
	23	Tessenderlo Chemie	Loos	Hg	18					
						874	560	232	20	1686

PAYS	N°	SOCIETE	SITE	PROCESS	CAPACITE Kt Cl ₂ /an	TOTAL Hg	TOTAL DIA	TOTAL MEM	TOTAL AUTRE	CAPACITE TOTALE Kt Cl ₂ /an
Allemagne	24	BASF	Ludwigshafen	D	210					
	25	BASF	Ludwigshafen	Hg	150					
	26	Bayer	Brunsbüttel	HCl	120					
	27	Bayer	Dormagen	HCl	80					
	28	Bayer	Dormagen	M	300					
	29	Bayer	Leverkusen	HCl	30					
	30	Bayer	Leverkusen	Hg	300					
	31	Bayer	Uerdingen	Hg	130					
	32	Bayer	Uerdingen	M	90					
	33	Dow	Schkopau	M	220					
	34	Celanese	Knapsack	Hg	150					
	35	Clariant	Gersthofen	Hg	60					
	36	Dow	Stade	D	1036					
	37	Dow	Stade	M	234					
	38	Chlor IV Elektrolyse	Bitterfeld	M	65					
	39	ECI	Ibbenbüren	Hg	120					
	41	Hüls	Lülsdorf	Hg	98					
	42	ECI	Wilhemshafen	Hg	130					
	43	LII	Hoechst-Frankfurt	Hg	150					
	44	Solvay	Rheinberg	Hg	200					
	45	Vestolit	Marl	D	180					
	46	Vinnolit	Gendorf	Hg	72					
	47	Wacker	Burghausen	Hg	157					
						1762	1446	844	230	4282

PAYS	N°	SOCIETE	SITE	PROCESS	CAPACITE Kt Cl ₂ /an	TOTAL Hg	TOTAL DIA	TOTAL MEM	TOTAL AUTRE	CAPACITE TOTALE Kt Cl ₂ /an
Grèce	48	Hellenic Petroleum SA	Thessaloniki	Hg	37					
						37				37
Irlande	49	MicroBio	Fermoy	M	6					
								6		6
Italie	50	Tltair Chimica	Volterra	Hg	27					
	51	Ausimont/Montedison	Bussi	Hg	70					
	52	Caffaro	RTorviscosa	Hg	69					
	53	Enichem	Assemini/Cagliari	M	170					
	54	Enichem	Porto Marghera	Hg	200					
	55	Enichem	Porto Torres	Hg	90					
	56	Enichem	Priolo	Hg	190					
	57	Eredi Zarelli	Picinisco	Hg	6					
	58	Solvay	Rosignano	Hg	120					
	59	Tessenderlo	Pieve Vergonte	Hg	40					
						812		170		982
Pays-Bas	60	Akzo Nobel	Boltek	M	350					
	61	Akzo Nobel	Delfzijl	D	140					
	62	Akzo Nobel	Hengelo	Hg	70					
	63	GEP	Bergen-op-Zoom	M	64					
						70		414		624
Norvège	64	Borregaard	Sarpsborg	M	40					
	65	Elkem	Bremanger	M	10					
	66	Norsk Hydro	Rafines	D	130					
						130		50		180
Portugal	67	Solvay	Povoa	M	28					
	68	Uniteca	Estarreja	Hg	43					
	69	Uniteca	Estarreja	M	18					
						43		46		89

PAYS	N°	SOCIETE	SITE	PROCESS	CAPACITE Kt Cl ₂ /an	TOTAL Hg	TOTAL DIA	TOTAL MEM	TOTAL AUTRE	CAPACITE TOTALE Kt Cl ₂ /an
Espagne	70	EIASA (Arragonesas)	Huelva	Hg	101					
	71	EIASA (Arragonesas)	Sabinanigo	Hg	25					
	72	EIASA (Arragonesas)	Villaseca	Hg	135					
	73	EIASA (Arragonesas)	Villaseca	M	40					
	74	Electoq. De Hernani	Hernani	Hg	15					
	75	Elnosa	Lourizan	Hg	33,5					
	76	Erkimia	Flix	Hg	150					
	77	Quimica del Cinca	Monzon	Hg	30					
	78	Solvay	Martorell	Hg	209					
	79	Solvay	Torrelavega	Hg	63					
						761,5		40		801,5
Suède	80	Akzo Nobel	Bihus	Hg	100					
	81	Akzo Nobel	Skoghall	M	90					
	82	Hydro Polymers	Stenungsund	Hg	120					
						220		90		310
Suisse	83	Novartis	Monthey	Hg	22					
	84	Säurefabrik Schweizerhall	Pratteln	Hg	26,5					
	85	Solvay	Zurzach	Hg	55					
						103,5				103,5
Grande- Bretagne	86	Associated Octel	Ellesmere Port	M	40					
	87	Hays	Sandbach	Hg	89					
	88	ICI	Lostock	D	50					
	89	ICI	Lostock	M	20					
	90	ICI	Runcorn	Hg	738					
	91	ICI	Runcorn	M (KOH)	25					
	92	ICI	Wilton	D	170					
	93	Rhodia	Staveley	Hg	29					
	94	Roche	Dalry	M	20					
						856	220	105		1181
TOTAL						3 241	2 496	2 247	300	11 284

ANNEXE B : SURVEILLANCE DES EMISSIONS DE MERCURE

La présente annexe a pour objet de donner des renseignements d'ordre général sur la surveillance des émissions de mercure provenant des installations de chlore-alcali à cellules à mercure. Les autres filières de production de chlore-alcali (les procédés des cellules à diaphragme et des cellules à membrane) ne sont pas prises en considération.

L'attention accordée aux émissions de mercure dans la présente annexe ne signifie pas qu'on lui attribue une importance particulière mais elle repose sur le fait que la surveillance de ces émissions présente des difficultés. Cela est particulièrement vrai lorsqu'il s'agit de surveiller les émissions de mercure provenant de la salle des cellules.

On sait très bien que la surveillance du chlore est d'une importance capitale pour la sécurité, mais cette surveillance présente peu de problèmes pratiques et elle est couramment pratiquée dans l'industrie du chlore-alcali. C'est pourquoi la surveillance du chlore ne figure pas ici. Cela s'applique également aux autres composants susceptibles de se manifester lors de l'exploitation d'une installation de chlore-alcali (voir chapitre 3). Ceux-ci proviennent généralement d'une source ponctuelle et sont relativement aisés à surveiller.

QUESTIONS PERTINENTES CONCERNANT LA SURVEILLANCE DU MERCURE

Dans une installation de chlore-alcali selon la filière des cellules à mercure, il existe de nombreuses sources potentielles de mercure. On trouvera dans le chapitre 3 une description exhaustive de ces sources. La présente annexe ne donne qu'un tableau récapitulatif indiquant les sources potentielles d'émission, mais on y trouve aussi d'autres questions présentant un intérêt pour la surveillance des émissions de mercure. Il s'agit par exemple des pertes de mercure dans le produit et de l'évaluation de ce que l'on appelle "la différence par rapport à l'équilibre".

En dernier lieu, la surveillance des émissions sert à vérifier si les obligations sont bien respectées. En même temps, elle permet aux exploitants de surveiller leur propre performance et, le cas échéant, de prendre des mesures palliatives. Le mode et la fréquence de la surveillance doivent être fixés en fonction de l'ampleur des émissions à contrôler et de la technique de contrôle qui est utilisée.

Le tableau de la page suivante illustre les éléments pertinents de la surveillance des émissions de mercure et leurs caractéristiques dans les installations de chlore-alcali à cellules à mercure.

Milieu	Éléments pertinents à surveiller*	Caractéristiques
Air	Salle des cellules	Émission volatile continue, faible concentration, grand débit, non traitée.
	Ventilateurs (évents) de l'air du processus industriel (effluent gazeux) <ul style="list-style-type: none"> Ventilation des bacs terminaux Unité de dissolution de la saumure et du sel Aspirateur à mercure etc 	Émission continue d'une source ponctuelle, normalement traitée.
	Combustion de l'hydrogène	Émission continue d'une source ponctuelle. L'hydrogène utilisé comme combustible est normalement traité.
	Cheminée de l'évaporateur de la soude caustique	Émission continue d'une source ponctuelle. Les effluents gazeux ne sont normalement pas traités, mais on n'utilise que la soude caustique traitée dans l'évaporateur.
	Cornue de récupération du mercure	Émission continue d'une source ponctuelle. Normalement traitée.
	Stockage de pièces contenant du mercure	Émission continue d'une source ponctuelle en cas de ventilation active dans le bâtiment. Émission volatile continue en cas de stockage en plein air ou de ventilation naturelle dans le bâtiment. Normalement non traitée.
Eau	Eau du processus <ul style="list-style-type: none"> Purge provenant de la purification de la saumure Eau de rinçage etc 	Émission continue d'une source ponctuelle, normalement traitée.
	Eaux pluviales	Émission discontinue. Source ponctuelle en cas de raccordement au réseau des égouts. Source volatile en cas de non raccordement au réseau des égouts. Normalement non traitée.
Déchets**	Résidu du filtre à soude caustique	Discontinu. Habituellement à base de carbone.
	Résidu du filtre à hydrogène	Discontinu. Habituellement à base de carbone.
	Résidu du filtre des effluents gazeux	Discontinu. Habituellement à base de carbone.
	Boues de la saumure	(Dis)continu. Sels précipités.
	Boues du traitement des eaux usées (effluents liquides)	(Dis)continu. Sels précipités.
	Graphite usé du décomposeur	Discontinu. A base de carbone.
	Revêtement caoutchouc usé des cellules	Discontinu. A base de caoutchouc.
	Éléments de construction en fer/acier	Discontinu. A base d'acier/fer.
Produit	Autres déchets de construction	Discontinu. Différents matériaux.
	Hydrogène	Continue. Traité pour éliminer le Hg.
Différence par rapport à l'équilibre	Soude caustique / potasse	Continue. Traité pour éliminer le Hg.
	Inventaire des cellules	Évaluée une fois par an.
	Autre mercure répertorié	Évaluée une fois par an.
	Achat/vente de mercure	Évaluée une fois par an.

* Les éléments mentionnés n'existent pas nécessairement ou ne présentent pas nécessairement un intérêt dans toutes les installations utilisant des cellules à mercure.

Des différences individuelles entre les installations peuvent se traduire par des écarts par rapport à la présente liste.

** Les déchets homogènes (boues, charbon activé) et les petits éléments de construction sont quelquefois (pré)traités sur le site pour récupérer le mercure puis éliminés. Dans d'autres cas, ils sont proposés sans traitement sur le site à des sociétés spécialisées pour être traités et/ou évacués dans une décharge en fouille sécurisée.

