



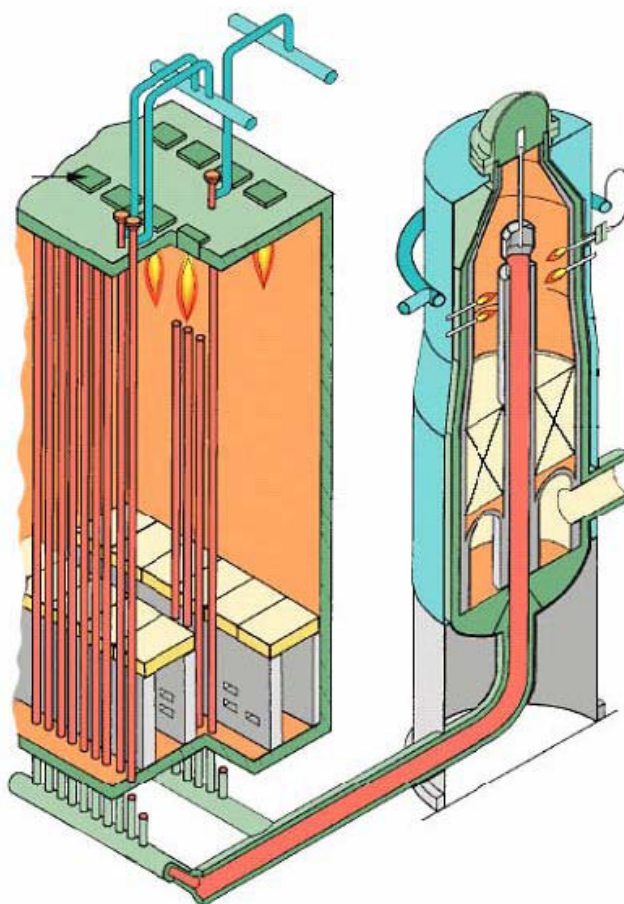
COMMISSION EUROPÉENNE



Document de référence sur les meilleures techniques  
disponibles

# Grands volumes de produits chimique inorganiques ammoniac, acides et engrais

Août 2007



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

Traduction V 0

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

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

Techniques d'Efficacité Énergétique	ENE
-------------------------------------	-----

## RÉSUMÉ

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

### Champ d'application du BREF

Le présent BREF porte sur les activités visées aux points suivants de l'annexe I de la directive IPPC:

- 4.2 a) *ammoniac, fluorure d'hydrogène*
- 4.2 b) *acide fluorhydrique, acide phosphorique, acide nitrique, acide sulfurique, oléum*
- 4.3. *engrais à base de phosphore, d'azote ou de potassium (engrais simples ou composés).*

Bien que l'ammoniac, l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique soient principalement utilisés pour la production d'engrais, la portée du présent document ne se limite pas à la fabrication des produits formulés en tant qu'engrais. Étant donné les points susmentionnés, le BREF englobe également la production de gaz de synthèse en vue de la production d'ammoniac et la production d'acide sulfurique à partir du SO<sub>2</sub> rejeté par diverses activités, par exemple les émissions de SO<sub>2</sub> résultant de la production de métaux non ferreux ou de la régénération d'acides usagés. Toutefois, des informations spécifiques et détaillées sont fournies à ce sujet par le BREF relatif à l'industrie des métaux non ferreux.

## I. Vue d'ensemble

L'activité essentielle du secteur des engrais consiste à produire les trois principaux éléments nutritifs des plantes, à savoir l'azote, le phosphore et le potassium, sous une forme assimilable par celles-ci. L'azote s'exprime sous sa forme élémentaire, N, mais le phosphore et la potasse peuvent s'exprimer sous la forme d'oxydes (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O) ou sous la forme élémentaire (P, K). L'apport de soufre est également important, et résulte en partie des sulfates présents dans les produits tels que le superphosphate et le sulfate d'ammonium. Accessoirement, le processus de production et les matières premières employées peuvent donner des nutriments secondaires (calcium, magnésium, sodium et soufre). Des micronutriments (bore, cobalt, cuivre, fer, manganèse, molybdène et zinc) peuvent être incorporés dans les principaux engrais ou proposés en tant que produits spécialisés. 97 % des engrais azotés sont produits à partir d'ammoniac et 70 % des engrais phosphatés à partir d'acide phosphorique. NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> font partie des produits chimiques industriels les plus importants du point de vue quantitatif et sont essentiellement utilisés pour la production d'engrais, mais aussi dans divers autres procédés, notamment dans l'industrie chimique. En revanche, la production de HF n'est pas particulièrement associée à la fabrication des engrais; ce gaz sert essentiellement de matière première pour la production de fluorocarbures et est utilisé dans l'aciérie, dans le secteur du verre et dans l'industrie chimique.

La figure I donne une vue d'ensemble des délimitations et des interactions entre les différents secteurs concernés par la fabrication de produits chimiques inorganiques en grands volumes (ammoniac, acides et engrais). Au vu de cette figure, il n'est pas étonnant que plusieurs



productions soient souvent regroupées sur un même site, généralement spécialisé dans la production d'engrais azotés ou phosphatés.

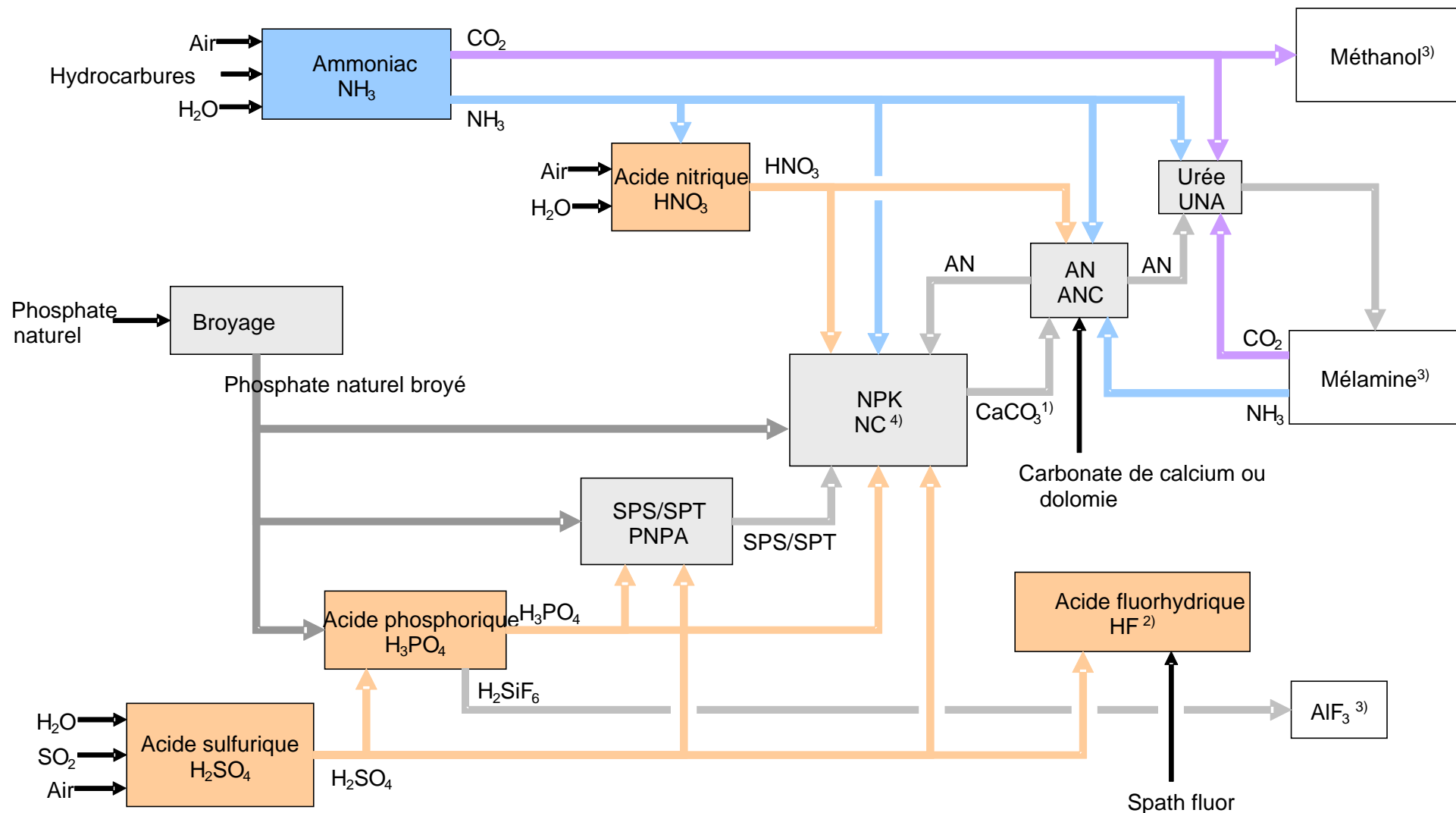


Figure I: Vue d'ensemble des délimitations et des interactions entre les secteurs concernés par la fabrication de produits chimiques inorganiques en grands volumes (ammoniac, acides et engrais)

<sup>1)</sup> uniquement pour la production de NPK par la voie des engrais phospho-azotés      <sup>2)</sup> n'est généralement pas produit sur les sites de fabrication d'engrais  
n'est pas décrit dans ce document

<sup>3)</sup>

<sup>4)</sup> Le nitrate de calcium (NC) est  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et peut aussi être obtenu par neutralisation de  $\text{HNO}_3$  par de la chaux (non décrit dans ce document)

## II. Production et problèmes d'environnement

En règle générale, la fabrication de produits chimiques inorganiques en grands volumes (AAE) s'effectue dans des installations spécialisées suivant des procédés spécifiques qui sont le fruit de plusieurs décennies de développement. Il est toutefois possible de produire des engrais NPK, des ammonitrates et ammonitrates calciques (AN/ANC) et des engrais phosphatés dans la même installation, avec le même système antipollution. Les capacités de production varient généralement de quelques centaines de tonnes à plus de 3000 tonnes par jour. Les usines de fabrication d'engrais azotés consomment beaucoup d'énergie en raison de leurs divers besoins de chauffage et de l'énergie mécanique nécessaire pour actionner différents équipements tels que compresseurs, pompes et ventilateurs. Les gros équipements sont souvent actionnés par des turbines à vapeur et les plus petits, par des moteurs électriques. L'électricité est fournie par le réseau public ou produite sur place. La vapeur est fournie par des chaudières, des unités de cogénération ou des chaudières de récupération utilisant l'énergie provenant de la production d'ammoniac, d'acide nitrique ou d'acide sulfurique.

La production d'engrais intervient à hauteur de 2 à 3 % environ dans la consommation énergétique mondiale. Ce chiffre est d'à peu près 1 % pour l'Europe occidentale. Les engrais azotés sont à l'origine d'une grande partie de cette consommation. La plus grande partie de l'énergie nécessaire pour la production des engrais sert à fixer l'azote atmosphérique pour produire de l'ammoniac. La conversion de l'ammoniac en urée nécessite également de grandes quantités d'énergie. Parmi les activités couvertes par la fabrication des produits chimiques inorganiques en grands volumes (AAE), les secteurs de la production d'acide sulfurique et de la production d'acide nitrique sont des «exportateurs» potentiels d'énergie sous forme de vapeur à haute, moyenne ou basse pression, ou sous forme d'eau chaude.

NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HF, NH<sub>3</sub> et la poussière sont les principaux polluants rejetés dans l'air, en flux importants suivant la source. De grandes quantités de gaz à effet de serre N<sub>2</sub>O sont émises lors de la production de HNO<sub>3</sub>.

Certains sous-produits comme le phosphogypse se forment en grandes quantités. Ces sous-produits ont un potentiel de valorisation, mais les frais de transport, les risques de contamination par des impuretés et la concurrence des ressources naturelles notamment, limitent les possibilités de commercialisation. Aussi les quantités en excès doivent-elles être éliminées.

## III. Meilleures techniques disponibles

### MTD génériques

Les MTD consistent notamment à réaliser régulièrement des bilans énergétiques de l'ensemble du site de production, à contrôler les principaux paramètres de performance et à maintenir les bilans massiques en azote, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, vapeur, eau et CO<sub>2</sub>. Afin de réduire au minimum les pertes énergétiques, il convient d'éviter d'une manière générale les baisses de pression de vapeur en n'utilisant pas l'énergie, ou de régler l'ensemble du système de production de vapeur de manière à réduire au minimum la production de vapeur en excès. Il est souhaitable que l'énergie thermique en excès soit utilisée sur place ou en dehors du site et, si les conditions locales ne le permettent pas, il convient en dernier recours que la vapeur soit utilisée pour produire exclusivement de l'électricité.

Les MTD consistent à améliorer la performance environnementale du site de production en combinant des mesures de recyclage ou de réacheminement des flux massiques, de partage rationnel des équipements, de meilleure intégration thermique, de préchauffage de l'air de combustion, de surveillance de l'efficacité des échangeurs thermiques, de réduction des volumes et des charges d'eaux résiduelles grâce au recyclage des condensats et des eaux de procédé et de lavage, ainsi que des mesures pour la mise en œuvre de systèmes avancés de commande de procédés et des mesures d'entretien des installations.