Surveillance du mercure dans l'air

Salle des cellules

La partie la plus critique de la surveillance des émissions des installations de chlore-alcali est celle des émissions de mercure provenant de la salle des cellules, avant tout en raison de la difficulté à évaluer la quantité d'air expulsé de cette salle.

Dans la majorité des salles de cellules, la ventilation se fait par tirage naturel. Dans de nombreuses installations datant des années 60 et 70, l'air de ventilation arrive par des "fenêtres" pratiquées dans la paroi au-dessous des cellules et ressort par le toit ouvert du bâtiment. Dans de nombreuses installations d'une conception ancienne, il se peut que l'air entre par des fenêtres ou des portes coulissantes au niveau des cellules (voir figure 1). En outre, seules quelques installations sont équipées d'un toit et certaines sont situées en plein air (sans illustration).

1 Électrolyseurs et décomposeurs
2 Configuration typique d'une installation des années 60/70 avec des fenêtres au-dessous du niveau de l'étage des électrolyseurs et des décomposeurs verticaux.

3 Configuration typique d'une installation plus ancienne avec des portes coulissantes au niveau de l'étage des électrolyseurs et des décomposeurs horizontaux

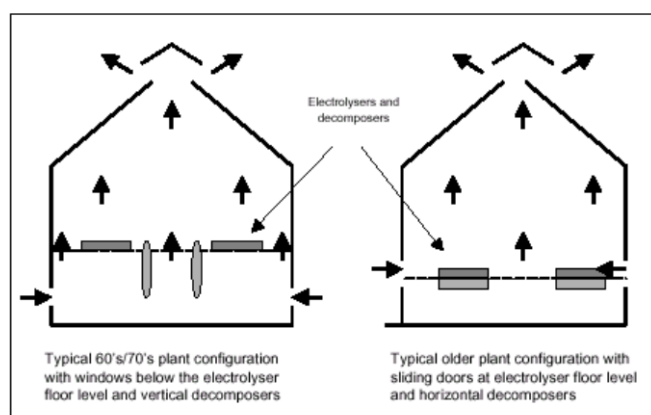


Figure 1: Simplified scheme of 'ideal' air flow in two typical mercury cell chlor-alkali plant configurations. Note that the air flow direction is influenced not only by the heat generated from the cells, but also by wind speed and direction. Note that also open air cell rooms and cell rooms without walls exist.

Figure 1 : Schéma simplifié de la circulation "idéale" de l'air dans deux configurations typiques d'installation de chlore-alcali à cellules à mercure. Il faut noter que la direction du flux d'air est influencée non seulement par la chaleur générée par les cellules, mais aussi par la vitesse et la direction du vent. On notera qu'il existe aussi des salles de cellules en plein air et des salles sans parois.

La principale force qui agit sur le débit d'air est la chaleur émise par les électrolyseurs et les décomposeurs. Dans la situation "idéale", l'air entre par les fenêtres ou les portes au niveau le plus bas pour s'élever le long des électrolyseurs et sortir par l'ouverture du toit. De cette façon, la construction sert de système passif de refroidissement par air.

Néanmoins, il faut noter que la vitesse et la direction du vent peuvent perturber localement la circulation de l'air qui s'élève dans la salle des cellules. Cela s'applique plus particulièrement dans le cas des installations avec des fenêtres ou des parois coulissantes au niveau des cellules, étant donné que les déplacements d'air horizontaux peuvent entraîner des émissions de mercure à travers les ouvertures des murs au lieu de les entraîner à travers l'ouverture du toit. Un autre effet possible est le déplacement local vers le bas de l'air au niveau de l'ouverture du toit, provoqué par des vents forts soufflant dans une certaine direction (voir figure 2).

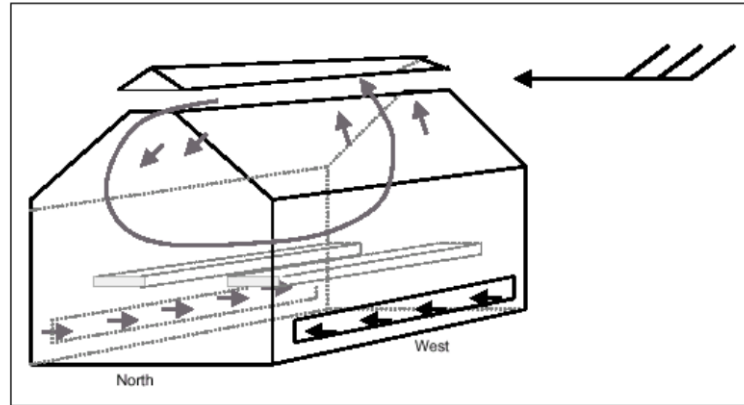


Figure 2: Example of possible distortion of the rising air flow pattern in a mercury cell chlor-alkali plant as a result of strong winds from a certain direction. Less prominent distortions occur also at lower wind speeds.

Figure 2 : Exemple de distorsion possible du circuit de l'air qui s'élève dans une installation de chlore-alcali à cellules à mercure en raison de vents forts soufflant dans une certaine direction. Des distorsions de moindre ampleur se manifestent aussi pour des vitesses de vent inférieures.

En théorie, tout le mercure émis par les cellules est emmené par l'air de ventilation par l'ouverture du toit. C'est pourquoi de nombreuses sociétés se concentrent sur la mesure du débit d'air et de la concentration de mercure dans l'air de ventilation pour déterminer la perte de mercure provenant de la salle des cellules.

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer/calculer le flux d'air. Euro Chlor [Euro Chlor Env. Prot. 5, 1999] cite les suivantes :

- anémomètre à résistance électrique
- anémomètre à ailettes planes
- tubes-pilotes, tuyères, plaques perforées
- méthode de la fumée
- méthode de l'hexafluorure de soufre traceur
- méthode de l'équilibre thermique.

Euro Chlor ne recommande pas de méthode particulière, mais sous l'angle de la précision, de la convivialité et de la possibilité d'utilisation pour une surveillance en continu, ce sont les anémomètres qui sont sans doute préférables. L'inconvénient de l'anémomètre à résistance est qu'il ne permet pas de déterminer la direction du flux d'air. On l'utilisera donc de préférence en association avec un matériel indiquant la direction de l'écoulement. L'anémomètre à ailettes présente l'inconvénient d'une moindre précision lorsque les débits sont faibles, il est donc peut-être moins recommandé lorsqu'on a besoin de mesures précises.

La tâche la plus importante lorsqu'on détermine le débit de l'air de ventilation est de choisir les points d'échantillonnage adéquats. Ils doivent être choisis de manière à donner une image représentative de la structure d'écoulement de la ventilation. Dans le cas des installations équipées de fenêtres au-dessous du niveau des électrolyseurs, il faut prendre des mesures pour évaluer le flux d'air horizontal éventuel. La surveillance continue de la ventilation se révèle plus difficile dans ce contexte étant donné que l'on ouvre ou ferme les portes et fenêtres en fonction des besoins de refroidissement et de la direction du vent.

Il est encore plus difficile de déterminer le débit de la ventilation dans les salles de cellules du type ouvert. Euro Chlor [Euro Chlor Env. Prot. 5, 1999] donne quelques conseils sur l'évaluation dans le cas des salles de cellules en plein air.

On peut recourir à différentes méthodes pour déterminer la concentration de mercure dans l'air de ventilation. Euro Chlor [Euro Chlor Env. Prot. 5, 1999] mentionne quatre méthodes analytiques et deux méthodes de détection physique.

Analytique :

1. Absorption dans du permanganate de potassium acidifié (KMnO_4).
2. Adsorption sur de la poudre de cellulose et du carbone activé, puis combustion dans une flamme oxy-hydrogène suivie par une spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (AAS).
3. Adsorption du Hg sur du dioxyde de manganèse (MnO_2) et dissolution de l'échantillon de l'eau régale (HCl/HNO_3).
4. Adsorption du mercure sur de la laine d'or.

Euro Chlor [Euro Chlor Anal.3-7, 1998 et Env. Prot. 5, 1999] ne recommande pas de méthode particulière mais les méthodes 2 et 3 ont fait leurs preuves et permettent de déterminer non seulement la vapeur de mercure mais aussi les aérosols de mercure. Les méthodes analytiques peuvent être utilisées pour des mesurages de conformité et pour des opérations de surveillance.

Physique :

- 1 analyseur de mercure portatif à rayons U.V.
- 2 analyseur de mercure portatif à film d'or

On peut utiliser les analyseurs portatifs pour obtenir rapidement des mesures indicatives. Ils permettent notamment de détecter les fuites de mercure et de contrôler l'étanchéité du matériel de façon très efficace. Compte tenu de leur précision et de leur reproductibilité réduites, ils conviennent moins bien pour les mesurages de conformité.

Surveillance du mercure dans l'eau

La surveillance sera plus facile si tous les effluents liquides contenant du mercure sont combinés de telle sorte que, après avoir éliminé le mercure, on puisse utiliser un seul point d'échantillonnage pour analyser la totalité de la production de l'installation de traitement du mercure.

On recommande de procéder à un échantillonnage automatique proportionnel du flux avec enregistrement du débit. Le matériel d'échantillonnage automatique et d'analyse doit faire l'objet de contrôles fréquents au moyen de méthodes de laboratoire approuvées. Euro Chlor [Euro Chlor Anal.3-7, 1998] a mis au point des techniques d'analyses.

Si l'effluent liquide contient des boues (par exemple des boues résultant de la purification de la saumure), il faudra appliquer des techniques d'échantillonnage spéciales car les analyseurs automatiques risquent de ne pas fonctionner correctement.

Surveillance du mercure dans les produits

Chlore

Le chlore, qui a été refroidi, séché et filtré, contient très peu de mercure (environ 1 mg/tonne Cl_2). Il suffit de contrôler quelques échantillons par an.

La majeure partie du mercure entraîné par le chlore provenant des cellules est piégé dans les condensats résultant du refroidissement et dans l'acide sulfurique provenant des tours de

séchage. Si ces liquides ne sont pas envoyés dans le système d'effluents de l'installation, il est nécessaire de prévoir un programme d'échantillonnage et d'analyse.

Le chlore humide (gaz des cellules et gaz perdus qui n'ont pas été envoyés dans une unité de séchage) contient du mercure et contaminera la liqueur des tours d'absorption de la soude caustique et/ou d'autres produits manufacturés. Dans ce cas, il faudra peut-être prévoir un échantillonnage et une analyse du chlore humide ou des produits de réaction à intervalles raisonnables. Mais, étant donné qu'il n'est pas facile de mesurer le débit du chlore humide, des analyses et des mesurages des produits de la réaction donnent souvent des résultats plus précis.