### Production d'ammoniac

Les MTD pour les nouvelles installations consistent en l'application du reformage classique ou d'un reformage primaire limité, ou bien du reformage autothermique par échange de chaleur. Pour obtenir les niveaux d'émission exprimés en concentration de  $\text{NO}_x$  indiqués dans le tableau I, il y a lieu de mettre en œuvre des techniques telles que la RNCS (réduction non catalytique sélective) au niveau du reformeur primaire (si le four permet d'obtenir les plages de température/temps de rétention requises), d'utiliser des brûleurs à faibles émissions de  $\text{NO}_x$ , de récupérer l'ammoniac contenu dans le gaz de purge et la vapeur instantanée ou de procéder à une désulfuration à basse température lors du reformage autothermique par échange de chaleur.

La réalisation d'audits énergétiques systématiques fait partie des MTD. Les techniques permettant de parvenir aux niveaux de consommation d'énergie indiqués dans le tableau II sont le préchauffage prolongé de la charge en hydrocarbures, le préchauffage de l'air de combustion, l'installation d'une turbine à gaz de seconde génération, la modification des brûleurs du four (afin d'assurer une bonne répartition des gaz d'échappement de la turbine sur les brûleurs), le réagencement des éléments de convection et l'ajout de surface, le préreformatage couplé à des mesures appropriées pour «économiser» la vapeur. Les autres options possibles sont la collecte améliorée de  $\text{CO}_2$ , la désulfuration à basse température, la conversion catalytique autothermique (en particulier pour les nouvelles installations), l'utilisation de grains de catalyseur de plus petite taille dans les convertisseurs d'ammoniac, l'utilisation d'un catalyseur de synthèse de l'ammoniac à basse pression, l'utilisation d'un catalyseur résistant au soufre pour la réaction de conversion catalytique du gaz de synthèse obtenu par oxydation partielle, le lavage à l'azote liquide pour la purification finale du gaz de synthèse, le refroidissement indirect du réacteur de synthèse de l'ammoniac, la récupération de l'hydrogène contenu dans le gaz de purge de la synthèse d'ammoniac ou la mise en place d'un système avancé de commande de procédés. Dans le cas de l'oxydation partielle, le soufre contenu dans le gaz de combustion est récupéré au moyen d'une unité de Claus couplée à un traitement des effluents gazeux afin d'obtenir les niveaux d'émission associés aux MTD qui sont indiqués dans le BREF sur les raffineries de pétrole et de gaz. La récupération du  $\text{NH}_3$  contenu dans les condensats, par exemple par stripping, fait partie des MTD. La séparation de l'ammoniac des gaz de purge et de la vapeur instantanée s'effectue en circuit fermé. Le texte intégral du BREF fournit des indications sur les procédures à respecter lors de la mise en service ou de l'arrêt des installations, et dans d'autres conditions d'exploitation anormales.

### Production d'acide nitrique

Les MTD consistent à utiliser de l'énergie recyclable, notamment de la vapeur et/ou de l'électricité produites par cogénération. Les MTD consistent également à réduire les émissions de  $\text{N}_2\text{O}$  et à obtenir les facteurs ou les niveaux d'émission indiqués dans le tableau III en combinant les techniques suivantes:

- optimisation de la filtration des matières premières
- optimisation du mélange des matières premières
- optimisation de la répartition du gaz sur le catalyseur
- contrôle de la performance du catalyseur et ajustement de sa durée de vie
- optimisation du ratio  $\text{NH}_3/\text{air}$
- optimisation de la pression et de la température de la phase d'oxydation
- décomposition de  $\text{N}_2\text{O}$  par extension de la cuve du réacteur dans les nouvelles installations
- décomposition catalytique de  $\text{N}_2\text{O}$  dans la cuve du réacteur
- réduction simultanée des émissions de  $\text{NO}_x$  et de  $\text{N}_2\text{O}$  des effluents gazeux.

**Avis divergent:** les représentants du secteur et un État membre contestent les niveaux d'émission de  $\text{N}_2\text{O}$  associés à l'application des MTD dans les *installations existantes*, invoquant le manque d'expérience des techniques d'élimination du  $\text{N}_2\text{O}$  présentées dans les parties 3.4.6 et 3.4.7, la variabilité des résultats obtenus dans les installations pilotes présélectionnées et les

nombreuses contraintes techniques et opérationnelles liées à l'application de ces techniques dans les usines de production d'acide nitrique actuellement en exploitation en Europe. Ils estiment que les catalyseurs utilisés, quoique déjà commercialisés, sont encore en cours de développement. Les représentants du secteur font également valoir que les niveaux d'émission devraient être en rapport avec les moyennes obtenues sur la durée de vie du catalyseur, or cette durée de vie n'est pas encore connue. En accord avec un État membre, ils estiment que la plage des niveaux d'émission associés aux MTD devrait comprendre la valeur 2,5 kg N<sub>2</sub>O/tonne de HNO<sub>3</sub> à 100 % pour les installations existantes.

Les MTD consistent à réduire les émissions lors de la mise en service et de l'arrêt de l'installation. Les MTD consistent également à réduire les émissions de NO<sub>x</sub> et à obtenir les niveaux d'émission indiqués dans le tableau IV en appliquant une ou plusieurs des techniques suivantes en association:

- Optimisation de la phase d'absorption
- Réduction simultanée des émissions de NO<sub>x</sub> et de N<sub>2</sub>O dues aux effluents gazeux
- Réduction catalytique sélective (RCS)
- Ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de la dernière phase d'absorption.

### **Production d'acide sulfurique**

Les MTD consistent à utiliser de l'énergie recyclable: vapeur, électricité, eau chaude produites par cogénération. Les méthodes possibles pour atteindre les taux de conversion et les niveaux d'émission indiqués dans le tableau V sont les suivantes: double contact/double absorption, contact simple/absorption simple, ajout d'un 5<sup>e</sup> lit de catalyseur, utilisation d'un catalyseur au césium dans le 4<sup>e</sup> ou le 5<sup>e</sup> lit, passage de l'absorption simple à la double absorption, procédés par voie humide ou procédés mixtes combinant voie sèche et voie humide, contrôle et remplacement régulier du catalyseur (en particulier dans le 1<sup>er</sup> lit), remplacement des convertisseurs en brique par des convertisseurs en acier inoxydable, amélioration de l'épuration des gaz bruts (usines métallurgiques), amélioration de la filtration d'air, par exemple par une filtration en deux étapes (combustion du soufre), amélioration de la filtration du soufre, notamment par l'application de filtres de polissage (combustion du soufre), vérification de l'efficacité des échangeurs thermiques ou des dispositifs de lavage des effluents gazeux (sous réserve que les sous-produits puissent être recyclés sur place).

Les MTD consistent à surveiller en continu les niveaux de SO<sub>2</sub> afin de déterminer le taux de conversion de SO<sub>2</sub> et le niveau d'émission de SO<sub>2</sub>. Les méthodes possibles pour atteindre les niveaux d'émission de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (brouillard) (voir tableau VI) sont les suivantes: utilisation de soufre à faible teneur en impuretés (dans le cas de la combustion du soufre), séchage approprié du gaz à l'entrée et de l'air de combustion (uniquement pour les procédés par contact à sec), utilisation d'une zone de condensation de dimensions plus importantes (uniquement pour les procédés de catalyse par voie humide), répartition et vitesse de circulation adéquates de l'acide, application de filtres à bougies à haute performance après l'absorption, contrôle de la concentration et de la température de l'acide absorbant ou mise en œuvre de techniques de récupération/réduction des émissions dans les procédés par voie humide, telles que séparateurs électrostatiques, électrofiltres humides ou laveurs. Les MTD consistent à réduire au minimum les émissions de NO<sub>x</sub>. Est également considérée comme MTD la technique consistant à recycler les effluents gazeux résultant du stripping de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en les réintroduisant dans le procédé par contact.

### **Broyage du phosphate naturel et prévention de la dispersion des poussières**

Les MTD consistent à réduire les émissions de poussière résultant du broyage du phosphate naturel, par exemple en appliquant des filtres en tissu ou en céramique, pour obtenir des niveaux d'émission compris entre 2,5 et 10 mg/Nm<sup>3</sup>. Les MTD consistent à éviter la dispersion des poussières de phosphate naturel en utilisant des bandes transporteuses couvertes, en entreposant les produits à l'intérieur et en procédant fréquemment au nettoyage/balayage du sol de l'usine et du quai.

### Production d'acide phosphorique

Les MTD pour les installations existantes qui utilisent un procédé par voie humide visent à obtenir des rendements de  $P_2O_5$  compris entre 94 et 98,5 % par l'application d'une ou de plusieurs des techniques suivantes en association:

- procédé dihydrate ou dihydrate amélioré
- augmentation du temps de séjour
- recristallisation
- repulpage
- filtration double
- recyclage de l'eau provenant du tas de phosphogypse
- sélection du phosphate naturel.

Les MTD pour les nouvelles installations consistent à obtenir des rendements de  $P_2O_5$  supérieurs ou égaux à 98 %, notamment par un procédé de recristallisation héli/dihydrate avec double filtration. Les MTD pour le procédé par voie humide consistent à réduire au minimum les émissions de  $P_2O_5$  en recourant à des techniques telles que les pièges à particules (en cas d'utilisation de réfrigérants à vide et/ou d'évaporateurs à vide), les pompes à anneau liquide (avec recyclage du liquide de l'anneau dans le procédé) ou les laveurs avec recyclage du liquide de lavage.

Fait également partie des MTD la mise en œuvre de laveurs utilisant des liquides appropriés et permettant d'obtenir des niveaux d'émission de fluorures, exprimés en HF, compris entre 1 et 5 mg/Nm<sup>3</sup>. Les MTD pour les procédés par voie humide consistent à commercialiser le phosphogypse et l'acide fluosilicique produits et, en l'absence de marché, à les éliminer. La constitution de tas de phosphogypse requiert des précautions et un recyclage de l'eau provenant de ces dépôts. Les MTD pour les procédés par voie humide consistent également à éviter les rejets de fluorures dans l'eau, notamment par l'application d'un système de condensation indirecte ou par un lavage avec recyclage ou commercialisation du liquide de lavage. Les MTD consistent à traiter les eaux résiduaires en combinant les techniques suivantes:

- neutralisation à la chaux
- filtration et éventuellement sédimentation
- recyclage des solides par réintroduction dans les tas de phosphogypse.

Procédés mis en œuvre dans l'installation	Émissions de NO <sub>x</sub> (exprimées en NO <sub>2</sub> )
	mg/Nm <sup>3</sup>
Procédés de reformage classiques avancés et procédés de reformage primaire limité	90 – 230 <sup>x</sup>
Reformage autothermique par échange de chaleur	a) 80 b) 20
a) Réchauffeur d'air b) Brûleur auxiliaire	
<sup>x</sup> Les valeurs inférieures de la fourchette correspondent aux installations existantes ayant les meilleurs résultats et aux nouvelles installations	
Aucune corrélation directe n'a pu être établie entre les valeurs de concentration et les facteurs d'émission. Toutefois, des facteurs d'émission compris entre 0,29 et 0,32 kg/tonne de NH <sub>3</sub> tiennent lieu de référence pour les procédés de reformage classiques et pour les procédés de reformage primaire limité. Pour le reformage autothermique par échange de chaleur, un facteur d'émission de 0,175 kg/tonne NH <sub>3</sub> sert de référence.	

**Tableau I: Niveaux d'émission de NO<sub>x</sub> associés aux MTD pour la production d'ammoniac**

Procédés mis en œuvre dans l'installation	Consommation énergétique nette <sup>x</sup>
	GJ(LHV)/tonne NH <sub>3</sub>
Procédés de reformage classiques, procédés de reformage primaire limité ou de reformage autothermique par échange de chaleur	27,6 – 31,8
<sup>x</sup> Pour l'interprétation des niveaux de consommation énergétique indiqués, se reporter au texte intégral (LHV= faible pouvoir calorifique). Une variation de $\pm 1,5$ GJ est possible. En règle générale, les niveaux indiqués se rapportent au fonctionnement en régime constant auquel s'effectue normalement l'essai de performance juste après une modernisation ou une révision ayant permis d'atteindre la capacité souhaitée.	

**Tableau II: niveaux de consommation énergétique associés aux MTD pour la production d'ammoniac**

		Niveau d'émission de N <sub>2</sub> O <sup>x</sup>	
		kg/tonne HNO <sub>3</sub> 100 %	ppmv
M/M, M/H et H/H	Nouvelles installations	0,12 – 0,6	20 – 100
	Installations existantes	0,12 – 1,85	20 – 300
Installations L/M		Absence de conclusion	
<sup>x</sup> Les niveaux indiqués correspondent aux valeurs d'émission moyennes mesurées sur la durée de vie du catalyseur d'oxydation. M/M = monopression Moyenne/Moyenne; M/H = bipression Moyenne/Haute; H/H = monopression Haute/Haute.			

**Tableau III: Niveaux d'émission de N<sub>2</sub>O associés aux MTD pour la production de HNO<sub>3</sub>**  
**Remarque: Il y a divergence de vues sur les niveaux d'émission correspondant aux installations existantes (voir texte ci-avant)**

	Émissions de NO <sub>x</sub> (exprimées en NO <sub>2</sub> )	
	kg/tonne HNO <sub>3</sub> 100 %	ppmv
Nouvelles installations	--	5 – 75
Installations existantes	--	5 – 90 <sup>x</sup>
Déperdition de NH <sub>3</sub> lors de la RCS	--	<5
<sup>x</sup> Jusqu'à 150 ppm lorsque, pour des raisons de sécurité liées aux dépôts de nitrate d'ammonium, les effets de la RCS sont limités, ou en cas d'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> au lieu du recours à la RCS.		

**Tableau IV: Niveaux d'émission de NO<sub>x</sub> associés aux MTD pour la production de HNO<sub>3</sub>**

Type de procédé de conversion		Moyennes journalières	
		Taux de conversion <sup>x</sup>	SO <sub>2</sub> en mg/Nm <sup>3</sup> <sup>xx</sup>
Combustion du soufre, double contact/double absorption	Installations existantes	99,8 – 99,92 %	30 – 680
	Nouvelles installations	99,9 – 99,92 %	30 – 340
Autres installations appliquant le procédé de double contact/double absorption		99,7 – 99,92 %	200 – 680



## Résumé

Contact simple/absorption simple			100 – 450
Autres			15 – 170
<sup>x</sup> Ces taux de conversion tiennent compte de la tour d'absorption, mais pas de l'épuration des gaz résiduaux.			
<sup>xx</sup> Ces valeurs pourraient tenir compte de l'épuration des gaz résiduaux.			

**Tableau V: Taux de conversion et niveaux d'émission de SO<sub>2</sub> associés aux MTD pour la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

	Niveau d'émission de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Tous procédés	10 – 35 mg/Nm <sup>3</sup>
Moyennes annuelles	

**Tableau VI: Niveaux d'émission de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> associés aux MTD pour la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

	GJ/tonne HF	Remarques
Combustible utilisé pour le four	4 – 6,8	Installations existantes
	4 – 5	Nouvelles installations, production de HF anhydre
	4,5 – 6	Nouvelles installations, production de HF anhydre et de solutions de HF

**Tableau VII: Niveaux de consommation associés aux MTD pour la production de HF**

	kg/tonne HF	mg/Nm <sup>3</sup>	Remarque
SO <sub>2</sub>	0,001 – 0,01		Moyennes annuelles
Fluorures sous forme de HF		0,6 – 5	

**Tableau VIII: Niveaux d'émission associés aux MTD pour la production de HF**

	Paramètre	Niveau	Rendement d'épuration en %
		mg/Nm <sup>3</sup>	
Attaque chimique du phosphate naturel, dessablage, séparation du nitrate de calcium tétrahydraté	NO <sub>x</sub> sous forme de NO <sub>2</sub>	100 – 425	
	Fluorures sous forme de HF	0,3 – 5	
Neutralisation, granulation, séchage, enrobage, refroidissement	NH <sub>3</sub>	5 – 30 <sup>x</sup>	
	Fluorures sous forme de HF	1 – 5 <sup>xx</sup>	
	Poussières	10 – 25	>80
	HCl	4 – 23	
Les valeurs inférieures de la fourchette sont obtenues avec de l'acide nitrique comme agent d'épuration, et les valeurs supérieures avec d'autres acides. Suivant le type d'engrais NPK produit (par ex. phosphate diammonique DAP), des niveaux d'émission plus élevés sont à attendre, même avec une épuration en plusieurs étapes			
<sup>xx</sup> En cas de production de phosphate diammonique avec épuration en plusieurs étapes par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , des niveaux d'émission atteignant 10 mg/Nm <sup>3</sup> sont à attendre			

**Tableau IX: Niveaux d'émissions dans l'air associés aux MTD pour la production d'engrais NPK**

## Acide fluorhydrique

Les options possibles pour respecter les niveaux de consommation de combustibles indiquées dans le tableau VII sont le préchauffage de la charge de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'optimisation de la conception du four ainsi que du contrôle de la répartition des températures pour le four rotatif, l'utilisation d'un système de pré-réacteur, la récupération d'énergie à partir de la chaleur produite par le four ou la calcination du spath.

Les MTD pour l'épuration des gaz issus de la transformation du spath fluor consistent à appliquer notamment un lavage à l'eau et/ou en milieu alcalin pour atteindre les niveaux d'émission indiqués dans le tableau VIII. Les MTD consistent également à réduire les émissions de poussière dues au séchage, au transport et au stockage du spath fluor, pour parvenir à des valeurs comprises entre 3 et 19  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ .

**Avis divergent:** Pour une partie des représentants de l'industrie, les niveaux d'émission de poussière indiqués ne sont pas réalistes, car sur le plan économique, il n'est pas viable de remplacer les manches des filtres plus d'une fois par an.

Les eaux résiduaires provenant des laveurs sont traitées, par exemple par neutralisation à la chaux, ajout d'agents de coagulation, filtration et éventuellement sédimentation. Les MTD pour la transformation du spath fluor consistent à commercialiser l'anhydrite et l'acide fluosilicique formés ou, en l'absence de marché, à les éliminer, notamment en les mettant en décharge.

### Production d'engrais NPK

Les MTD consistent à améliorer la performance environnementale de la phase de finition, par exemple en utilisant un refroidisseur à plaques pour refroidir les produits, en recyclant l'air chaud, en sélectionnant des tamis et des broyeurs de dimensions appropriées (broyeurs à rouleaux ou à chaîne), en appliquant des trémies tampons pour contrôler le ratio recyclage/granulation ou en recourant, dans ce même but, à la gestion en ligne de la composition granulométrique des produits. Les MTD consistent à réduire au minimum la charge de  $\text{NO}_x$  des gaz dégagés par l'attaque chimique du phosphate naturel, notamment par une régulation thermique précise, par un ratio phosphate/acide adéquat, par une sélection du phosphate naturel, ou en agissant sur d'autres paramètres pertinents du processus.

Il est également considéré comme MTD de réduire les émissions dans l'air résultant de l'attaque chimique du phosphate naturel, du dessablage et de la séparation du nitrate de calcium tétrahydraté, notamment par une épuration en plusieurs étapes, pour obtenir les niveaux d'émission indiqués dans le tableau IX. Les techniques ci-après qui permettent de réduire les émissions dans l'air résultant de la neutralisation, de la granulation, du séchage, de l'enrobage et du refroidissement pour obtenir les niveaux d'émission ou les rendements d'épuration indiqués dans le tableau IX font partie des MTD:

- dépoussiérage notamment par cyclones et/ou filtres à manches
- lavage, par exemple lavage mixte.

Les MTD consistent à réduire au minimum les volumes d'eaux résiduaires en recyclant les eaux de lavage et de rinçage dans le processus et en utilisant la chaleur résiduelle pour favoriser l'évaporation des eaux résiduaires. Le traitement des volumes d'eaux résiduaires restant fait partie des MTD.

### Production d'urée et de solutions d'urée et de nitrate d'ammonium (UNA)

Les MTD consistent à améliorer la performance environnementale de la phase de finition, par exemple en utilisant un refroidisseur à plaques pour refroidir les produits, en redirigeant les fines d'urée vers la solution d'urée concentrée, en sélectionnant des tamis et des broyeurs de dimensions appropriée (broyeurs à rouleaux ou à chaîne), en appliquant des trémies tampons pour contrôler le ratio recyclage/granulation ou en recourant, dans ce même but, à la gestion en ligne de la composition granulométrique des produits. Les MTD consistent également à optimiser la consommation énergétique globale de la production d'urée en appliquant une ou plusieurs des techniques suivantes en association:

- pour les installations de stripping existantes, poursuite de l'application de la technique du stripping
- pour les nouvelles installations, application de procédés de stripping avec recyclage total
- dans le cas des installations de recyclage total classiques, adoption de la technique du stripping uniquement en cas d'augmentation importante de la capacité de l'installation de production d'urée.
- meilleure intégration thermique des installations de stripping
- application de la technologie mixte de condensation et réaction

Les MTD consistent à traiter par lavage tous les effluents gazeux des phases du processus qui s'effectuent par voie humide, en tenant compte de la limite d'explosivité la plus basse, et à recycler les solutions d'ammoniaque obtenues dans le processus.

Les MTD consistent à réduire les émissions d'ammoniac et de poussière résultant du procédé de grelonage (prilling) ou de granulation pour obtenir des valeurs comprises entre 3 et 35 mg/Nm<sup>3</sup> en ce qui concerne l'ammoniac, notamment par lavage ou par optimisation des conditions de fonctionnement des tours de grelonage, et réutilisation des liquides de lavage sur place. En cas de réutilisation du liquide de lavage, on recourra de préférence à un lavage en milieu acide et, dans le cas contraire, à un lavage à l'eau. Les valeurs d'émission susmentionnées sont censées être obtenues avec des valeurs d'émission de poussière comprises entre 15 et 55 mg/Nm<sup>3</sup>, même en cas de lavage à l'eau.

Lorsque les eaux résiduaires, traitées ou non, ne sont pas réutilisées, les MTD consistent à traiter ces eaux, par exemple par désorption ou hydrolyse, pour obtenir les concentrations indiquées dans le tableau X. S'il n'est pas possible d'obtenir ces valeurs dans les installations existantes, les MTD consistent à appliquer ensuite un traitement biologique des eaux résiduaires. Les MTD consistent aussi en une surveillance des principaux paramètres de performance, comme indiqué dans le texte intégral du BREF.

		NH <sub>3</sub>	Urée	
<b>Après traitement des eaux résiduaires</b>	<b>Nouvelles installations</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>ppm p/p</b>
	<b>Installations existantes</b>	<b>&lt;10</b>	<b>&lt;5</b>	

Tableau X: Niveaux associés aux MTD pour le traitement de l'eau utilisée pour la production d'urée

### Production d'ammonitrates et d'ammonitrates calciques (AN/ANC)

Les MTD consistent à optimiser la phase de neutralisation/évaporation en combinant les techniques suivantes:

- utilisation de la chaleur de la réaction pour préchauffer HNO<sub>3</sub> et/ou vaporiser NH<sub>3</sub>
- réalisation de la neutralisation à haute pression avec exportation de la vapeur
- utilisation de la vapeur produite pour évaporer la solution d'ammonitrates
- récupération de la chaleur résiduelle pour refroidir l'eau de procédé
- utilisation de la vapeur générée pour traiter les condensats formés.
- utilisation de la chaleur de la réaction pour évaporer davantage d'eau.

Les MTD consistent en une régulation fiable et efficace du pH, du débit et de la température. Les options possibles pour améliorer la performance environnementale de la phase de finition consistent à utiliser un refroidisseur à plaques pour refroidir les produits, à recycler l'air chaud, à sélectionner des tamis et des broyeurs de dimensions appropriées (broyeurs à rouleaux ou à chaîne), à appliquer des trémies tampons pour contrôler le ratio recyclage/granulation ou à

recourir, dans ce même but, à la gestion en ligne de la composition granulométrique des produits.

Les MTD consistent à réduire les émissions de poussière résultant du broyage de la dolomie pour les ramener à des valeurs  $< 10 \text{ mg/Nm}^3$  en appliquant, par exemple, des filtres à manches. En raison de l'insuffisance de la base de données, il n'a pas été possible de parvenir à des conclusions en ce qui concerne les émissions dans l'air résultant de la neutralisation, de l'évaporation, de la granulation, du grelonage, du séchage, du refroidissement et du conditionnement.

Les MTD consistent à recycler l'eau de fabrication sur place ou en dehors du site et à traiter les eaux résiduaires restantes par voie biologique ou à utiliser d'autres techniques donnant un rendement d'épuration équivalent.

### Production de superphosphate simple/superphosphate triple (SPS/SPT)

Les MTD pour le traitement des eaux résiduaires consistent à appliquer les MTD indiquées dans le BREF relatif aux systèmes communs de traitement et de gestion des eaux résiduaires et des effluents gazeux dans l'industrie chimique. Les MTD consistent à améliorer la performance environnementale de la phase de finition en appliquant une ou plusieurs des techniques suivantes en association:

- refroidissement des produits par refroidisseur à plaques
- recyclage de l'air chaud
- sélection de tamis et broyeurs de dimensions appropriées, par exemple broyeurs à rouleaux ou à chaîne
- trémies tampons pour contrôler le ratio recyclage/granulation
- gestion en ligne de la composition granulométrique des produits pour contrôler le ratio recyclage/granulation.

Les MTD consistent à mettre en œuvre des laveurs utilisant des liquides appropriés afin d'obtenir des niveaux d'émission de fluorures, exprimés en HF, compris entre 0,5 et  $5 \text{ mg/Nm}^3$ . Les MTD consistent également à réduire les volumes d'eaux résiduaires en recyclant les liquides de lavage lorsque, en plus du superphosphate simple ou triple, l'installation produit également du phosphate naturel partiellement acidulé (PNPA). Les techniques ci-après qui permettent de réduire des émissions dans l'air résultant de la neutralisation, de la granulation, du séchage, de l'enrobage et du refroidissement pour obtenir les niveaux d'émission ou les rendements d'épuration indiqués dans le tableau XI font partie des MTD pour la production de superphosphate simple ou triple:

- cyclones et/ou filtres à manches
- lavage, par exemple lavage mixte.