Hydroxyde de sodium et de potassium

Les solutions de soude caustique et d'hydroxyde de potassium qui sortent des cellules sont saturées de mercure. Elles doivent être filtrées et refroidies. Après la filtration, les liqueurs ne contiennent plus que de faibles quantités de mercure (10 à 100 mg/tonne de soude caustique). L'échantillonnage et l'analyse ne soulèvent pas de problèmes particuliers et ils sont généralement effectués à intervalles rapprochés pour répondre aux spécifications des clients.

Hydrogène

L'échantillonnage de l'hydrogène après l'élimination du mercure pose peu de problèmes. En présence d'aérosols provenant d'une étape de lavage, il est conseillé de procéder à un échantillonnage isocinétique.

La concentration de mercure après l'unité d'élimination étant très faible, l'indication de la fréquence des analyses n'est généralement pas requise pour mesurer les émissions mais elle est nécessaire pour contrôler la performance du processus d'élimination.

Cela dit, la concentration de mercure dans les courants d'hydrogène soumis au pré-traitement peut être élevée. Tout échappement d'urgence à l'air libre de l'hydrogène des cellules ou tout court-circuitage de l'installation de traitement pour, par exemple, des raisons de maintenance, doit être consigné dans un rapport car quelques heures seulement de fonctionnement sans traitement peuvent entraîner des émissions égales à plusieurs semaines de fonctionnement normal.

Accumulation de mercure dans le matériel et les déchets

Bien qu'il semble qu'il serait simple de comparer les achats et les émissions de mercure, dans la pratique cela s'avère presque impossible car l'accumulation du mercure dans l'équipement, dans les résidus en attente d'être traités et dans les dépôts de déchets solides non récupérés sont nettement plus importants que les émissions proprement dites.

Ces accumulations constituent un pourcentage important de ce que l'on appelle la Différence par rapport à l'équilibre (Difference to Balance - DB). Euro Chlor [Euro Chlor Env. Prot. 12, 1998] décrit les éléments de cette différence en détail.

Une surveillance et une analyse régulières des accumulations et des déchets sont quasiment impossibles. Parmi des mesures pouvant aider, on peut citer la vidange et le nettoyage avant tout bilan, l'échantillonnage, et la mise au point de concentrations "standard" en combinaison avec des pesées.

Les techniques d'analyses mises au point par Euro Chlor [Euro Chlor Anal 3-7, 1998] peuvent être utilisées pour tous les flux de déchets.

Mercure accumulé dans d'autres équipements que les cellules

Certains équipements peuvent être vidangés périodiquement (réservoirs, pièges à condensats, séparateurs etc.)

Les matériels de ce type doivent être purgés juste avant de procéder au bilan et le mercure récupéré sera pesé et renvoyé au stock.

Juste avant de procéder à un bilan, il convient de nettoyer les égouts, séparateurs et puisards à mercure et de récupérer le mercure.

Il existe d'autres éléments de l'équipement (tuyaux collecteurs - essentiellement eau de lavage, hydrogène, saumure, soude caustique -, réservoirs de matières etc.) qui ne peuvent être vidangés que pendant des mises à l'arrêt provisoires de l'installation. L'expérience a montré que ce type de matériel pouvait présenter des accumulations de quantités importantes de mercure. Le niveau d'équilibre du mercure dans un tuyau collecteur n'est quelquefois atteint que plusieurs années seulement après l'exploitation.

Mercure dans les boues et les déchets temporairement stockés sur le site

Le mercure dispersé dans les boues a tendance à s'agglomérer et à se déposer. C'est pourquoi il est très difficile d'obtenir des échantillons représentatifs à partir de boues, telles que le gâteau de la filtration de la soude caustique, le mercure épais et la poussière de la salle des cellules.

La meilleure façon de résoudre ce problème consiste à traiter, aussi loin que faire se peut, toutes les boues pour la récupération du mercure avant de procéder au bilan.

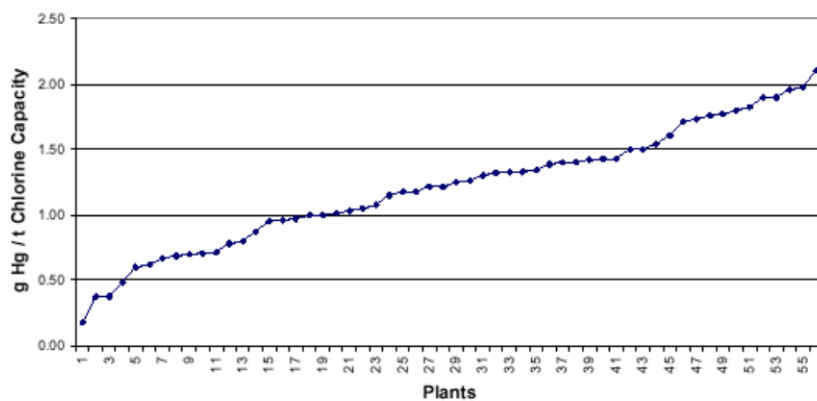
Pour les boues qui ne peuvent pas être récupérées et qui ne se prêtent pas facilement à une analyse complète de la teneur en mercure, on suggère de procéder à des analyses détaillées sur des échantillons de chaque type de déchets pour établir une référence pour l'installation, que l'on pourra utiliser ensuite en association avec une pesée de chaque quantité stockée pour obtenir la teneur en mercure.

Déchets mercuriels transportés vers des décharges autorisées sécurisées

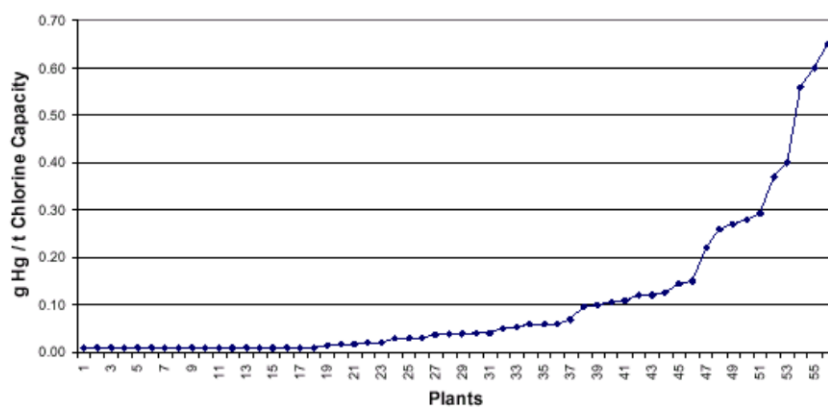
On éprouvera peut-être des difficultés à prélever des échantillons pour déterminer la teneur en mercure de certains de ces déchets. On pourra trouver des conseils dans des documents d'Euro Chlor [Euro Chlor Env. Prot. 1999]. Il est conseillé de procéder à une analyse détaillée sur un échantillon de chaque type de déchets pour établir une référence pour l'installation, que l'on pourra ensuite utiliser en association avec des pesées de chaque chargement quittant le site pour obtenir la teneur en mercure.