	Paramètre	Niveau	Rendement d'épuration en %
		$\text{mg/Nm}^3$	
Neutralisation, granulation, séchage, enrobage, refroidissement	NH <sub>3</sub>	5 – 30 <sup>x</sup>	
	Fluorures sous forme de HF	1 – 5 <sup>xx</sup>	

	Poussière	10 – 25	> 80
	HCl	4 – 23	
<p>Les valeurs inférieures de la fourchette sont obtenues avec de l'acide nitrique comme agent d'épuration, et les valeurs supérieures avec d'autres acides. Suivant le type d'engrais NPK produit (par ex. phosphate diammonique DAP), des niveaux d'émission plus élevés sont à attendre, même avec une épuration en plusieurs étapes.</p> <p><sup>xx</sup> En cas de production de phosphate diammonique avec épuration en plusieurs étapes par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, des niveaux d'émission atteignant 10 mg/Nm<sup>3</sup> sont à attendre.</p>			

**Tableau XI: Niveaux d'émission dans l'air associés aux MTD pour la production de superphosphate simple/superphosphate triple**

## IV. Conclusions

L'échange d'informations relatif aux meilleures techniques disponibles pour la fabrication de produits chimiques inorganiques en grands volumes – ammoniac, acides et engrais, s'est déroulé entre 2001 et 2006. Le présent BREF a été élaboré sur la base des quelque 600 observations reçues à la suite de la présentation du premier projet et des 1100 reçues après présentation du second projet, ainsi qu'à l'issue d'une série de réunions supplémentaires qui ont permis de finaliser le travail. Le document a finalement recueilli un large consensus. Deux avis divergents ont été enregistrés.

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

# **PRÉFACE**

## **1. Statut de ce document**

Sauf indication contraire, les références à « la directive » faites dans le présent document renvoient à la directive du Conseil 96/61/CE relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution. Tant que la directive s'applique sans préjudice aux dispositions de la Communauté sur la santé et la sécurité sur le lieu de travail, ainsi fait ce document.

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

\* Remarque : les parenthèses seront retirées une fois que la procédure de publication par la Commission est terminée.

## **2. Obligations légales prévues par la Directive IPPC et définition de la MTD**

Afin de clarifier le contexte juridique entourant la rédaction du présent document, la préface décrit quelques unes des principales dispositions de la directive IPPC et définit notamment le terme « meilleures

techniques disponibles ». Cette description ne peut évidemment pas être complète et est donnée à titre purement informatif. Elle n'a aucune valeur juridique et n'a pas pour effet de modifier les dispositions réelles de la directive ou de leur porter atteinte.

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

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

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

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

Les techniques « disponibles » correspondent aux techniques mises au point sur une échelle permettant de les appliquer dans le 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 mises au point ou non sur le territoire de l'État membre intéressé, pour autant que l'exploitant concerné peut y avoir accès dans des conditions raisonnables;

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

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

Les autorités compétentes chargées de délivrer des autorisations sont invitées à tenir compte des principes généraux définis à l'article 3 lorsqu'elles définissent les conditions de l'autorisation. Ces conditions doivent comporter des valeurs limites d'émission, qui peuvent être complétées ou remplacées, le cas échéant, par des paramètres ou des mesures techniques équivalentes. Conformément à l'article 9, paragraphe 4 de la directive, ces valeurs limites d'émission, paramètres et mesures techniques équivalents doivent, sans préjudice du respect des normes sur la qualité de l'environnement, reposer sur les meilleures techniques disponibles. Elles ne doivent pas prescrire l'utilisation d'une technique ou d'une technologie spécifique, mais tenir compte des caractéristiques techniques de l'installation considérée, de son

implantation géographique et des conditions locales de l'environnement. Dans tous les cas, les conditions d'autorisation doivent prévoir des dispositions relatives à la minimisation de la pollution à longue distance ou transfrontière et garantir un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

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

### **3. Objectif de ce document**

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

L'objet de l'échange d'informations est défini au considérant 25 de la directive, qui prévoit que les « progrès et les échanges d'informations au niveau communautaire en ce qui concerne les meilleures techniques disponibles permettront de réduire les déséquilibres au plan technologique dans la Communauté, favoriseront la diffusion au plan mondial des valeurs limites et des techniques utilisées dans la Communauté et aideront les États membres dans la mise en œuvre efficace de la présente directive ».

La Commission (DG Environnement) a mis en place un forum d'échange d'informations (IEF) pour faciliter les travaux entrepris en application de l'article 16, paragraphe 2. Un certain nombre de groupes de travail techniques ont par ailleurs été créés sous les auspices de l'IEF. L'IEF comme les groupes de travail techniques sont composés de représentants des États membres et de l'industrie, comme le prévoit l'article 16, paragraphe 2.

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

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

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

### **5. Comment comprendre et utiliser ce document**

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



Le reste de cette section décrit le type d'information fournie dans chaque section de ce document.

Les Chapitres X.1 et X.2 contiennent des informations générales sur le secteur industriel concerné et sur les processus industriels utilisés dans ce secteur. Les Chapitres X.3 contiennent des données et des informations relatives aux niveaux d'émission et de consommation actuels qui reflètent la situation dans les installations existantes au moment de la rédaction

Les Chapitre X.4 décrivent de manière plus détaillée les techniques de réduction des émissions et d'autres techniques considérées comme les plus pertinentes pour la détermination des MTD et des conditions d'autorisation fondées sur les MTD. Ces informations incluent les niveaux de consommation et d'émission qu'il est possible d'atteindre avec la technique considérée, donnent une estimation des coûts et des effets cross média associés à la technique et précisent dans quelle mesure la technique est applicable aux installations nécessitant des autorisations IPPC, par exemple aux installations nouvelles, existantes, de petite ou de grande dimension. Les techniques généralement considérées comme dépassées ne sont pas incluses.

Les Chapitres X.5 présentent les techniques et les niveaux d'émission et de consommation jugés compatibles avec les MTD au sens général. Le but est ainsi d'apporter des indications générales sur les niveaux d'émission et de consommation qu'il est possible de considérer comme des valeurs de référence appropriées pour servir de base à la détermination de conditions d'autorisation reposant sur les MTD ou à l'établissement des prescriptions générales prévues à l'article 9, paragraphe 8. Il faut cependant souligner que ce document ne propose pas de valeurs limites d'émission. La détermination des conditions d'autorisation appropriées supposera la prise en compte de facteurs locaux inhérents au site, tels que les caractéristiques techniques de l'installation concernée, son implantation géographique et les conditions locales de l'environnement. Dans le cas des installations existantes, il faut en outre tenir compte de la viabilité économique et technique de leur amélioration. Le seul objectif consistant à assurer un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble impliquera déjà souvent de faire des compromis entre différents types d'impacts sur l'environnement et ces compromis seront souvent influencés par des considérations locales.

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

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

Edificio Expo, c/Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Séville, Espagne +34 95 4488 284 +34 95 4488 426 [JRC-IPTS-EIPPCB@cec.eu.int](mailto:JRC-IPTS-EIPPCB@cec.eu.int) Internet: <http://eippcb.jrc.es>

# Document de Références des Meilleures Techniques Disponibles sur la Fabrication de Produits Chimiques Inorganiques en Grands Volumes (Ammoniaque, Acides et Engrais)

<b>NOTE DE SYNTHÈSE .....</b>	<b>I</b>
<b>PRÉFACE .....</b>	<b>XI</b>
<b>PORTÉE .....</b>	<b>XXV</b>

## **1. APERÇU DE LA PRODUCTION DE LVIC-AAF**

1.1 Information générale	1
1.1.1 Aperçu	1
1.1.2 Problèmes environnementaux	3
1.1.2.1 Consommation d'énergie et émission de gaz à effet de serre	3
1.1.2.2 Exportation d'énergie	3
1.1.2.3 Flux de volume de gaz d'échappement élevés	4
1.1.2.4 Sous produits en grand volume	4
1.1.2.5 Problèmes dus aux impuretés dans les matières premières	5
1.1.2.6 Problèmes de sécurité	5
1.2 Sites de production intégrée	7
1.2.1 Aperçu	7
1.2.2 Quelques exemples	7
1.2.3 Apport en vapeur et électricité	10
1.2.3.1 Turbines à vapeur et réseau de vapeur	10
1.2.3.2 Exportateurs et consommateurs sur un site de production intégré	11
1.3 Aperçu des niveaux d'émissions et de consommations	12
1.4 Techniques communes à prendre en compte dans la détermination des MTD	12
1.4.1 Augmentation de l'intégration de processus (1)	13
1.4.2 Augmentation de l'intégration de processus (2)	15
1.4.3 Gestion du surplus de vapeur	16
1.4.4 Remplacement des anciennes vannes PRDS	17
1.4.5 Optimisation/entretien de pompes à vide	18
1.4.6 Bilans massiques	19
1.4.7 Recyclage du NOx des gaz d'échappement	21
1.4.8 Techniques décrites ailleurs dans ce document	23
1.4.9 Outils de gestion environnementaux	24
1.5 MTD communes	32
1.5.1 MTD communes pour les industries LVIC-AAF	33
1.5.2 MTD pour la gestion environnementale	34

<b>2 AMMONIAQUE</b>	<b>35</b>
2,1. Information Générale	35
2,2 Processus et techniques appliquées	37
2.2.1 Aperçu	37
2.2.2 Rendement de la production d'ammoniaque	38
2.2.2.1 Ammoniaque	38
2.2.2.2 Dioxyde de carbone	38
2.2.2.3 Soufre	38
2.2.2.4 Vapeur	38
2.2.3 Reformage de vapeur conventionnel	39
2.2.3.1 Désulfuration	39
2.2.3.2 reformage primaire	40
2.2.3.3 Reformage secondaire	41
2.2.3.4 Conversion de changement	41
2.2.3.5 Extraction du CO2	41
2.2.3.6 Méthanation	42
2.2.3.7 Compression	42
2.2.3.8 Synthèse NH3	43
2.2.3.9 Vapeur et système énergétique	43
2.2.4 Oxydation partielle	44
2.2.4.1 Usine de séparation d'air	44
2.2.4.2 Gazéification des hydrocarbures lourds	45
2.2.4.3 Extraction de la suie	45
2.2.4.4 Gazéification de la houille	45
2.2.4.5 Retrait du soufre	46
2.2.4.6 Conversion de changement	46
2.2.4.7 Retrait du CO2	46
2.2.4.8 Lavage de l'azote liquide	47
2.2.4.9 Synthèse de l'ammoniaque	47
2.2.4.10 Compression, vapeur et système énergétique	47
2.2.5 Démarrage/Arrêt et remplacement de catalyseur	47
2.2.6 Stockage et équipement de transfert	48
2,3 Émissions actuelles et niveaux de consommation	49
2.3.1 Consommation d'énergie	49
2.3.1.1 comparaison des chiffres de consommation d'énergie	49
2.3.2 Émissions de NOx	52
2.3.3 Autres niveaux de consommation	54
2.3.4 Autres niveaux d'émissions	55
2,4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD	58
2.4.1 Processus conventionnels avancés	58
2.4.2 Processus avec reformage primaire réduit et air de processus accru	60
2.4.3 Reformage autothermique à échangeur de chaleur	62
2.4.4 Remodelage : capacité accrue et efficacité énergétique	64
2.4.5 Pré-reformage	66
2.4.6 Audits énergétiques	67
2.4.7 Contrôle de processus avancé	70
2.4.8 Utilisation de turbine à gaz pour piloter le compresseur de l'air de processus	71
2.4.9 Unité Claus combinée et traitement du gaz de fin	72
2.4.10 RNCS au niveau du reformeur primaire	73
2.4.11 Systèmes améliorés de retrait du CO2	75
2.4.12 Préchauffage de l'air de combustion	76
2.4.13 Désulfuration à basse température	77
2.4.14 Conversion de changement isothermique	78
2.4.15 Utilisation de particules de catalyseur plus petites dans les convertisseurs d'ammoniaque	79
2.4.16 Séparation et recyclage des condensats de processus	80
2.4.17 Catalyseur à basse pression pour la synthèse de l'ammoniaque	81
2.4.18 Utilisation de catalyseurs résistants au soufre pour la réaction de changement du syngaz issu de l'oxydation partielle	82
2.4.19 Nettoyage de l'azote liquide pour la purification finale du gaz de synthèse	83