ANNEXE C : PERTES DE MERCURE PAR INSTALLATION 1998 ET TENDANCE 1977 à 1998

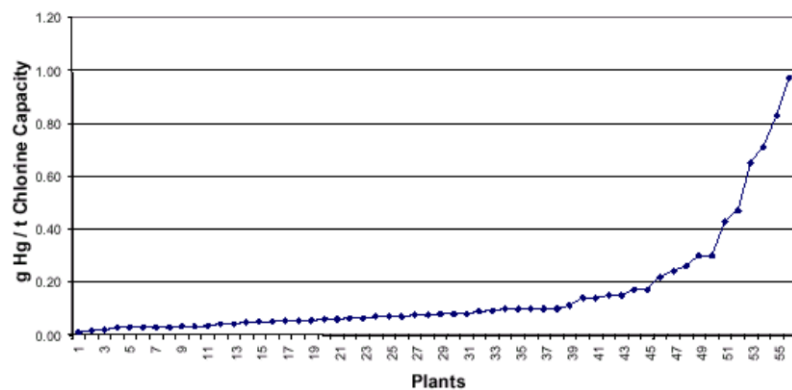
MERCURY EMISSIONS TO AIR
WESTERN EUROPE 1998



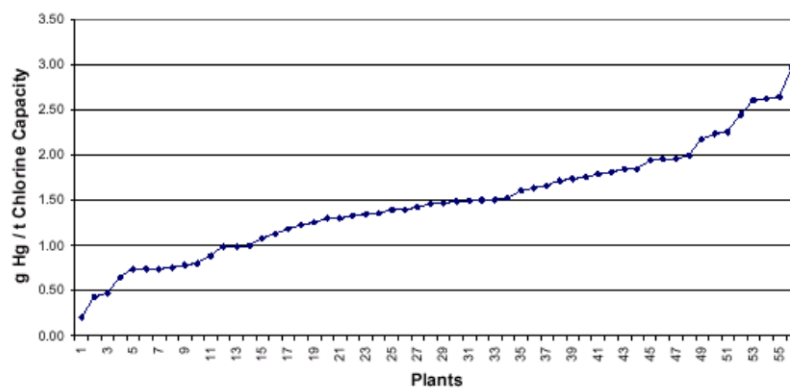
MERCURY EMISSIONS TO WATER
WESTERN EUROPE 1998



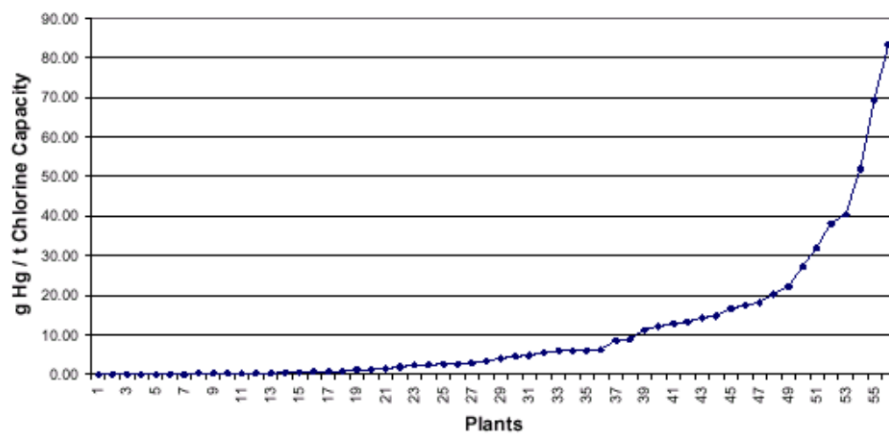
MERCURY IN PRODUCTS WESTERN EUROPE 1998



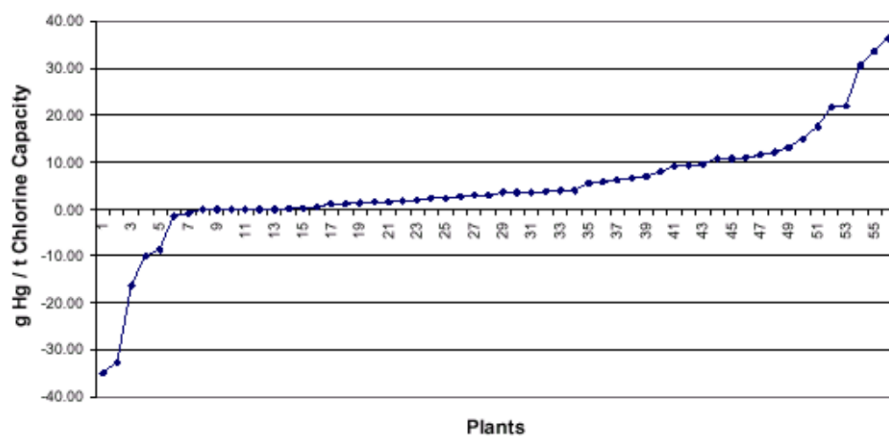
MERCURY EMISSIONS TO AIR, WATER & IN PRODUCTS WESTERN EUROPE 1998



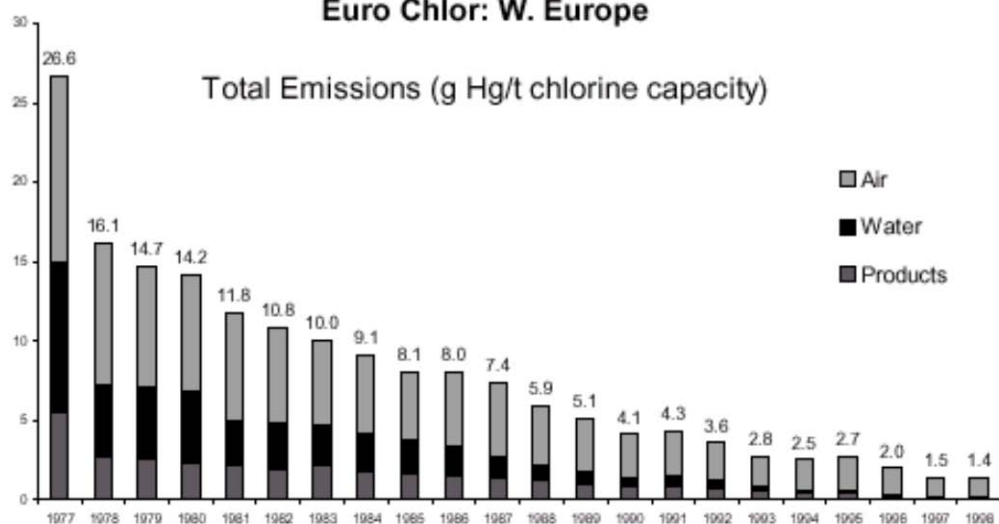
MERCURY IN SOLIDS DISPOSAL WESTERN EUROPE 1998



MERCURY DIFFERENCE TO BALANCE WESTERN EUROPE 1998



Mercury Emissions 1977-1998 **Euro Chlor: W. Europe**



ANNEXE D : LEGISLATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES

Législation flamande concernant le secteur du chlore-alcali

En Flandre, une société reçoit un permis "environnement" rédigé en conformité avec la législation flamande en matière d'environnement ou "Vlarem". Le secteur du chlore-alcali fait partie de l'industrie chimique et doit suivre la même législation générale. Le chapitre 5.7 dans la section 5 de la "VLAREM 2" stipule les conditions environnementales spécifiques au secteur pour l'industrie du chlore-alcali.

Section 5.7.5 Production de chlore

Article 5.7.5.1

- § 1 Les dispositions de cette section s'appliquent aux activités mentionnées dans la sous-division 7.5 de la nomenclature (Vlarem 1).
- § 2 En dérogation et en tant que complément aux dispositions de la section 4.4.3, on appliquera les valeurs limites d'émission suivantes pour :
1. le chlore :
 - a. installations de production de chlore avec liquéfaction complète : 6 mg/Nm³
 - b. autres cas : 1 mg/Nm³
 2. le mercure et ses composés :
 - a. pour un débit massique de 1 g/u ou plus : 0,2 mg/Nm³
 - b. avec une électrolyse chlore-alcali selon le procédé de l'amalgame, les émissions de mercure dans l'air expulsé de la salle des cellules ne doivent pas excéder une moyenne annuelle de :
 - i. 1,5 g par tonne de production de chlore pour les installations nouvelles
 - ii. 2 g par tonne de production de chlore pour les installations existantes
 - iii. le mercure dans l'hydrogène émis dans l'atmosphère ou brûlé est compris dans cette valeur limite.
- § 3 La construction d'installations nouvelles pour la production de chlore selon le procédé au mercure ne sera plus autorisée. Le procédé au mercure ne pourra plus être utilisé après l'année 2010.

Résumé de la législation allemande actuellement en vigueur applicable au secteur de l'industrie du chlore-alcali

Introduction

La Loi Fédérale sur la Protection contre les Immissions (Bundesimmissionsschutzgesetz - BImSchG), la Loi Fédérale sur les Ressources en Eau (Wasserhaushaltsgesetz - WHG) et la Loi Fédérale sur le Recyclage et la Gestion des Déchets (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG) contiennent des dispositions importantes applicables aux installations industrielles en Allemagne. L'Allemagne applique un système d'autorisation distinct par milieu pour différents milieux environnementaux mais ce sont les autorités locales qui prennent la décision finale concernant une demande sur la base d'une évaluation de l'impact environnemental sur tous les milieux. La procédure d'autorisation tient également compte des dispositions en matière de nuisances sonores, domaine dans lequel l'Allemagne vise à privilégier la prévention de la pollution. Le "principe de précaution" est reconnu par la loi, ce qui permet de fixer des normes. En Allemagne, les normes légales ne peuvent faire l'objet d'aucune négociation dans le cadre de la procédure d'autorisation.

Conformément à la structure fédérale de l'Allemagne, la mise en œuvre des lois et décrets sur l'environnement est du ressort des États fédéraux (Bundesländer), qui peuvent choisir des modalités de mise en œuvre différentes pour la procédure administrative. Pour les installations nouvelles, qui sont considérées comme relevant de la législation concernant les émissions et les rejets dans l'environnement, la procédure d'autorisation requiert également une évaluation de l'impact sur l'environnement (voir Loi sur le contrôle de la compatibilité avec l'environnement - Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung - UVPG).

Le tableau 1 donne un aperçu de la base juridique allemande et des dispositifs réglementaires pour la protection de l'environnement en Allemagne tout au long de la chaîne de production. On y trouvera les lois et règlements les plus importants. Actuellement, certains de ces règlements et lois sont en cours de révision pour assurer leur conformité avec la Directive PRIP.

Tableau 1 : Base juridique et dispositifs réglementaires tout au long de la chaîne de production

Domaine	Base juridique	Règlements et ordonnance
Transport	Législation en matière de transports	Ordonnance sur le transport des matières dangereuses par route Ordonnance sur le transport des matières dangereuses par rail Ordonnance sur le transport des matières dangereuses par voie fluviale
Santé et sécurité sur le lieu de travail	Loi sur les produits chimiques (ChemG)	Ordonnance sur les produits chimiques interdits Ordonnance sur les matières dangereuses
	Code de législation industrielle et du travail	Instructions techniques sur la qualité de l'air (TA Luft) Ordonnance et directives relatives aux postes de travail
Émissions	Loi fédérale sur la protection contre les émissions (BImSchG)	Ordonnances fédérales sur la protection contre les émissions Dispositions administratives fédérales sur la protection contre les immissions Instructions techniques sur la qualité de l'air (TA Luft) Instructions techniques sur les nuisances sonores (TA Lärm)
	Loi sur les ressources en eau (WHG) Loi sur la taxe (redevance) sur les eaux industrielles (AbwAG)	Ordonnance sur les eaux industrielles (AbwV) Lois des États sur les eaux industrielles ou ordonnances sur les déversements indirects Ordonnances des États sur les installations Nomenclature des matières dangereuses pour l'eau Ordonnance sur les boues résiduaires d'épuration
Traitement	Loi sur les déchets	Ordonnance sur la surveillance des déchets et résidus Ordonnance sur la destination des déchets Ordonnance sur la destination des résidus Instructions techniques sur les déchets (TA Abfall) Instructions techniques sur les déchets urbains (TA Siedlungsabfall)
	Loi sur le recyclage et la gestion des déchets (KrW-/AbfG)	

Règlements allemands concernant la qualité de l'air

La loi fondamentale en matière de lutte contre la pollution de l'air est la Loi fédérale sur la protection contre les immissions (Bundesimmissionsschutzgesetz - BImSchG). Cette loi est précisée par 21 ordonnances et les Instructions Techniques sur la qualité de l'air (TA Luft).

Instructions techniques sur la qualité de l'air (TA Luft)

Les Instructions techniques sur la qualité de l'air (TA Luft) ont été élaborées en tant que règlements administratifs généraux en liaison avec le § 48 de la BImSchG. Les Instructions TA Luft précisent encore les obligations imposées aux installations soumises à autorisation. C'est pourquoi elles précisent des valeurs limites pour pratiquement tous les polluants de l'air ainsi que des obligations en matière de construction et d'exploitation visant à limiter les émissions diffuses. Le tableau 2 indique les seuils fixés dans le cadre des obligations générales de protection contre les émissions énoncées dans les TA Luft.

Les valeurs limites (seuils) stipulées dans les TA Luft représentent l'état actuel des connaissances en matière de mesures techniques pour réduire les émissions (datant de 1986).

Ces valeurs ont été formulées sur la base des résultats scientifiques et de la recherche en tenant compte des aspects toxicologiques, d'accumulation biologique et épidémiologiques. Les limites de concentration requises sont indiquées en masse de substances émises par rapport au volume de gaz émis dans des conditions standard (0 C°, 1013 mbars) après déduction de la teneur en vapeur d'eau.