2.4.20 Refroidissement indirect du réacteur de synthèse de l'ammoniaque	84	
2.4.21 Recyclage de l'hydrogène depuis le gaz de purge de la boucle de synthèse de l'ammoniaque	85	85
2.4.22 Retrait de l'ammoniaque depuis les gaz de purge et la vapeur instantanée dans une boucle fermée	86	86
2.4.23 Brûleurs à faibles NOx	87	
2.4.24 Recyclage du métal et élimination contrôlée des catalyseurs usagés	88	
2.4.25 Gestion du démarrage, de l'arrêt et des conditions anormales de fonctionnement	89	
2.4.26 Production d'ammoniaque en utilisant l'hydrogène de l'électrolyse de l'eau	91	
2.5 MTD pour l'ammoniaque	92	
<b>3 ACIDE NITRIQUE</b>	<b>95</b>	
3,1. Information Générale	95	
3,2 Processus et techniques appliquées	96	
3.2.1 Aperçu	96	
3.2.2 Préparation de la matière première	96	
3.2.3 Oxydation du NH <sub>3</sub>	96	
3.2.4 Oxydation du NO et absorption en H <sub>2</sub> O	97	
3.2.5 Propriétés du gaz de fin et réduction des émissions	99	
3.2.6 Exportation d'énergie	99	
3.2.7 Production d'acide nitrique concentré	100	
3,3 Émissions actuelles et niveaux de consommation	101	
3,4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD	110	
3.4.1 Performance du catalyseur d'oxydation et longueur de campagne	110	
3.4.2 Optimisation de l'étape d'oxydation	113	
3.4.3 Autres catalyseurs d'oxydation	115	
3.4.4 Optimisation de l'étape d'absorption	117	
3.4.5 Décomposition du N <sub>2</sub> O par extension de la chambre du réacteur	121	
3.4.6 Décomposition catalytique du N <sub>2</sub> O dans le réacteur d'oxydation	123	
3.4.7 Abattement combiné du NOx et N <sub>2</sub> O dans les gaz de fin	127	
3.4.8 Réduction catalytique non sélective du NOx et du N <sub>2</sub> O dans les gaz de fin	130	
3.4.9 Réduction catalytique sélective de NOx (RCS)	132	
3.4.10 Ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> lors de la dernière étape d'absorption	135	
3.4.11 Réduction du NOx lors du démarrage et arrêt	137	
3.5 MTD pour l'acide nitrique	140	
3.6 Techniques émergentes pour l'acide nitrique	142	
3.6.1 Abattement combiné du NOx et N <sub>2</sub> O avec l'ajout d'hydrocarbures	142	
<b>4 ACIDE SULFURIQUE</b>	<b>145</b>	
4,1. Information Générale	145	
4,2 Processus et techniques appliquées	151	
4.2.1 Aperçu	151	
4.2.2 Catalyseurs	155	
4.2.3 Sources de soufre et production de SO <sub>2</sub>	156	
4.2.3.1 Combustion du soufre	156	
4.2.3.2 Régénération des acides usagés	156	
4.2.3.3 Grillage de la pyrite	157	
4.2.3.4 Acide usage de la production de TiO <sub>2</sub> et grillage des sulfates de métal	157	
4.2.3.5 Production de métal non ferreux	158	
4.2.3.6 Autres sources de gaz brut	159	
4.2.4 Traitement du produit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	161	
4,3 Émissions actuelles et niveaux de consommation	162	
4,4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD	171	
4.4.1 Processus d'absorption à simple contact/simple absorption	171	
4.4.2 Processus d'absorption à double contact/double absorption	173	
4.4.3 Ajout d'un 5 <sup>ème</sup> bain au processus à double contact	176	
4.4.4 Application d'un catalyseur à Cs activé	178	
4.4.5 Passage d'une simple absorption à une double absorption	181	
4.4.6 Remplacement des convertisseurs à voûte de briques	182	
4.4.7 Augmentation du rapport O <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub> du gaz d'admission	183	
4.4.8 Processus de catalyse humide	185	

4.4.9 Processus combiné de catalyse humide/sèche	187
4.4.10 Combinaison de la RCS et de la catalyse humide	188
4.4.11 Purification du gaz brut	189
4.4.12 Prévention de la perte d'activité du catalyseur	191
4.4.13 Maintien de l'efficacité d'échangeurs de chaleur	193
4.4.14 Surveillance des niveaux de SO <sub>2</sub>	194
4.4.15 Recyclage et exportation de l'énergie	195
4.4.16 Minimisation et abattement des émissions de SO <sub>3</sub>	200
4.4.17 Minimisation des émissions de NO <sub>x</sub>	202
4.4.18 Traitement des eaux usées	203
4.4.19 Épuration du gaz de fin avec du NH <sub>3</sub>	204
4.4.20 Épuration du gaz de fin avec du ZnO	205
4.4.21 Traitement du gaz de fin : processus sulfacide	206
4.4.22 Épuration du gaz de fin avec du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	207
4.4.23 Retrait du Hg depuis les gaz de processus	209
4.5 MTD pour l'acide sulfurique	211
<b>5 ACIDE PHOSPHORIQUE</b>	<b>213</b>
5,1. Information Générale	213
5,2 Processus et techniques appliquées	214
5.2.1 Aperçu	214
5.2.2 Processus humide	214
5.2.2.1 Matières premières	216
5.2.2.2 Meulage	220
5.2.2.3 Recristallisation	220
5.2.2.4 Évaporation	220
5.2.2.5 Phosphogypse coproduit	221
5.2.2.6 Acide fluosilicique coproduit	221
5.3 Émissions actuelles et niveaux de consommation	222
5,4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD	226
5.4.1 Processus dihydraté (DH)	226
5.4.2 Processus hémihydraté (HH)	228
5.4.3 Processus de recristallisation semi déshydraté, filtration à une étape	230
5.4.4 Processus de recristallisation semi déshydraté, filtration à double étape	232
5.4.5 Processus de recristallisation di-hémihydraté, filtration à double étape	234
5.4.6 Désintégration	236
5.4.7 Recyclage et abattement du fluorure	238
5.4.8 Recyclage et abattement de poussière du meulage de roche	240
5.4.9 Choix de la roche phosphatée (1)	241
5.4.10 Choix de la roche phosphatée (2)	243
5.4.11 Retrait du cadmium du H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> par extraction réactive	244
5.4.12 Utilisation de séparateurs à entraînement	246
5.4.13 Options d'élimination et de valorisation du phosphogypse	247
5.4.14 Amélioration du phosphogypse	249
5.4.15 Processus thermique	251
5.5. MTD pour l'acide phosphorique	255
<b>6 ACIDE FLUORHYDRIQUE</b>	<b>257</b>
6,1. Information Générale	257
6,2 Processus et techniques appliquées	258
6.2.1 Aperçu	258
6.2.2 Fluor-spath	258
6.2.3 Étape de réaction et options pour augmenter la capacité	259
6.2.4 Traitement du gaz de processus	261
6.2.5 Traitement du gaz de fin	262
6.2.6 Anhydrite sous-produite	262
6.2.7 Stockage et manipulation du produit	262
6,3 Émissions actuelles et niveaux de consommation	263
6.3.1 Niveaux de consommation	263

6.3.2 Niveaux d'émission dans l'air	264
6.3.3 Effluents liquides et déchets solides	266
6,4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD	267
6.4.1 Conception du transfert de chaleur	267
6.4.2 Recyclage de l'énergie à partir du chauffage du four	269
6.4.3 Valorisation de l'anhydrite	270
6.4.4 Valorisation de l'acide fluosilicique	271
6.4.5 Calcination du spath	272
6.4.6 Épuration des gaz de fin : fluorures	273
6.4.7 Épuration des gaz de fin : fluorures avec du SO <sub>2</sub> et du CO <sub>2</sub>	275
6.4.8 Abattement des émissions de poussière issues du séchage, du transfert et du stockage	277
6.4.9 Traitement des eaux usées	279
6.4.10 Processus de l'acide fluosilicique	280
6.5 MTD pour l'acide fluorhydrique	282
<b>7 NPK ET CN</b>	<b>283</b>
7,1. Information Générale	283
7,2 Processus et techniques appliquées	285
7.2.1 Aperçu	285
7.2.2 Digestion de roche phosphatée	286
7.2.2.1 voie du nitrophosphate	286
7.2.3 Neutralisation directe (réacteur de tuyau)	287
7.2.4 Pré-neutralisation	287
7.2.5 Granulation de fût avec ammoniation	287
7.2.6 Formation de particules et conditionnement	287
7.2.7 Conversion du Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O en AN et en chaux	288
7.2.8 Production de phosphates d'ammoniaque	288
7.2.9 Sources d'émission dans l'air et traitement des gaz d'échappement	288
7,3 Émissions actuelles et niveaux de consommation	290
7,4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD	297
7.4.1 Minimisation de la formation de NO <sub>x</sub>	297
7.4.2 Formation de particules (1) : sphérodiseur	298
7.4.3 Formation de particules (2) : granulation de fût	300
7.4.4 Formation de particules (3) : tour de mise en billes	302
7.4.5 Refroidisseur de produit à à plateaux	304
7.4.6 Recyclage de l'air chaud	307
7.4.7 Optimisation du recyclage par rapport à la granulation	309
7.4.8 Conversion du Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O en CN	310
7.4.9 Épuration multi étape du gaz d'échappement contenant du NO <sub>x</sub>	312
7.4.10 Traitement combiné des gaz d'échappement issus de la neutralisation/évaporation et de la granulation	
7.4.11 Recyclage des liqueurs d'épuration et de lavage	317
7.4.12 Traitement des eaux usées	319
7.5 MTD pour les engrais NPK	320
<b>8 URÉE ET UNA</b>	<b>323</b>
8,1. Information Générale	323
8.2 Processus et techniques appliquées	324
8.2.1 Urée	324
8.2.1.1 Formation de particules	326
8.2.2 UNA	326
8,3 Émissions actuelles et niveaux de consommation	327
8.4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD	337
8.4.1 Processus conventionnel de recyclage total	337
8.4.2 Processus de séparation du CO <sub>2</sub>	339
8.4.3 Processus de séparation du NH <sub>3</sub>	341
8.4.4 Processus de recyclage isobarique double (RID)	343
8.4.5 Lavage sûr du NH <sub>3</sub> issu des gaz inertes	345
8.4.6 Rediriger les fines vers la solution d'urée concentrée	346

8.4.7 Remodelage des usines conventionnelles avec la technologie de la séparation	347
8.4.8 Intégration de la chaleur dans des usines de séparation	350
8.4.9 Condensation combinée et réaction dans une cuve	352
8.4.10 Minimisation des émissions de NH <sub>3</sub> provenant de la granulation	354
8.4.11 Traitement du gaz d'échappement provenant de la mise en billes/granulation	355
8.4.12 Traitement de l'eau de processus	357
8.4.13 Surveillance des paramètres de performance clés	359
8.4.14 UNA séparation partielle du CO <sub>2</sub> recyclé	361
8.5 MTD pour l'Urée et l'UNA	362
<b>9 AN ET CAN</b>	<b>363</b>
9.1. Information Générale	363
9.2 Processus et techniques appliquées	365
9.2.1 Aperçu	365
9.2.2 Neutralisation	366
9.2.3 Évaporation	367
9.2.4 Purification de la vapeur de processus	367
9.2.5 Mise en billes et granulation	368
9.2.5.1 Mise en billes	368
9.2.5.2 Granulation	368
9.2.6 Refroidissement	369
9.2.7 Conditionnement	369
9.3 Émissions actuelles et niveaux de consommation	370
9.4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD	374
9.4.1 Optimisation de la section de neutralisation	374
9.4.2 Recyclage de la chaleur résiduelle pour le refroidissement de l'eau de processus	376
9.4.3 Considérations de l'énergie et exportation de vapeur	378
9.4.4 Purification de la vapeur et traitement/recyclage des condensats	380
9.4.5 Granulation autothermique	382
9.4.6 Traitement du gaz d'échappement	383
9.5 MTD pour le AN/CAN	385
<b>10 SUPERPHOSPHATES</b>	<b>387</b>
10.1. Information Générale	387
10.2 Processus et techniques appliquées	388
10.2.1 Aperçu	388
10.2.2 Matières premières	388
10.3 Émissions actuelles et niveaux de consommation	390
10.4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD	394
10.4.1 Éviter les émissions diffuses depuis la solidification	394
10.4.2 Recyclage et abattement de poussière du meulage de roche	395
10.4.3 Recyclage et abattement du fluorure	396
10.4.4 Recyclage et épuration des liquides de nouveau dans le processus	397
10.5 MTD pour les superphosphates	398
<b>11. REMARQUES DE CONCLUSION</b>	<b>399</b>
11.1 Qualité de l'échange d'information	399
11.2 Recommandations pour un travail futur	400
<b>12 RÉFÉRENCES</b>	<b>403</b>
<b>13 GLOSSAIRE</b>	<b>409</b>
<b>14 ANNEXES</b>	<b>417</b>
14.1 Calculs des coûts pour la mise à niveau des usines de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	417

## Liste des figures

Figure 1.1 : Exemple A pour des capacités de portefeuille et relatives d'un site d'engrais à base d'azote.	8
Figure 1.2 : Deux exemples de capacités de portefeuille et relatives de sites d'engrais à base de phosphate.	8
Figure 1.3 : Exemple B pour des capacités de portefeuille et relatives d'un site d'engrais à base d'azote.	8
Figure 1.4 : Aperçu des limites et des liens entre les industries LVIC-AAF	9
Figure 1.5 : Exemple d'un système de vapeur (ou réseau de vapeur) dans une usine d'engrais.	10
Figure 1.6 : Chauffage de l'eau d'alimentation de chaudière avec la vapeur de l'usine d'AN	13
Figure 1.7 : Recyclage du $\text{NO}_x$ des gaz d'échappement avec une cascade d'épurateurs	21
Figure 2.1 : production de $\text{NH}_3$ par reformage de vapeur conventionnel	39
Figure 2.2 : Exemple d'une section radiante de reformeur et d'un second reformeur	40
Figure 2.3 : production de $\text{NH}_3$ par oxydation partielle	44
Figure 3.1 : niveaux de production de $\text{HNO}_3$ dans certains pays européens en 1997 et 2003	95
Figure 3.2 : Aperçu de la production de $\text{HNO}_3$	98
Figure 3.3 : Corrélation empirique entre les niveaux d'émission empiriques de $\text{N}_2\text{O}$ et les concentrations de $\text{N}_2\text{O}$ dans les gaz de fin	102
Figure 3.4 : génération de $\text{N}_2\text{O}$ en lien avec le progrès de la campagne	111
Figure 3.5 : Relation indicative de l'efficacité du brûleur d'ammoniaque et de la température à 1 et 4 bar	113
Figure 3.6 : pressions d'absorption appliquées liées aux niveaux de $\text{NO}_x$ dans les gaz de fin	118
Figure 3.7 : Décomposition du $\text{N}_2\text{O}$ par extension de la chambre du réacteur	121
Figure 3.8 : Niveaux d'émission de $\text{N}_2\text{O}$ réalisé dans l'usine en exemple	122
Figure 3.9 : Décomposition catalytique du $\text{N}_2\text{O}$ dans le réacteur d'oxydation	123
Figure 3.10 : Abattement combiné de $\text{NO}_x$ et $\text{N}_2\text{O}$	127
Figure 3.11 : émission de $\text{N}_2\text{O}$ avant et après la mise en service du traitement combine du gaz de fin	128
Figure 3.12 : Efficacité de retrait du $\text{NO}_x$ des unités de RCS appliqués dans les usines de $\text{HNO}_3$ .	133
Figure 3.13 : Aperçu du traitement combiné du $\text{NO}_x$ et $\text{N}_2\text{O}$ avec les hydrocarbures	142
Figure 4.1 : Distribution de la taille des usines dans l'EU des 25	145
Figure 4.2 : Aperçu de la charge d'alimentation principale, des consommateurs et des cycles de l'économie du $\text{H}_2\text{SO}_4$	150
Figure 4.3 : Aperçu de la production de $\text{H}_2\text{SO}_4$	151
Figure 4.4 : Schéma d'un convertisseur en voûte de briques (à gauche) et d'un convertisseur à tube à noyau (à droite).	152
Figure 4.5 : Exemple d'un absorbeur final	153
Figure 4.6 : Exemple d'une usine d'acide sulfurique (vue supérieure)	154
Figure 4.7 : taux de conversion de 99,5 to 99,9 % et niveaux de $\text{SO}_2$ des gaz de fin par rapport à la teneur en $\text{SO}_2$ avant le bain 1	162
Figure 4.8 : taux de conversion de 98,7 to 99,5 % et niveaux de $\text{SO}_2$ des gaz de fin par rapport à la teneur en $\text{SO}_2$ avant le bain 1	163
Figure 4.9 : Corrélation entre les taux de conversion du $\text{SO}_2$ et les charges spécifiques en $\text{SO}_2$ dans les gaz de fin.	164
Figure 4.10 : Exemple d'un processus à simple contact/simple absorption	171
Figure 4.11 : Exemple pour un processus à 2+2 double contact/double absorption	173
Figure 4.12 : concentrations d'admission de $\text{SO}_2$ et taux de conversion de production basée sur le brûlage du soufre	174
Figure 4.13 : concentrations d'admission de $\text{SO}_2$ et taux de conversion de production basée sur le brûlage du soufre	174
Figure 4.14 : Exemple d'un processus de catalyse humide	185
Figure 5.1 : Aperçu de la production de $\text{H}_3\text{PO}_4$ (processus humide avec du $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	215
Figure 5.2 : Évaporateur à circulation force pour la concentration du $\text{H}_3\text{PO}_4$	220
Figure 5.3 : Aperçu du processus dihydraté	226
Figure 5.4 : Aperçu du processus dihydraté	228
Figure 5.5 : Aperçu du processus de recristallisation hémihydrate	230
Figure 5.6 : Aperçu du processus de recristallisation hémidi-hydrate avec filtration à double étape	232
Figure 5.7 : Processus de recristallisation di-hémihydraté avec filtration à double étape	234



Figure 5.8 : Aperçu du processus dihydraté	236
Figure 6.1 : Aperçu de la production de HF	259
Figure 6.2 : Augmenter la capacité de production pour un four donné et alimentation/recyclage d'énergie	260
Figure 6.3 : Option de traitement du gaz de processus	261
Figure 6.4 : Aperçu du processus de l'acide fluosilicique	280
Figure 7.1 : Aperçu de la production d'engrais de NPK à partir de la roche phosphatée ou SSP/TSP	285
Figure 7.2 : Aperçu du processus de l'acide fluosilicique	286
Figure 7.3 : Exemple d'un refroidisseur à banque de plaque	304
Figure 7.4 : Aperçu du recyclage d'air chaud	307
Figure 7.5 : Épuration multi étape du gaz d'échappement contenant du NO <sub>x</sub>	312
Figure 7.6 : Traitement combiné des gaz d'échappement issus de la production de NPK	314
Figure 8.1 : Aperçu de la production d'urée par les processus de recyclage totaux	325
Figure 8.2 : Aperçu de la production de la solution d'UNA	326
Figure 8.3 : Exemple pour l'intégration de la chaleur dans une usine de séparation à recyclage total	350
Figure 8.4 : Exemple de traitement d'eau de processus	357
Figure 9.1 : Aperçu de la production de AN et produits liés	365
Figure 10.1 : Aperçu de la production de superphosphates y compris un exemple de système d'abattement de gaz d'échappement	389

## Liste de tableaux

Tableau 1.1 : Aperçu des produits, matières premières et problèmes environnementaux majeurs	1
Tableau 1.2 : Exemples d'application non liée aux engrais de certains produits LVIC-AAF	2

Tableau 1.3: Considérations sur l'exportation d'énergie	3
Tableau 1.4 : Exemples pour les flux de volumes d'émissions	4
Tableau 1.5 : Aperçu d'exportateurs nets et de consommateurs nets d'énergie sur un site intégré	11
Tableau 1.6: Information détaillée sur chacune des techniques décrites dans cette section	12
Tableau 1.7: Exemple pour un équilibre en CO <sub>2</sub>	19
Tableau 2.1: Usines de production d'ammoniaque dans l'Union Européenne	36
Tableau 2.2: Processus appliqués et charges d'alimentation dans la production d'ammoniaque	37
Tableau 2.3: Différences de coûts et demandes énergétiques totales pour la production d'ammoniaque	37
Tableau 2.4 : Aperçu de certains processus d'extraction de CO <sub>2</sub>	42
Tableau 2.5 : Exemple de flux d'énergie dans une usine de production d'ammoniaque	49
Tableau 2.6 : Niveaux de consommation d'énergie rapportés pour la production d'ammoniaque	51
Tableau 2.7 : Niveaux d'émission de NO <sub>x</sub> rapportés pour la production d'ammoniaque	53
Tableau 2.8 : Autres niveaux de consommation d'énergie rapportés pour la production d'ammoniaque	54
Tableau 2.9 : Autres niveaux d'émission rapportés pour la production d'ammoniaque	57
Tableau 2.10 : Caractéristiques de processus avec reformage primaire réduit	60
Tableau 2.11 : Quelques mesures mises en œuvre pour remodeler une usine de 20 ans	64
Tableau 2.12 : Exemple de liste de vérification de l'énergie quotidienne pour une usine d'ammoniaque	68
Tableau 2.13 : Niveaux d'émissions associés aux MTD	92
Tableau 2.14 : Niveaux de consommation d'énergie associés aux MTD	93
Tableau 3.1 : Différents types d'usines pour la production de HNO <sub>3</sub>	96
Tableau 3.2 : Dépendance du NO sur la pression et la température	97
Tableau 3.3 : Propriétés du gaz de fin après l'étape d'absorption	99
Tableau 3.4 : Aperçu des exportations d'énergie à partir de la production de HNO <sub>3</sub>	99
Tableau 3.5 : Exemples de niveaux de consommation pour les usines à turbines à vapeur entraînées par du HNO <sub>3</sub> et du gaz de fin contenant <50 ppm NO <sub>x</sub>	101
Tableau 3.6 : Exemples de consommation d'énergie et de production de vapeur pour une usine M/F et F/M	101
Tableau 3.7 : Niveaux d'émission de N <sub>2</sub> O rapportés à partir de la production de HNO <sub>3</sub>	105
Tableau 3.8 : Niveaux d'émission de NO <sub>x</sub> rapportés à partir de la production de HNO <sub>3</sub>	109
Tableau 3.9 : Paramètres de l'oxydation de l'ammoniaque liés aux pressions appliquées	111
Tableau 3.10 : Paramètres des étapes d'absorption dans une usine M/F et une usine F/M	117
Tableau 3.11 : Étude théorique de l'optimisation de la conception de l'étape d'absorption à ZAK, Tarnow	120
Tableau 3.12 : Exemple d'usines appliquant la décomposition catalytique du N <sub>2</sub> O dans le réacteur d'oxydation	126
Tableau 3.13 : Aperçu des deux lignes d'acide nitrique de l'usine en exemple.	135
Tableau 3.14 : Niveaux d'émission de N <sub>2</sub> O associés à l'application des MTD pour la production de HNO <sub>3</sub>	140
Tableau 3.15 : Niveaux d'émission de NO <sub>x</sub> associés à l'application des MTD pour la production de HNO <sub>3</sub>	141
Tableau 4.1 : Niveaux de production de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour certains pays européens	145
Tableau 4.2 : Producteurs d'acide sulfurique organisés dans l'ESA	149
Tableau 4.3 : Distribution de la production de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 2005 selon la source du SO <sub>2</sub>	150
Tableau 4.4 : Certaines caractéristiques des processus métallurgiques et leurs effets sur la production de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	158
Tableau 4.5 : Sources principales de soufre et leurs caractéristiques	160
Tableau 4.6 : Aperçu de traitement potentiel du produit de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	161
Tableau 4.7 : taux de conversion de SO <sub>2</sub> réalisés et niveaux d'émission de SO <sub>2</sub> dans l'air pour la fabrication de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	168
Tableau 4.8 : niveaux d'émission de SO <sub>3</sub> dans l'air réalisés pour la fabrication de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	169
Tableau 4.9 : Exemple pour les eaux usées issues de la production de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avant traitement des eaux usées	170
Tableau 4.10 : déchets solides issus de la production de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	170
Tableau 4.11 : Estimation du coût pour la mise à niveau d'une usine à double contact avec un 5 <sup>ème</sup> bain de catalyseur	177
Tableau 4.12: Coûts de l'application du catalyseur à Cs activé dans le bain 4 d'une usine à double contact	179
Tableau 4.13: Estimation du coût pour la mise à niveau d'une usine à simple contact avec un catalyseur à Cs activé	180

Tableau 4.14: Estimation du coût pour l'augmentation du rapport $O_2/SO_2$	184
Tableau 4.15 : Exemples pour l'application de processus de catalyse humide	186
Tableau 4.16 : Aperçu de contaminants dans les gaz bruts	189
Tableau 4.17 : Équilibre énergétique pour un processus de double contact sur le brûlage du soufre	196
Tableau 4.18 : Considérations de l'énergie des usines à double contact avec un dispositif d'usine différent comparé à une usine à simple contact	197
Tableau 4.19 : Équilibre énergétique pour un processus de double contact sur le brûlage du soufre	198
Tableau 4.20 : Équilibre énergétique pour un processus de double contact basé sur le brûlage du soufre	199
Tableau 4.21 : Aperçu des techniques de recyclage/abattement du $SO_3/H_2SO_4$	200
Tableau 4.22 : Niveaux de $SO_2$ réalisés par épuration avec du $H_2O_2$	207
Tableau 4.23 : Aperçu du retrait du Hg des gaz de processus	209
Tableau 4.24 : Taux de conversion et niveaux d'émission de $SO_2$ associés aux MTD	211
Tableau 4.11 : niveaux d'émission du $SO_3/H_2SO_4$ associé aux MTD	212
Tableau 5.1 : Aperçu des usines d'acide phosphorique européennes	213
Tableau 5.2 : Origine et composition typique de différentes roches phosphatées (la teneur en $P_2O_5$ est en couleur) basée sur les analyses passées	217
Tableau 5.3: Trace d'éléments dans la roche phosphatée d'origine différente (le Cd est en couleur)	218
Tableau 5.4 : Radioactivité de roches phosphates différentes	219
Tableau 5.5 : Niveaux de consommation rapportés pour la production d'acide phosphorique	222
Tableau 5.6 : émissions rapportées dans l'air issues de la production d'acide phosphorique	223
Tableau 5.7 : Émissions rapportées dans l'eau issues de la production d'acide phosphorique	224
Tableau 5.8 : Niveaux d'émission rapportés pour l'élimination du phosphogypse dans l'eau issus de la production d'acide phosphorique	225
Tableau 5.9 : Distribution type de fluorure dans les processus DH et HH	238
Tableau 5.10 : Aperçu des applications du phosphogypse	247
Tableau 5.11 : Niveaux d'émission et de production co-générée pour la production de $H_3PO_4$ thermique	253
Tableau 5.12 : niveaux de consommation types pour la production de $H_3PO_4$ thermique	253
Tableau 6.1 : Usines de production de HF en Europe	257
Tableau 6.2 : Composants dans le spath acide	259
Tableau 6.3 : Options pour réaliser une capacité de production plus élevée pour un four donné.	260
Tableau 6.4 : Niveaux de consommation rapportés pour la production de HF	263
Tableau 6.5 : Niveaux d'émission de poussière rapportés pour la production de HF	264
Tableau 6.6 : Émissions de $SO_2$ et de fluorures rapportées	265
Tableau 6.7 : Niveaux d'émissions rapportés en effluents liquides provenant de la production de HF	266
Tableau 6.8 : Niveaux d'émissions rapportés pour les déchets solides provenant de la production de HF	266
Tableau 6.9 : Options pour l'amélioration du transfert d'énergie vers la réaction principale	267
Tableau 6.10 : Niveaux d'émissions réalisables pour différentes installations d'épurateurs	273
Tableau 6.11 : Niveaux d'émissions réalisables pour différentes installations d'épurateurs	275
Tableau 6.12 : Niveaux d'émissions de $SO_2$ et HF réalisés	276
Tableau 6.13 : Techniques d'abattement choisies et niveaux d'émission réalisables correspondants	277
Tableau 6.14 : Niveaux de consommation réalisables associés aux MTD pour la production de HF	282
Tableau 6.15: Niveaux d'émissions réalisables associés aux MTD pour la production de HF	282
Tableau 7.1 : Consommation des types d'engrais composés les plus fréquemment utilisés en Europe occidentale	283
Tableau 7.2 : Aperçu des usines les plus grandes de NPK dans l'UE des 25 avec une capacité supérieure à 150 000 tonnes par an depuis février 2006	284
Tableau 7.3 : Niveau de consommation énergétique pour la production d'engrais NPK	291
Tableau 7.4 : Niveau de consommation énergétique pour la production d'engrais NPK	292
Tableau 7.5 : Émissions dans l'air issues de la production d'engrais NPK	295
Tableau 7.6 : Émissions dans l'eau issues de la production d'engrais NPK	296
Tableau 7.7 : Propriétés du gaz brut quittant un sphérodiseur	298
Tableau 7.8 : Niveaux d'émission pour des tours de billes dans la production de NPK et de CN	302
Tableau 7.9 : Comparaison des besoins énergétiques pour différents systèmes de refroidissement de produit	