Substance émise (section TA Luft)	Classe	Substances	Seuil du débit massique (g/h)	Limite de concentration (mg/m ³)
Poussières total			< 500 > 500	150 50
Particules de poussières inorganiques	I	Hg, Cd, Ti	> 1**	0,2**
	II	As, Co, Ni, Te, Se	> 5**	5**
	III	(par ex. Sb, Pb, Cr, CN, F, Cu, Mn, Pt, Pd, Tn, Sn, substances fortement suspectées d'être cancérigène)	> 25**	5**
	I+II			1**
	I+III, II+III			5**
Substances inorganiques sous forme de vapeur ou de gaz	I	(par ex. AsH ₃)	> 10**	1**
	II	(par ex. HF, Cl ₂ , H ₂ S)	> 50**	5**
	III	(par ex. composés de Cl sous forme de HCl)	> 300**	30**
	IV	(par ex. SO ₂ + SO ₃ sous forme de SO ₂ , NO + NO ₂ sous forme de NO ₂)	> 5 000**	500**
Substances organiques Nomenclature selon l'annexe E aux TA Luft	I	par exemple chlorométhane	> 100**	20**
	II	par exemple chlorobenzène	> 2 000**	100**
	III	par exemple alkyl-alcools	> 5 000**	150**
Émissions de gaz ou de vapeurs pendant le traitement et le remplissage de substances organiques	Conditions requises pour minimiser l'émission diffuse de substances organiques par la mise en place de dispositifs techniques, par ex. unités de pompage, compresseurs, joints ou raccords à bride, robinets d'arrêt et dans les stations d'échantillonnage			
Cancérogènes	I	(par ex. Cd ⁽¹⁾ , As ⁽¹⁾ , amiante, benzo(a)pyrène)	> 0,5**	0,1**
	II	par ex. Ni, chrome VI	> 5**	1**
	III	(par ex. acrylonitrile, benzène)	> 25**	5**

* sur la base de la décision adoptée par la Conférence du Gouvernement Fédéral/Ministres pour l'environnement des États fédéraux des 21/22 novembre 1991, on a stipulé une valeur de concentration des émissions de 0,1 mg/m³ pour le Cd et ses composés, indiqués sous Cd, ainsi que pour l'As et ses composés, indiqués sous As.

** somme des substances

Tableau 2 : Obligations en matière de protection contre les émissions stipulées dans les TA Luft

En cas de débits massiques élevés des émissions, celles-ci doivent faire l'objet d'une surveillance permanente.

Aucune valeur quotidienne moyenne des différentes substances émises ne doit dépasser les seuils d'émission fixés, 97 % de toutes les moyennes des demi-heures ne doivent pas dépasser les six cinquièmes des seuils d'émission fixés et aucune moyenne des demi-heures ne doit être supérieure à deux fois les seuils fixés pour les émissions.

Pour l'**industrie du chlore-alcali**, les TA Luft stipulent des exigences plus spécifiques pour ce secteur dans un chapitre spécial 3.3.4.1.d, qui comprend les obligations suivantes :

Concentration de chlore (valeur quotidienne moyenne) : 1 mg/m³
dans le cas d'une liquéfaction totale du chlore : 6 mg/m³

En cas de production de chlore par la filière mercure :

La valeur de l'émission annuelle moyenne de mercure dans les effluents gazeux de la salle des cellules ne doit pas excéder 1,5 g/t de capacité de chlore (2 g/t dans le cas des installations bénéficiant d'une autorisation antérieure à 1972).

Étant donné que les TA Luft datent de 1986, les autorités locales exigent quelquefois des seuils d'émission plus rigoureux que ceux qui y sont stipulés. Actuellement ces instructions sont en cours de révision pour se conformer à l'état actuel de la technique et aux BREF.

Réglementation allemande concernant les obligations en matière de rejets d'effluents liquides dans les eaux.

Le cadre juridique régissant la gestion des ressources en eau est la Loi Fédérale sur Les Ressources en Eau (Wasserhaushaltsgesetz - WHG). Cette loi s'applique aux effluents liquides générés par différents procédés industriels. L'utilisation des eaux de surface, côtières et souterraines (nappe phréatique) et le rejet des effluents liquides nécessitent une autorisation des autorités compétentes. Les rejets dans l'eau sont réglementés par l'ordonnance sur les effluents liquides avec ses annexes (Abwasserordnung, AbwV), qui est essentiellement basée sur l'art. 7(a) de la Loi sur les ressources en eau. Cette ordonnance précise les exigences minimum qui doivent être stipulées lorsqu'on accorde une autorisation de rejet, dans des milieux aquatiques, des effluents liquides provenant des catégories de sources énumérés dans les annexes.

Promulguées par le gouvernement fédéral en accord avec les États fédéraux (Länder), ces exigences minimales ont un caractère obligatoire pour les autorités chargées de la délivrance des autorisations et du contrôle officiel des rejets. Selon les conditions locales, il sera peut-être même nécessaire d'appliquer des exigences encore plus strictes. Les exigences minimales sont basées sur le "principe de l'émission" et le principe de la précaution, c'est-à-dire l'application de normes d'émission contraignantes, dérivées de la technique, et cela indépendamment des réserves de chargement (d'absorption de charges) des milieux aquatiques récepteurs ou des effets potentiels des différentes substances rejetées. Le Ministère Fédéral de l'Environnement publie par ailleurs des notices explicatives et des commentaires sur l'ordonnance sur les effluents liquides.

On trouvera ci-après une liste des termes et des exigences générales résultant de cette ordonnance :

Définitions :

Échantillon au hasard : simple échantillon prélevé dans un effluent liquide

Échantillon composite : échantillon prélevé de façon continue pendant un laps de temps donné ou échantillon composé de plusieurs échantillons prélevés de façon soit continue soit discontinue pendant un laps de temps donné et mélangés

Échantillon au hasard qualifié : échantillon composite composé d'au moins cinq échantillons au hasard prélevés sur une période de deux heures à intervalles d'au moins deux minutes et mélangés

Niveau de charge spécifique d'une production : niveau de charge (par ex. m³/t, g/t, kg/t) concernant la capacité de production sur laquelle est basée l'autorisation de rejet dans l'eau.

Site d'apparition : l'endroit où l'effluent liquide a été traité avant son mélange avec d'autres effluents liquides, sinon le lieu où il est recueilli pour la première fois

Mélange : action de mélanger des effluents liquides de différentes origines

Calcul de mélange : calcul de la charge ou de la concentration admissible découlant des exigences stipulées dans la présente ordonnance concernant les différents effluents liquides individuels.

Obligations générales

- (1) Sauf stipulation contraire dans les annexes, l'autorisation de rejet d'effluents liquides dans des milieux aquatiques ne sera accordée que si la charge de polluants au site d'apparition, sur la base d'un examen des conditions au cas par cas, est maintenue à un niveau aussi bas que le permettent le recours à des méthodes pour économiser l'eau, par exemple les opérations de lavage et de nettoyage, le refroidissement indirect et le recours à des matières de base et des matières auxiliaires peu polluantes.
- (2) Il ne faut pas satisfaire aux exigences de la présente ordonnance en utilisant des procédures qui entraînent un transfert de la pollution de l'environnement à d'autres milieux environnants, tels que l'air ou le sol, contrairement aux règles de l'art.
- (3) Si des exigences sont spécifiées avant l'opération de mélange, dans ce cas le mélange sera autorisé en vue d'un traitement en commun, sous réserve que l'on atteigne le même niveau de réduction globale de la charge polluante par paramètre que dans le cas où l'on observerait séparément pour chacun les obligations pertinentes.
- (4) Si des exigences sont spécifiées pour le site d'apparition des effluents liquides, le mélange n'est autorisé que si ces exigences sont respectées.
- (6) Si l'on procède à un rejet en commun de plusieurs effluents liquides soumis à des exigences différentes, il faudra recourir à la méthode de calcul de mélange pour déterminer l'exigence finale applicable à chaque paramètre. Si les annexes applicables prévoient des exigences pour le site d'apparition de l'effluent liquide ou avant le mélange, cela n'affecte pas les paragraphes (4) et (5).

Point de référence des exigences

Les exigences s'appliquent au point (au lieu) où l'effluent liquide est rejeté dans les milieux aquatiques et également, lorsque cela est spécifié dans les annexes à la présente ordonnance, au site d'apparition de l'effluent liquide ou au site avant son mélange. Le point de rejet est synonyme de la sortie de l'installation où l'effluent a subi son dernier traitement. Le site avant le mélange est également le point de rejet dans une installation publique de traitement des effluents liquides.

Respect des obligations (conformité avec les exigences)

Si, sur la base des résultats de l'analyse effectuée dans le cadre de la surveillance officielle, on n'atteint pas un niveau spécifié dans la présente ordonnance, il sera néanmoins considéré comme étant atteint, à condition que les résultats de l'analyse en question et des quatre analyses officielles précédentes ne dépassent pas le niveau prescrit dans quatre cas et qu'aucun résultat ne dépasse le niveau de plus de 100 pour cent. On ne tiendra pas compte des analyses réalisées plus de trois ans auparavant.

Les annexes au présent règlement couvre les productions des secteurs spécifiques.

Le secteur de l'industrie de production du chlore-alcali fait l'objet de l'annexe 42, qui est reproduite en détail ci-après.

Électrolyse du chlore-alcali

A Champ d'application

(1) La présente annexe s'applique aux effluents liquides dont la charge polluante provient en premier lieu de l'électrolyse des chlorures alcalins.

(2) La présente annexe ne s'applique pas aux effluents liquides des circuits de refroidissement ou des installations de traitement des eaux industrielles, ni de l'électrolyse du sodium à sel fondu du chlorure du ou de l'électrolyse des chlorures alcalins pour la production d'alcoolats.

B Règles générales

Si les facteurs techniques le permettent, les effluents liquides de l'électrolyse de chlorures alcalins doivent être renvoyés vers le processus de production.

C Règles applicables à l'effluent liquide au point de rejet

Les conditions suivantes s'appliquent à l'effluent liquide au point de rejet dans le milieu aquatique :

	Echantillon au hasard qualifié ou échantillon composite "2 heures"	
Demande chimique en oxygène (DCO)	Mg/l	50
Toxicité pour les poissons	T _F	2

D Règles applicables à l'effluent liquide avant son mélange

Aucune condition n'est imposée à l'effluent liquide avant d'être mélangé à d'autres effluents liquides.

E Règles applicables à l'effluent liquide au site d'apparition

(1) L'effluent liquide ne doit contenir aucun mercure ou amiante utilisé comme matières d'alimentation ou comme matières auxiliaires dans le processus industriel. Ces conditions sont également considérées comme satisfaites lorsqu'on utilise ni mercure ni amiante comme matière d'alimentation ou comme matières auxiliaires dans le processus de production dans l'unité d'"électrolyse des chlorures alcalins".

(2) L'effluent liquide ne doit pas contenir plus de 2,5 mg/l d'AOX et 0,2 mg/l de chlore libre dans l'échantillon au hasard.