Tableau 7.10 : Conversion du CNTH en CN	310
Tableau 7.11 : Niveaux d'émissions moyennes réalisés et efficacité de l'épuration multi étape	313
Tableau 7.12 : Niveaux d'émissions moyennes réalisés et efficacité de l'épuration multi étape	315
Tableau 7.13 : Émissions réalisables à partir du recyclage des liqueurs d'épuration/lavage	317
Tableau 7.14 : Niveaux d'émission dans l'air associés à l'application des MTD	321
Tableau 8.1 : Usines de production d'urée dans l'Union Européenne en juillet 2006	323
Tableau 8.2 : Paramètres typiques de production d'urée	324
Tableau 8.3 : Niveaux rapportés de consommation de matière première pour la production d'urée	327
Tableau 8.4 : Niveaux rapportés de consommation d'eau de refroidissement pour la production d'urée	328
Tableau 8.5 : Niveaux rapportés de consommation de vapeur pour la production d'urée	329
Tableau 8.6 : Niveaux rapportés de consommation d'électricité pour la production d'urée	330
Tableau 8.7 : Niveaux rapportés de consommation d'énergie totale pour la production d'urée (somme des importations et exportations de vapeur et d'électricité)	331
Tableau 8.8 : Niveaux rapportés spécifiques d'eaux usées exprimés par tonne d'urée	332
Tableau 8.9 : Niveaux rapportés de concentration dans les condensats de processus traités	333
Tableau 8.10 : Niveaux rapportés d'émission dans l'air pour la production d'urée	335
Tableau 8.11 : Émissions diffuses dans l'atmosphère provenant des usines hollandaises	336
Tableau 8.12 : Consommation des utilités et matériaux bruts pour la production d'UNA	336
Tableau 8.13 : Exemple pour un processus conventionnel de recyclage total	337
Tableau 8.14 : Exemple pour un processus de séparation du CO <sub>2</sub> de recyclage total	339
Tableau 8.15 : Exemple pour un processus de séparation du NH <sub>3</sub> de recyclage total	341
Tableau 8.16 : Exemples de remodelage d'usines conventionnelles avec la technologie de la séparation	347
Tableau 8.17 : Études sur la consommation de vapeur et d'électricité pour un projet de remodelage	348
Tableau 8.18 : Aperçu du traitement des gaz d'échappement issus de la finition de l'urée	355
Tableau 8.19 : Exemple d'un lot de paramètres clé de performance pour la production d'urée	359
Tableau 8.20 : Niveaux MTD pour le traitement de l'eau de processus depuis la production d'urée	362
Tableau 9.1 : Usines de production de CAN dans l'Union Européenne en juillet 2006	363
Tableau 9.2 : Usines de production de AN/CAN dans l'Union Européenne en juillet 2006	364
Tableau 9.3 : Consommation d'énergie et d'eau de refroidissement pour la production de CAN/AN	370
Tableau 9.4 : Émissions dans l'air issues de la production d'engrais CAN	372
Tableau 9.5 : Niveaux d'émission d'eaux usées de la neutralisation à pression de l'AN chez AMI, Linz	373
Tableau 9.6 : Émission dans l'eau de DSM Geleen et Kemira Rozenburg pour la production d'engrais à base d'AN	373
Tableau 9.7 : Paramètres affectant la performance environnementale de la section de neutralisation	374
Tableau 9.8 : comparaison des consommations attendues pour les nouvelles usines	378
Tableau 9.9 : Exemple de processus de purification de la vapeur et de traitement du condensât	380
Tableau 9.10 : Aperçu du traitement des gaz d'échappement dans les usines en exemple	383
Tableau 10.1: Aperçu des superphosphates	387
Tableau 10.2 : Aperçu des usines européennes de superphosphate en juillet 2006	387
Tableau 10.3 : Niveaux de consommation pour la production de superphosphates	390
Tableau 10.4 : Comparaison de certains besoins pour la granulation directe et indirecte du TSP	391
Tableau 10.5 : Émissions dans l'air issues de la production de superphosphates	392
Tableau 10.6 : Exemple d'émissions dans l'eau issues de la production de superphosphates avec production en aval de NP/NPK	393
Tableau 10.7: Niveaux d'émission dans l'air associés à l'application des MTD	398
Tableau 11.1 : timing du travail sur le BREF LVIC-AAF	399
Tableau 11.2 : quelques recommandations pour la futur collecte de données	400
Tableau 14.1 : Calculs des coûts pour la mise à niveau des usines de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	418

## PORTÉE

Engrais (LVIC-AAF) cible les sections suivantes de l'Annexe 1 à la Directive IPPC :

4.2 (a) *ammoniaque, fluorure d'hydrogène*

4.2 (b) *acide fluorhydrique, acide phosphorique, acide nitrique, acide sulfurique, oléum*

4.3 *engrais à base de phosphore, d'azote ou de potassium (engrais simples ou composés).*

Bien que l'utilisation principale de l'ammoniaque, de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique est la production en aval d'engrais, l'étendue de ce document ne se limite pas à la production de produits de la famille des engrais.

Pour clarification, il est noté qu'en adressant les points mentionnés plus haut, la portée de ce document comprend :

- la production de gaz de synthèse pour la production d'ammoniaque
- la production d'acide sulfurique basé sur les gaz de SO<sub>2</sub> depuis les processus variés, par exemple les gaz de SO<sub>2</sub> de la production de métaux ferreux ou régénération d'acides usagés.

Cependant, vous pouvez trouver des informations spécifiques et approfondies sur la production de métaux non ferreux plus détaillées dans le BREF sur les Industries de Métaux Non Ferreux [61, European Commission, 2003].

La portée de ce document ne comprend pas ce qui suit :

- reconcentration ou purification d'acides sulfuriques usagés
- production de phosphates pour l'alimentation

## **1. APERÇU DE LA PRODUCTION DE LVIC-AAF**

### **1.1. Information Générale**

#### **1.1.1. Aperçu**

L'industrie des engrais est essentiellement concernée par l'apport en trois nutriments végétaux importants - l'azote, le phosphore et le potassium – prêts à l'emploi pour les usines. L'azote est exprimé sous forme élémentaire, N, mais le phosphore et la potasse peuvent être exprimés soit comme des oxydes (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O) soit comme des éléments (P, K). Le soufre est aussi fourni en de grandes quantités, partiellement par les sulfates présents dans des produits comme les superphosphates et les sulfates d'ammonium. Des nutriments secondaires peuvent être fournis en même temps comme un résultat du processus de production et ses matières premières. Des micronutriments (trace d'éléments) peuvent être incorporés dans les engrais les plus importants ou fournis comme produits de spécialité [27, UNEP, 1998]. Le Tableau 1.1 donne un aperçu de la production d'ammoniaque, d'acides et d'engrais, de matières premières et de problèmes environnementaux majeurs. La production de HF n'est pas typiquement associée à la

production d'engrais.

Matière première	Production de	Problèmes majeurs
alimentation en hydrocarbure, eau, air	<b>NH<sub>3</sub></b>	Consommation d'énergie Air : NO <sub>x</sub> Eaux usées
NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub>	<b>Urée, UNA</b>	Consommation d'énergie Air : NH <sub>3</sub> , poussière Eaux usées : NH <sub>3</sub> , urée
Air, NH <sub>3</sub>	<b>HNO<sub>3</sub></b>	Export d'énergie Air : N <sub>2</sub> O, NO <sub>x</sub>
SO <sub>2</sub> Air	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Export d'énergie Air : SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mist
Roche de phosphate, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Air : HF, H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> Phosphogypse Eaux usées
Fluor-spath, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>HF</b>	Air : HF, poussière Anhydrite Eaux usées
Roche de phosphate, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<b>TSP/SSP</b>	Air : HF, poussière Eaux usées
NH <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub>	<b>AN</b>	Air : NH <sub>3</sub> , poussière Eaux usées
AN, CaCO <sub>3</sub>	<b>CAN</b>	Air : NH <sub>3</sub> , poussière Eaux usées
Roche de phosphate, SSP/TSP NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> Autres variés	<b>NPK<sub>x</sub></b>	Air : NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , HF, HCl, poussière Eaux usées
CNTH, NH <sub>3</sub>	<b>CN</b>	Air : NO <sub>x</sub> , poussière
x les matières premières et émissions dépendent du NPK particulier produit		

**Tableau 1.1 : Aperçu des produits, matières premières et problèmes environnementaux majeurs**  
Ce tableau est basé sur les autres chapitres de ce document.

97% des engrais à l'azote sont dérivés de l'ammoniaque et 70% des engrais de phosphate sont dérivés d'acide phosphorique. Lors des 30 dernières années, une importante proportion de production supplémentaire était des engrais à base d'acide phosphorique. La potasse est utilisée en tant que telle. Par conséquent, ces trois matériaux, l'ammoniaque, l'acide phosphorique et la potasse, donnent une très belle image de la progression de l'industrie des engrais. L'énergie requise pour la production d'engrais azoté (voir aussi la Section 1.1.2.1) est plutôt équitablement distribuée autour de la planète, bien qu'il y ait une tendance vers une production dans des localités où du gaz naturel peu onéreux est disponible. Il y a aussi eu une tendance vers une production d'engrais azotés dans les pays en voie de développement à forte demande. L'emplacement de la production d'azote dans les pays en voie de développement reflète donc partiellement la relocalisation près des sources de gaz à moindre coût, comme dans le Proche Orient et les Caraïbes, mais aussi vers les principales régions consommatrices, telles que l'Asie du Sud et la Chine.

Dans le futur, ce seront dans ces régions où les nouvelles capacités seront réalisées. En 1974, les pays en voie de développement représentaient 27% de la capacité en ammoniac. En 1998, leurs parts avaient augmenté jusqu'à 51% (voir Section 2.1). Les parts de l'Europe de l'Ouest chutèrent de 13% en 1988 à 9% en 2002 [2, IFA, 2005].

L'acide phosphorique est obtenu par une réaction entre la roche phosphatée et un acide, essentiellement l'acide sulfurique (voir Section 5.2). Au cours des deux dernières décades, il y eu une tendance distincte vers le traitement de roche phosphatée dans les pays ayant des ressources naturelles substantielles dans cette matière, spécialement en Afrique du Nord et aux EU, mais aussi au Moyen Orient, Afrique du sud et de l'Ouest et en Chine. On s'attend à ce que cette tendance perdure. En Europe Occidentale, la capacité et la production en acide phosphorique ont chuté de 52% depuis 1988. Les principaux producteurs de roche phosphatée et d'engrais à base de phosphate sont les EU, l'ancienne URSS, la Chine, les pays du Maghreb, l'Égypte, le Sénégal, le Togo et l'Afrique du Sud, et le Moyen Orient. Plusieurs de ces pays sont des pays développés et l'industrie du phosphate contribue de manière importante dans leurs économies [2, IFA, 2005].

La potasse est produite dans les quelques pays où les minerais sont situés. La Russie et la Biélorussie représentent environ 33% de la capacité de production du monde, l'Amérique du Nord – surtout le Canada – 40%, l'Europe Occidentale 17% et l'Israël et la Jordanie 8%, ces quelques régions représentent donc un total de 98% des capacités mondiales [2, IFA, 2005].