F Règles pour les rejets existants

1. Rejets existants provenant d'installations utilisant le procédé des cellules à mercure

(1) En dérogation à la partie C, les conditions suivantes s'appliquent aux effluents liquides provenant d'installations utilisant le procédé des cellules à mercure au point de rejet dans le milieu aquatique :

	Échantillon au hasard qualifié ou échantillon composite "2 heures"	
Demande chimique en oxygène	mg/l	50
Mercure total	mg/l	0,05
	g/l	0,3
Sulfure	mg/l	1
Toxicité pour les poissons	T _F	2

(2) En dérogation à la partie D, les conditions suivantes s'appliquent aux effluents liquides provenant des unités d'électrolyse des chlorures alcalins utilisant le procédé des cellules à mercure avant leur mélange avec d'autres effluents liquides :

Mercure total	0,04 g/t	Échantillon au hasard qualifié ou échantillon composite "2 heures"
AOX	3,5 mg/l	Échantillon au hasard

(3) Les exigences relatives au mercure indiquées comme niveaux de charge spécifique pour la production concernent la capacité de production de chlore par 24 heures.

(4) La partie E ne s'applique pas

II. Rejets existants provenant d'installations utilisant le procédé des cellules à diaphragme

(1) En dérogation à la partie C, les conditions suivantes s'appliquent aux effluents liquides provenant d'installations utilisant le procédé des cellules à diaphragme au point de rejet dans le milieu aquatique :

	Échantillon au hasard qualifié ou échantillon composite "2 heures"	
Demande chimique en oxygène (DCO)	Mg/l	130
Toxicité pour les poissons	T _F	2

(2) En dérogation à la partie D, les conditions suivantes s'appliquent aux effluents liquides provenant des unités d'électrolyse des chlorures alcalins utilisant le procédé des cellules à diaphragme avant leur mélange avec d'autres effluents liquides :

AOX	3 mg/l	Échantillon au hasard
-----	--------	-----------------------

(3) La partie E ne s'applique pas

La WHG est complétée par la loi sur la redevance (taxe) sur les rejets [Abwasserabgabengesetz - AbwAG]. Les tarifs sont fonction de la masse et du risque possible présenté par les effluents liquides rejetés.

Réglementation allemande concernant la gestion des déchets et l'élimination des matières dangereuses

Les dispositions réglementaires concernant la gestion des déchets et l'élimination des matières dangereuses sont fixées dans la Loi fédérale sur le recyclage et la gestion des déchets [Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG] et dans la Loi fédérale sur la protection contre les immissions [BImSchG]. D'après cette dernière loi, l'exploitant d'une installation produisant des déchets qui est soumise à l'obligation d'autorisation est tenu d'éviter de produire des déchets ou de garantir que les déchets sont récupérés sans danger pour l'environnement. Si cela n'est pas faisable pour des raisons techniques ou économiques, les déchets doivent être éliminés sans produire d'effets nuisibles. Un groupe de travail des États fédéraux sur la protection contre les immissions (Länderausschuß für Immissionsschutz - LAI) a publié des règlements administratifs à titre d'exemple pour certains secteurs industriels, qui contiennent des mesures permettant d'éviter et de récupérer des déchets, considérées comme viables sous les angles technique et économique.

La KrW-/AbfG stipule que les installations qui génèrent plus de 2 tonnes de déchets dangereux ou plus de 2 000 tonnes de déchets non dangereux (par clé de déchet) doit présenter un plan de gestion des déchets et des bilans annuels de déchets.

Un groupe de travail des États fédéraux sur les déchets (Ländersarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA) a publié un catalogue (nomenclature) des types de déchets, comprenant 589 types de déchets, dont 333 doivent faire l'objet d'un contrôle prioritaire (*LAGA-Abfallartenkatalog*). Ce catalogue était valable jusqu'au 31/12/1998 et il est maintenant remplacé par le Catalogue Européen des Déchets (CED). Pour faciliter la transition du catalogue LAGA au CED, le groupe de travail a élaboré un catalogue transitoire (*LAGA-Umsteigekatalog*).

Références

Abwasserabgabengesetz-AbwAG : Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer, 3.11.1994

Abwasserverordnung - AbwV : Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung der Anlagendes Abwasserabgabengesetzes, 21.03.1997

Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) : Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge, 14.05.1990, last amendment 19.07.1995

Kreislaufwirtschafts und Abfallgesetz - KrW-/AbfG : Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft and Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen, 27.09.1994

TA Luft : 1. Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der luft - TA Luft, 27.2.1986

TA Lärm : 6. Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zum Schutz gegen Lärm - TA Lärm); 26.08.1998

UVPG : Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung - UVPG, 12.2.1990, last amendment 23.11.1994

Wasserhaushaltsgesetz - WHG : Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts - WHG, 12.11.1996

Réglementation italienne

4. Les déchets non urbains définis dans la liste de l'Annexe D (sur la base des annexes G, H et I) sont des "Déchets dangereux".

LISTE DES DECHETS DANGEREUX

	Désignation
06	Déchets des processus chimiques inorganiques
060404	Déchets contenant du mercure (déchets mercuriels)
060701	Déchets de processus électrolytiques contenant de l'amiante
060702	Charbon actif provenant de la production de chlore

Remarque : Toutes les opérations de stockage, de transport et d'élimination sont soumises à l'obligation d'autorisation conformément aux Directives 91/56/CEE et 91/689/CEE.

§ 29 Installations de production de chlore

Chlore

La valeur de l'émission est de 1 mg/m³ ; pour les installations avec liquéfaction complète de la production de chlore, la valeur de l'émission est de 6 mg/m³.

Mercure

Dans l'électrolyse des chlorures alcalins, selon le procédé à amalgame, la valeur de l'émission (en tant que moyenne annuelle) est de 1,5 à 2 g/t de production.

1.2 Effluents liquides

En ce qui concerne les cycles de production spécifiés dans le tableau 3/A, il faut respecter les limites massiques d'émission par unité de produit ou de matières premières figurant dans le tableau susmentionné. Pour les mêmes cycles de production, il faut aussi respecter les limites de concentration indiquées dans le tableau 3 au point d'écoulement final.

Entre les valeurs limites d'émission en terme de production massique par unité de produit, selon le tableau 3/A, et celles fixées par région, conformément à l'article 28, paragraphe 2, en terme de masse dans le temps, il faut respecter celles qui sont le plus restrictives.

Tableau 3/A : Valeurs limites d'émission par unité de produit pour des cycles de production donnés

Secteur de production

Mercure (secteur de production de l'électrolyse des chlorures alcalins)

Saumure recyclée - à appliquer au Hg présent dans les effluents provenant de l'unité de production de chlore	g Hg/t de capacité de production de chlore, installée	0,5
Saumure recyclée - à appliquer au Hg total présent dans tous les effluents liquides contenant du Hg provenant de la zone du site industriel	g Hg/t de capacité de production de chlore, installée	1
Saumure à éliminer - à appliquer au Hg total présent dans tous les effluents liquides contenant du Hg provenant de la zone du site industriel	g Hg/t de capacité de production de chlore	5

Législation néerlandaise

Politique

La politique néerlandaise en matière d'environnement est arrêtée dans le National Environmental Policy Plan (NEPP - Plan de politique nationale en matière d'environnement) et

le Mémoire sur Water Management (MWM - Mémoire sur la gestion de l'eau) qui sont régulièrement réactualisés. Le NEPP et le MWM fixent les objectifs à moyen long terme en matière d'environnement et exposent les grandes lignes de la politique à appliquer pour atteindre ces objectifs.

Législation cadre

Les Pays-Bas ont deux grandes lois-cadres sur l'environnement, qui sont la "Loi sur la gestion de l'environnement" et la "Loi sur la pollution des eaux de surface". Ensemble, ces lois constituent le cadre régissant les autorisations relatives à l'environnement et permettent de fixer les conditions liées à l'autorisation. Elles satisfont aux dispositions de la Directive PRIP et une autorisation intégrée est assurée par une procédure d'octroi coordonnée par les autorités compétentes. Ces deux lois-cadres régissent un certain nombre de Décrets et de Règlements qui fixent des obligations concernant les activités potentiellement polluantes.

Législation en matière de sécurité

La sécurité est une question très importante pour l'industrie du chlore-alcali. La principale législation en matière de sécurité est la Directive Seveso II. Cette Directive 96/82/CE du Conseil du 9 décembre 1996 concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses (la Directive Seveso II), a pour objet la prévention des accidents majeurs impliquant des substances dangereuses et la limitation de leurs conséquences pour l'homme et l'environnement, afin d'assurer de façon cohérente et efficace dans toute la Communauté des niveaux de protection élevés.

Cette directive est appliquée aux Pays-Bas essentiellement par le biais du "Besluit risico's zware ongevallen 1999" (Brzo en abrégé) du 27 mai 1999. La directive Seveso II fait obligation aux exploitants d'établissements fixes dangereux de fournir aux autorités compétentes des renseignements sur les questions de sécurité interne et externe. Les principales informations requises concernent des thèmes tels que les systèmes de gestion de la sécurité du processus, l'urbanisation, les mesures de sécurité, les études d'évaluation de la sécurité (rapport de sécurité), l'effet domino et les plans d'urgence. Par ailleurs les autorités compétentes ont des obligations en ce qui concerne la révision et la gestion des rapports de sécurité et l'inspection des installations dangereuses.

Le rapport sur les Informations à fournir BRZO 1999 (CPR 20) a pour objet d'expliquer les règles stipulées dans le BRZO 1999 et dans des règles détaillées, et d'indiquer comment il convient de mettre en œuvre différents aspects. Le CPR 20 a été élaboré pour aider les sociétés à remplir les obligations stipulées dans le BRZO 1999. Le CPR 20 est destiné aussi bien aux sociétés qu'aux autorités gouvernementales. Il convient de noter que, pour ces dernières, en dehors du CPR 20, il existe aussi une directive administrative Seveso II (HUBO). Ce texte HUBO concerne spécifiquement l'approche par les autorités.

Le BRZO 1999 repose sur plusieurs lois. Conformément au principe du contact unique, les renseignements concernant la sécurité sur le lieu du travail (Rapport sur la sécurité sur le lieu du travail, en néerlandais "AVR"), la sécurité externe et les risques pour l'environnement (Rapport sur la Sécurité Extérieure, en néerlandais "EVR") et/ou la mise en place d'un corps de sapeurs-pompiers de la société (Rapport concernant le corps de sapeurs-pompiers de la société) ont été regroupés en une seule obligation de notification et cette notification se fait par l'intermédiaire d'un seul point de contact.

Décrets et règlements

Air : réglementation néerlandaise sur les émissions (NeR)

La réglementation néerlandaise sur les émissions s'applique aux émissions industrielles et fournit des directives concernant les conditions à respecter en matière d'autorisation d'émission dans l'air. La NeR indique des normes de concentrations pour différentes substances, qui représentent des valeurs seuils pour différentes sources ponctuelles, en fonction du débit massique. Les "règlements spéciaux" comprennent des mesures visant à limiter les émissions provenant de rejets fortuits ou de sources diffuses. En outre, dans ces "Règlements spéciaux", on trouve aussi des règles en dérogation aux "Normes générales d'émission" pour certaines industries ou installations spécifiques.

Les normes d'émissions stipulées dans la NeR n'ont pas un caractère légalement obligatoire et la NeR ne remplace pas les accords contraignants existants. Cela dit, si l'autorité accordant l'autorisation souhaite s'écarter de la NeR, elle doit en indiquer les raisons de façon explicite dans le préambule de l'autorisation.

Pour l'industrie du chlore-alcali, il existe un "Règlement spécial" : "NeR 3.5/29.1 Production de chlore". Ce règlement fait obligation aux nouvelles installations de ne pas utiliser le procédé des cellules à mercure et aux installations existantes de passer à des procédés exempts de mercure d'ici 2010. Entre temps, les émissions de mercure provenant d'installations construites avant 1972 doivent être < 2 g/tonne de capacité de Cl_2 et < 1,5 g/tonne de capacité de Cl_2 pour celles construites après 1972. Lorsqu'aucune disposition spéciale n'est stipulée explicitement dans un règlement spécial, on appliquera les règles générales de la NeR. La règle la plus intéressante concerne l'émission de Cl_2 , pour laquelle on applique une norme de 5 mg/Nm^3 .

Eau

Dans la réglementation applicable aux émissions dans l'eau, l'accent est mis sur le principe de précaution et le principe dit du "pollueur payeur". On fait une distinction entre les composants figurant sur la liste noire (par exemple mercure, hydrocarbures chlorés) et les autres. Les conditions de l'autorisation sont fixées sur une base individuelle et tiennent compte des aspects techniques, économiques, de gestion et spécifiques au site.

Déchets

Le décret BAGA (besluit aanwijzing gevaarlijke afvalstoffen/Décret énumérant les déchets dangereux) indique le niveau de pollution qui ne doit pas être dépassé dans les déchets. Si les niveaux excèdent le seuil prescrit, le déchet devient un "déchet dangereux" et doit être traité par une société spécialisée dans la gestion des déchets. Si les niveaux sont au-dessous du seuil (par exemple 50 mg/kg pour le mercure), le déchet peut être traité par une société "ordinaire" de gestion des déchets.

Accords amiables

Les accords amiables ou pactes (en néerlandais : "Convenanten") sont des déclarations d'intention sur la mise en œuvre d'une politique de l'environnement pour certains secteurs industriels. Ces déclarations d'intention sont des accords conclus entre les autorités et l'industrie. La conclusion d'un tel accord présente, pour les autorités compétentes comme pour les sociétés, l'avantage d'une orientation plus transparente, plus cohérente et plus prévisible des mesures d'amélioration et des investissements en matière d'environnement. Ces accords amiables s'appliquent actuellement dans trois domaines :

- la performance environnement générale relative aux polluants "traditionnels"
- le rendement de l'énergie
- la réduction du CO_2 .

Performance environnement générale relative aux polluants "traditionnels"

Dans la déclaration d'intention de cet accord amiable, les autorités ont élaboré un Plan-Cible Intégral pour l'Environnement (Integral Environmental Target Plan - IETP), basé sur le Plan National de Politique Environnementale (National Environmental Policy Plan - NEPP), le Mémoire sur la gestion de l'eau, le Plan d'Action pour la Mer du Nord, le Programme d'Action pour le Rhin, le Mémoire sur la Conservation des ressources en énergie et d'autres plans officiels existant à la date de la signature.

Le Plan-Cible traite de la pollution de l'environnement par les polluants "traditionnels" (SO_x, NO_x, VOC, métaux lourds, PAH etc.) en provenance du secteur industriel correspondant. Il a été élaboré pour les années 1994/95, 2000 et 2010.

En dehors de la réduction des émissions dans l'air, l'eau et le sol, le IETP comprend également une politique concernant la conservation des ressources en énergie, la conservation des ressources aquatiques, la décontamination des sols, le risque de danger, les nuisances olfactives, le bruit et les systèmes de gestion internes. Mais deux autres accords ont été conclus qui portent plus spécialement sur la conservation des ressources en énergie et la réduction du CO₂.

Pour l'industrie chimique, dont fait partie le secteur chlore-alcali, une déclaration d'intention a été signée le 2 avril 1993. Un point important est que cet accord reconnaît que, compte tenu de la grande disparité qui existe entre les sociétés de l'industrie chimique, la contribution de chacune d'elles à la mise en œuvre du Plan-Cible peut varier. Chaque société ayant une part de responsabilité dans la mise en œuvre du plan dans l'industrie, elles doivent s'engager activement. La contribution d'une société sera définie dans les Plans Environnementaux des sociétés ("BMP") qui sont élaborés par chaque société. Ces BMP sont renouvelés tous les quatre ans et doivent être approuvés par l'autorité compétente.

Rendement de l'énergie : accords à long terme sur le Rendement de l'Énergie

Aux Pays-Bas, des "Accords à long terme sur le Rendement de l'Énergie (MJA)" ont été conclus entre le Ministère des Affaires Économiques et des organisations représentatives de nombreux secteurs industriels. L'aspect le plus important de ces MJA est la valeur cible fixée en vue d'améliorer le rendement de l'énergie dans le secteur industriel considéré à l'intérieur d'un cadre donné. Pour élaborer les MJA, des accords bilatéraux sont conclus entre les sociétés individuelles et l'organisme d'aide, le NOVEM. Pour l'industrie chimique, dont fait partie le secteur du chlore-alcali, un MJA a été signé le 24 novembre 1993, prévoyant une amélioration du rendement de l'énergie de 20 % sur la période 1989 à 2000. Le secteur en question a atteint cet objectif et une deuxième série de MJA est à l'étude, bien que la plupart des sociétés LVOC signeront sans doute l'accord "de référence" (voir point suivant).

Réduction du CO₂ : accord de référence

En considération des accords de Kyoto, les Pays-Bas doivent réduire les émissions de CO₂. L'une des mesures les plus importantes pour y parvenir consiste à améliorer le rendement de l'énergie. L'accord de référence est un accord entre les autorités néerlandaises et les secteurs de l'industrie du pays qui consomment beaucoup d'énergie. L'industrie convient de faire partie de l'élite mondiale pour le rendement de l'énergie et les autorités s'abstiendront alors d'entraver toute nouvelle mesure visant à une réduction supplémentaire du CO₂. Cet accord est ouvert à toutes les sociétés consommant plus de 0,5 PJ par an d'énergie.

L'accord de principe a été signé le 6 juillet 1999 entre les organisations industrielles et les autorités. Maintenant que l'accord de principe est signé, il est ouvert à la signature des sociétés individuelles qui souhaitent adhérer au pacte.

Pour les sociétés qui ne souhaitent pas se joindre à cet accord ou dont la consommation d'énergie est inférieure à 0,5 PJ par an, elles suivront la solution du MJA "traditionnel" (voir ci-dessus [43,44]).

Législation autrichienne en matière d'effluents liquides

L'ordonnance AEV électrolyse chlore-alcali stipule dans le paragraphe 1 que "Les effluents liquides provenant de toute activité citée dans la section 2 ne doivent contenir ni mercure ni amiante. Cette disposition est respectée si l'on n'utilise pas de mercure ou d'amiante comme matière auxiliaire dans l'une quelconque des activités visées dans la section 2" (Le chlore-alcali est cité dans la section 2).

Réglementation concernant l'industrie du chlore-alcali en Finlande

En Finlande, il n'existe aucune réglementation spéciale concernant l'industrie du chlore-alcali. Les autorités fixent les obligations qu'elles imposent à l'industrie dans les autorisations d'exploitation. La procédure est réglementée par la Loi sur la Protection de l'Environnement. Cette loi met en œuvre les dispositions figurant dans la directive PRIP, et notamment les MTD.

Législation britannique concernant l'industrie du chlore-alcali

Maîtrise intégrée de la pollution

Les premières propositions visant à une approche intégrée de la maîtrise de la pollution au Royaume-Uni ont été recommandées dans le Cinquième Rapport de la Commission Royale sur la Pollution de l'Environnement, qui a été présenté au gouvernement du R.U. en 1976. On y recommandait de créer une nouvelle inspection unifiée en vue d'assurer une approche intégrée à la source aux difficiles problèmes de la pollution industrielle, qu'ils concernent l'air, l'eau ou le sol. Cette inspection devait développer le concept des "meilleurs moyens applicables " pour garantir l'adoption de la "meilleure option environnementale applicable". Cette recommandation a été incluse en tant que Maîtrise Intégrée de la Pollution (Integrated Pollution Control - IPC) dans la Loi sur la Protection de l'Environnement (Environmental Protection Act - 1990). Le Règlement sur la protection de l'Environnement (Substances et procédés indiqués) de 1991 découle de cette loi. Celui-ci inclut le secteur du chlore-alcali en tant que procédé concerné par la maîtrise intégrée de la pollution, visé dans la définition "Tout procédé utilisé pour fabriquer du fluor, du chlore, du brome ou de l'iode". Ce règlement stipule que le procédé concerné doit être exploité de manière à garantir que, lors de sa mise en œuvre, on utilisera la meilleure technique disponible n'entraînant pas un coût excessif (BATNEEC - best available technique not entailing excessive cost) pour :

- a) empêcher le rejet de substances indiquées pour n'importe quel milieu environnemental dans le milieu en question ou, si cela n'est pas possible par ces moyens, réduire au maximum la diffusion de ces substances et les rendre inoffensives lorsqu'elles sont ainsi rejetées.
- b) rendre inoffensive toute autre substance qui pourrait être dangereuse si elle était rejetée dans l'environnement et

- c) minimiser la pollution qui pourrait être causée à l'environnement dans son ensemble par les rejets, en tenant compte de la meilleure option environnementale applicable (Best practicable environmental option - BPEO) disponible en ce qui concerne les substances susceptibles d'être rejetées.

Les inspecteurs trouveront des conseils pour évaluer une demande d'autorisation dans le cadre de l'IPC dans une série de "Process Guidance Notes" (notes sur les procédés). Ces notes décrivent les grandes lignes de ce qui constitue une MTD pour chaque procédé et elles indiquent également les "niveaux de rejet possibles" pour les nouvelles installations utilisant les meilleures techniques disponibles. Le secteur du chlore-alcali est décrit dans S2 4.03, Acides et Halogènes inorganiques, (ISBN 0-11-310141-4).

Depuis la Loi sur la Protection de l'Environnement de 1990, la législation a fait l'objet de nombreux amendements, dont le plus important est la Loi sur l'Environnement (1995) qui prévoit la mise en place d'une Agence de l'Environnement (pour l'Angleterre et le Pays de Galles) et d'une Agence Écossaise pour la protection de l'environnement. Ce sont ces organismes qui réglementent les principaux procédés industriels et notamment ceux du secteur chlore-alcali. Plus récemment, la Loi sur la prévention et la maîtrise de la pollution (1999) a intégré les dispositions de la directive 96/61/CE du Conseil dans la législation du Royaume Uni. En vertu de la loi britannique, l'application des mesures sera régie par le Règlement sur la prévention et la maîtrise de la pollution (Angleterre et Pays de Galles (2000) (S11973). Ce règlement décrit les activités qui requièrent une autorisation de la part de l'autorité compétente. Dans le cas de l'industrie du chlore-alcali, ce secteur relève des activités décrites dans la Liste 1, Section 4.2 ; produits chimiques inorganiques, Partie A (1) (a) Production de produits chimiques inorganiques tels que : -(vi) halogènes ou composés interhalogènes etc. L'autorité chargée de la réglementation pour les quatre installations existant en Angleterre et au Pays de Galles est l'Agence pour l'Environnement (Environment Agency).

Santé et sécurité

Les dispositions de la Directive Seveso II (96/82/CE) ont été mises en œuvre par le Control of Major Accidents and Hazards Regulations (Règlement sur la maîtrise des accidents majeurs et des risques) 1999 (Règlement COMAH) (S1743).

Il s'applique en Angleterre et au Pays de Galles aux établissements qui détiennent (ou transportent) des substances dangereuses répertoriées au-delà de certains seuils. Dans le cas du chlore, ce seuil est de 10 tonnes, qui couvre les procédés de production du chlore-alcali. L'obligation générale imposée à tous les exploitants est de prendre toutes les mesures nécessaires pour éviter les accidents majeurs et limiter leurs conséquences aux personnes et à l'environnement. Ce règlement qui concerne les quatre installations de production de chlore-alcali en Angleterre est appliqué conjointement par l'Agence pour l'environnement et le "Health and Safety Executive" (directeur de la santé et de la Sécurité).

Eaux de surface et souterraines

Le mercure et ses composés sont répertoriés dans la Liste I des familles et groupes de substances de la Directive concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté (76/464/CEE) - dite Directive sur les Substances dangereuses. Les substances sont inscrites dans la Liste I en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur accumulation biologique. La Directive demande aux États membres de prendre des mesures pour éliminer la pollution due aux substances de la Liste I. Cela dit, les substances ne sont pas visées par les méthodes de

contrôle de la Liste I tant qu'une Directive associée, qui fixe les normes d'émissions et les normes de qualité pour l'environnement, n'a pas été adoptée. Dans le cas du mercure et de ses composés, deux directives associées ont été publiées - 82/176/CEE (Rejets de mercure du secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins) et 84/156/CEE (Mercure des autres secteurs). La Directive sur les substances dangereuses (76/464/CEE) stipule que les valeurs limites sont applicables sauf lorsqu'un État membre peut apporter la preuve que les objectifs de qualité sont atteints et respectés. Le gouvernement britannique a adopté la méthode des objectifs de qualité et les a intégrés dans la législation du Royaume-Uni pour les substances de la Liste I en vertu de deux instruments légaux. Le règlement sur la classification des substances dangereuses pour les eaux de surfaces [(Surface Waters (Dangerous Substances) (Classification) Regulations 1989 (SI 2286)] stipule des EQS pour le mercure de 1 microgramme par litre pour les eaux intérieures et de 0,3 microgramme par litre pour les eaux côtières. Dans les deux cas, il s'agit de moyennes annuelles. L'EQS pour les eaux côtières s'applique aux concentrations dissoutes alors que l'EQS pour les eaux intérieures concerne le total.

Les dispositions de la Directive 76/464/CEE concernant les eaux souterraines ont été remplacées par celles de la Directive "sur la protection des eaux souterraines contre la pollution causée par certaines substances dangereuses" (80/68/CEE). Ces deux Directives demandent aux États membres de prévenir le déversement de substances inscrites dans la Liste I dans les eaux souterraines. Les dispositions de la directive 80/68/CEE sont reprises dans la législation britannique dans le cadre du Règlement sur les eaux souterraines (Groundwater Regulations 1998 (SI 2746)).

Terrain contaminé

Les contrôles réglementaires relatifs aux sols contaminés suivent l'une de ces procédures.

Lorsqu'on se propose de réutiliser un terrain, on applique pour cela la procédure de contrôle du plan d'aménagement de l'Autorité locale en vertu de la Loi sur l'aménagement du territoire (Town and Country Planning Act) 1990. La condition préalable à la mise en valeur d'un terrain est d'avoir reçu l'autorisation d'aménagement assortie de conditions pour procéder à une étude adéquate du terrain portant sur la contamination, l'évaluation des risques et la réhabilitation, dans une mesure propre à assurer la protection aussi bien du site que de l'environnement. L'Agence pour l'Environnement est un consultant non formel sur les projets d'aménagement impliquant des terrains contaminés. Elle donne son avis sur l'impact de la pollution dans les eaux contrôlées (eaux souterraines et de surface) et sur les travaux de dépollution à engager.

Le Contaminated Land (England) Regulations (Règlement sur les terrains pollués en Angleterre) 2000 (Pt 2A) est entré en vigueur le 1^{er} avril 2000 dans le but de contrôler les terrains pollués qui ne sont pas visés par d'autres législations. La définition officielle de terrain contaminé (pollué) concerne les dommages réels causés à une vaste gamme de récepteurs ou à la pollution d'eaux contrôlées, avec des liaisons au niveau des polluants (source - chemin suivi - récepteurs) qu'il convient d'identifier et dont il faut évaluer les risques. Le premier organisme régulateur pour la majorité des sites du Pt2A sera l'autorité locale, qui est également chargée d'élaborer un document "Stratégie" d'ici 2001. Cette Agence de l'Environnement gérera les sites désignés comme Sites Spéciaux, qui comprennent certains types d'utilisation des terrains et trois catégories spécifiques de pollution dans les eaux. L'utilisation d'un terrain pour la production de chlore alcali en tant que procédé IPC correspond à une utilisation entrant dans la définition d'un Site Spécial. Dans le cas plus précis du mercure, le terrain correspondra à un Site Spécial s'il s'avère qu'il implique un traitement de l'eau potable, qui serait autrement impropre à la consommation, ou qu'il pénètre dans certaines structures géologiques contenant des eaux souterraines ou qu'il entraîne le non respect d'un EQS dans un cours d'eau.

Référence

La National Society for Clean Air and Environment protection (Société nationale pour la propreté de l'air et la Protection de l'Environnement) publie un guide actualisé utile sur la législation britannique et européenne en matière de lutte contre la pollution et les questions connexes. Sa publication la plus récente "Pollution Handbook 2000" (Manuel de la pollution) (ISBN 0 903474 48 4) contient des chapitres sur l'air, l'eau, les déchets et la pollution sonore.

Législation Européenne concernant les déchets mercuriels

1. CLASSIFICATION COMME DECHETS DANGEREUX

La Directive Générale 91/689/CEE sur les déchets dangereux fixe des critères pour les déchets qui doivent être classés comme dangereux. L'annexe II donne une liste des déchets contenant du mercure et des composés mercuriels, sous réserve qu'ils présentent une ou plusieurs des propriétés décrites dans l'annexe III. Les propriétés de l'Annexe III applicables au mercure sont H6 (toxique ou très toxique) et H14 (écotoxique). Ces propriétés sont définies dans la Directive 67/548/CEE et ses amendements ultérieurs, qui classent le mercure en substance toxique et écotoxique.

La Décision 94/904/CEE adoptée en vertu de l'Article 1(4) de la Directive 91/689/CEE contient une liste de déchets dangereux. Ces déchets sont considérés comme présentant une ou plusieurs des propriétés de l'Annexe III de la Directive 91/689/CEE et, en ce qui concerne leur toxicité, comme contenant une ou plusieurs des substances classées comme toxiques à une concentration totale de 3 % ou plus. En conséquence, d'après la législation de l'UE, les déchets contenant du mercure (code 060404 de la nomenclature des déchets dangereux) sont classés comme dangereux à moins de pouvoir prouver que leur concentration de mercure est inférieure à 3 % ou qu'ils ne présentent pas l'une des propriétés de l'Annexe III.

En plus de l'obligation générale, applicable à tous les déchets, de relever et de conserver les relevés des données de production, de transport et d'élimination, la classification en tant que déchet dangereux impose plusieurs obligations ou restrictions :

- le déchet doit être correctement emballé et marqué pendant les opérations de collecte, de transport et de stockage provisoire,
- il est interdit de le mélanger à des déchets non dangereux ou à d'autres catégories de déchets dangereux, sauf dérogation pouvant être accordée dans des cas spécifiques,
- chaque fois que des déchets dangereux sont mélangés à des déchets non dangereux, il faut procéder à leur séparation, chaque fois que cela est viable du point de vue technique et économique,
- leur élimination doit être réalisée dans une installation consacrée aux déchets dangereux.

2 Mouvement transfrontalier des déchets (Règlement (CEE) 259/93 du Conseil)

La réglementation européenne en matière de mouvement transfrontalier des déchets répartit ces derniers en trois listes de catégories : la liste verte, la liste orange et la liste rouge.

Les déchets et les résidus contenant du mercure se retrouvent dans la liste orange.

Cette classification a pour conséquence que le transfert de mercure et/ou de déchets contenant du mercure entre les pays de l'UE doit suivre la procédure suivante, soit en vue de sa récupération (par ex. distillation) soit en vue de son élimination :

- il faut conclure avec le destinataire un contrat de récupération ou d'élimination. Ce contrat doit être présenté à l'Autorité compétente, à sa demande,
- une notification obligatoire du transfert, sous forme d'avis d'expédition, doit être faite au préalable aux autorités compétentes des pays d'origine, de transit et de destination finale,
- des conditions peuvent être imposées par les pays d'origine ou de transit,
- le pays de destination peut s'opposer au transfert pour des raisons précises,
- le pays de production peut interdire l'exportation dans le but d'encourager des solutions locales (principe de l'autonomie) dans le cas de l'élimination seulement,
- obligation de tenir un registre des opérations d'élimination/récupération (document de contrôle),
- remise d'un certificat d'élimination définitive ou de récupération, selon les cas, à toutes les autorités compétentes concernées ainsi qu'à l'exploitant d'origine.

Les exportations de la zone de l'UE vers d'autres pays de l'OCDE, aux fins d'élimination ou de récupération, sont autorisées sous réserve de suivre des procédures appropriées.

Les exportations vers des pays non membres de l'OCDE sont interdites en vertu de la Convention de Bâle et par la Décision du Conseil en date du 20/01/97.

ANNEXE E : ADRESSES UTILES (se référer au texte original en langue anglaise)

Références (se référer au texte original en langue anglaise)

Index et abréviations (se référer au texte original en langue anglaise)