À l'exception du HF, l'application principale de ces produits mentionnés dans le Tableau 1.1 est sous forme d'engrais ou dans l'industrie des engrais. Le Tableau 1.2 donne des exemples d'applications non liées aux engrais de quelques produits LVIC-AAF.

Produit	Application, non liée aux engrais
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Agent de nitration dans la préparation des explosives et intermédiaires organiques, agents chimiques dans la métallurgie
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Moyen de réaction de déshydratation acide dans des agents chimiques organiques et des processus pétrochimiques, production de pigments TiO <sub>2</sub> , acide chlorhydrique et acide hydrofluorique, décapage et détartrage de l'acier, pour le cuivre lixiviant, les minerais d'uranium, et de vanadium dans la purification du métal des minerais hydrométallurgiques et du platine
<b>HF</b>	voir Section 6.1
<b>AN</b>	Les billes de nitrates d'ammonium poreux sont toujours un composant important des explosifs
<b>Urée</b>	La production de mélamine, préparation de résines urée-formaldéhydes, alimentation pour le bétail et autres ruminants (surtout aux EU), pour les processus de dé-NO <sub>x</sub>

**Tableau 1.2 : Exemples d'application non liés aux engrais de certains produits LVIC-AAF [15, Ullmanns, 2001]**

## 1.1.2 Problèmes environnementaux

### 1.1.2.1 Consommation d'énergie et émission de gaz à effet de serre

Pour les émissions de N<sub>2</sub>O issues de la production d'acide nitrique, voir Section 3.1 et Tableau 3.7.

La consommation d'énergie est devenue un problème environnemental à cause de l'impact écologique de la production d'énergie et du transport, et à cause de l'émission de gaz à effet de serre issue du brûlage de carburant. La production d'engrais représente actuellement environ 2 – 3% de la consommation d'énergie mondiale totale. Pour l'Europe de l'Ouest, les chiffres correspondants sont d'environ 1%. Les engrais d'azote représentent une grande partie de cette consommation. La plupart de l'énergie pour la production d'engrais est requise par la fixation de nitrogène atmosphérique pour la **fabrication d'ammoniaque**. Une quantité considérable d'énergie est aussi requise pour la **conversion de l'ammoniaque en urée**. Pour la fabrication du nitrate d'ammonium, la conversion de l'ammoniaque en acide nitrique fournit un gain d'énergie net qui peut être utilisé, par exemple, pour produire de l'énergie électrique via une turbine à vapeur. La neutralisation de l'ammoniaque avec l'acide nitrique pour produire du nitrate d'ammonium rejette aussi de l'énergie. Dans le cas d'engrais phosphates, l'énergie est nécessaire pour l'extraction du minerai, pour la production de l'acide phosphorique, pour davantage de traitement en produits finis et pour le contrôle de la pollution [27, UNEP, 1998].

Bien que la production d'engrais consomme toujours des quantités d'énergie dans des processus exigeant des températures et des pressions élevées, l'industrie est devenue plus efficace énergétiquement grâce à une conception améliorée. Les fabriques d'ammoniaques construites en 1990 utilisaient environ 30 pourcent d'énergie en moins par tonne d'azote que celles construites dans les années 1970. L'utilisation de l'énergie dans une nouvelle usine, utilisant du gaz naturel dans un processus de reformage, y compris les matières premières, peut maintenant être inférieure à 30 GJ/tonne de NH<sub>3</sub>, comparé à 75 GJ/tonne pour les processus courants au début des années 60. Les processus d'oxydation partielle utilisent considérablement plus d'énergie que les processus de reformage. En 1995, la moyenne pour toutes des usines de l'industrie de l'engrais aux EU, était environ de 40 GJ/tonne [27, UNEP, 1998].

### 1.1.2.2 Exportation d'énergie

Parmi les industries de AAF, la production **d'acide sulfurique** et **d'acide nitrique** sont des candidats pour l'exportation d'énergie sous forme de vapeur à haute, moyenne ou basse pression ou sous forme d'eau chaude. Si toute l'énergie thermique est convertie en électricité via une turbine à vapeur, l'exportation de l'énergie nette sera réduite d'environ 65%.

Voir aussi les Sections 2.3.1.1, 3.2.6 et 4.4.15, Tableau 4.17, Tableau 4.18, Tableau 4.19 et Tableau 4.20.

Production de	Exportation sous forme de	Remarques
HNO <sub>3</sub>	Vapeur HP	Les usines optimisées pour une exportation maximum d'énergie tendent à avoir des températures basses dans les gaz de fin. 1. Ceci peut contenir un problème de sécurité, dû au risque de formation de AN dans la turbine de l'expandeur et le conduit, voir Section 3.4.10.2. Ceci peut interférer avec la sélection et l'applicabilité des systèmes de traitement des gaz de fin, voir Section 3.4.10 et 3.4.6.



H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vapeur HP Vapeur LP Eau chaude	Le potentiel pour l'exportation d'énergie dépend de la combinaison de la source de SO <sub>2</sub> , le niveau de SO <sub>2</sub> dans le gaz d'entrée et le processus de conversion appliqué. L'exportation d'énergie peut être augmentée de manière importante, si la chaleur brûlée du refroidissement à l'acide peut être recyclée et utilisée.
NH <sub>3</sub>	Vapeur HP	Les usines d'ammoniaque peuvent être conçues pour exporter de l'énergie et en même temps améliorer la consommation nette d'énergie.

**Tableau 1.3 : Considérations sur l'exportation d'énergie .**

**Ce tableau est basé sur les sections référencées.**

### 1.1.2.3 Flux de volume de gaz d'échappement élevés

Les principaux polluants émis dans l'air sont le NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HF et la poussière (se reporter à nouveau au Tableau 1.1). Cependant, l'évaluation des émissions de sources variées nécessite de prendre en compte le flux de volume d'émissions réel, qui peut différer de manière importante d'une source à l'autre. Pour donner une impression, le Tableau

1.4 présente quelques exemples de flux de volume d'émissions.

Source	Flux de volume	Unité
Mise en billes, productions diverses	90000 – 2000000 x	Nm3/heure
Autres sections de finition, productions diverses	92000 – 340000	
Gaz de fin des usines d’acide nitrique	20000 – 300000 x	
Gaz de fin des usines d’acide sulfurique	25000 – 125000 x	
Digestion de roche phosphatée	8000 – 25000	
Den, broyeur, et convoyeur à courroie compris (SSP/TSP)	25000	
Conduit de la section d’urée de synthèse	420	
x [154, TWG sur LVIC-AAF, 2006]		

**Tableau 1.4 : Exemples pour les flux de volumes d'émissions**

**Les exemples sont pris de ce document**

### 1.1.2.4 Sous produits en grand volume

Les sous-produits en grand volume suivants sont générés :

- **phosphogypse** de la production de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- **acide fluosilicique** d'épuration des gaz d'échappement contenant du HF ou SiF<sub>4</sub>, pertinent dans toutes les activités qui comprennent la digestion de roche phosphatée et la production de HF.
- **anhydrite** de la production de HF.

Par exemple, 4 – 5 tonnes de phosphogypse sont générées par tonne de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fabriqué lors de la production de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Par conséquent, si la capacité de production de l'Europe (2,25 Mtonnes par an d'après le

tableau 5.1) pour le processus humide était complètement utilisée, environ 9 – 11 Mtonnes par an de phosphogypse seraient générées.

Tous ces sous-produits en grand volume montrent un certain potentiel pour leur valorisation, mais les frais de transport, contamination avec des impuretés et la concurrence avec, par exemple, les ressources naturelles, limitent la mise fructueuse sur le marché. Par conséquent, des sur plus de volumes sont éliminés, par exemple par mise en décharge.

en ce qui concerne l'élimination et la valorisation du phosphogypse, voir Section 5.4.13.

En ce qui concerne le recyclage et la valorisation de l'acide fluosilicique, voir Sections 5.4.7, 6.4.4 et 10.4.3.

En ce qui concerne la valorisation d'anhydrite, voir Section 6.4.3.

### **1.1.2.5 Problèmes dus aux impuretés dans les matières premières**

Les matières premières ayant pouvant importer des composés non désirés dans l'usine de LVIC-AAF sont :

- roche phosphatée (voir Section 5.2.2.1.1)
- fluor-spath (voir Section 6.2.2)
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , par exemple qualité technique des industries non ferreuses, aussi connues sous le nom d'« acide fatal » (voir Sections 5.2.2.1.2 and 10.2.2).

Ces impuretés affectent la qualité des produits et des sous-produits, augmentent les concentrations en polluant dans les gaz bruts (par ex.  $\text{NO}_x$  et HF) ou peuvent causer des nuisances odorantes.

Il existe un problème, celui de la radioactivité dans différentes roches phosphates (voir aussi le Tableau 5.4 et le Tableau 5.8) et les aspects sanitaires et de sécurité qui découlent d'une telle radioactivité. La roche phosphatée est le produit de base pour la production de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , SSP, TSP et phosphate présent dans les engrais multi nutritifs. Elle a une radioactivité naturelle. Cependant, les niveaux de radioactivité mesures sont considérés comme étant plus faible que les niveaux de fond [154, TWG sur LVIC-AAF, 2006].

En ce qui concerne la sélection de la roche phosphatée, voir les Sections 5.4.9 et 5.4.10.

### **1.1.2.6 Problèmes de sécurité**

Il faut faire particulièrement attention aux problèmes de sécurité provenant de la production des engrais, qui pourrait conduire à des effets environnementaux indésirables.

Des situations dangereuses peuvent être la conséquence d'un stockage, d'un chargement et d'une utilisation inappropriés de certaines matières premières et en particulier des composés contenant de l'azote (tels que l'ammoniaque et l'acide nitrique). Pour plus d'information sur le stockage et le chargement, voir [5, European Commission, 2005].

## **Urée**

Les sources typiques d'émissions d'ammoniaque dans la phase de synthèse sont des courants d'air non

condensables depuis les sections de recyclage de l'ammoniaque et les séparateurs. Ces courants d'air de processus sont le résultat de gaz inertes présents dans le CO<sub>2</sub>, et de l'air de passivation ajouté pour empêcher la corrosion. Ces courants d'air de processus sont composés d'hydrogène (H<sub>2</sub>), d'oxygène (O<sub>2</sub>), d'azote (N<sub>2</sub>) et dans la plupart des cas d'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) et de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Des quantités spécifiques de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> peuvent conduire à la formation d'un mélange de gaz explosif. Le risque peut être réduit par la combustion catalytique de H<sub>2</sub> présente dans la charge de CO<sub>2</sub> pour des valeurs inférieures à 300 ppm ou par dilution des courants d'air avec le CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Voir la Section 8.4.5 pour le nettoyage sûr du NH<sub>3</sub> des gaz inertes.

### **Engrais NPK à base de AN ou AN**

*La décomposition autonome (SSD)* est le phénomène qu'un engrais contenant du nitrate commence localement à se décomposer et cette décomposition se propage dans toute la masse sans davantage de chaleur externe (cependant, dans la plupart des cas, elle commence avec une certaine source de chaleur externe). La SSD d'AN à pression atmosphérique nécessite une matrice stable, sur laquelle a lieu la réaction d'AN fondu, et un catalyseur. L'AN ne présente pas de SSD par lui-même. Un certain nombre de matériaux ont un effet catalytique fort sur la SSD d'AN ou de matériaux contenant de l'AN, y compris les acides, le chlorure, les matériaux organiques, les chromates, les dichromates, certains métaux (tels que le zinc, le cuivre et le plomb) et les sels de manganèse, cuivre et nickel. Certains engrais NPK à base d'AN remplissent aussi les deux pré-requis (matrice stable et catalyseur), rendant possible la SSD de ces engrais. Cependant, la SSD des NPK ne conduit pas à une explosion. Le SSD peut conduire au rejet de grandes quantités de gaz et de vapeurs toxiques (tels que du NO<sub>x</sub> jusqu'à 300 fois le volume de l'engrais solide). Ceci pourrait en théorie conduire à une explosion physique quand les gaz ne peuvent pas s'échapper d'un objet fermé.

Après solidification du nouvel engrais, le développement de chaleur est dans certains cas toujours assez élevé. Quelques jours après la solidification, une partie des engrais (par ex. le SSP et le TSP) est toujours en train de durcir. Certains des procédés ayant lieu lors du durcissement sont exothermiques (par ex. la neutralisation). En général, la température augmente de moins de 10°C [154, TWG sur LVIC-AAF, 2006].

Voir la Section 9.2.2 sur les problèmes de sécurité de la production de AN.

### **Dépôts de AN dans les usines de HNO<sub>3</sub>**

Pour des soucis de sécurité liés aux dépôts de AN dans les usines de HNO<sub>3</sub>, voir les Sections 3.4.1, 3.4.10, 3.4.11 et 3.5.

## 1.2 Sites de production intégrée

### 1.2.1 Aperçu

La figure 1.4 donne un aperçu des limites et des liens entre les industries LVIC-AAF. Par conséquent, ce n'est pas une surprise si une combinaison appropriée de productions (et pas seulement la production d'engrais) est souvent réalisée sur un site intégré.

Au-delà des forces motrices économiques, l'intégration offre divers avantages environnementaux :

- plus d'options pour recycler efficacement les flux de matériaux
- partage efficace de l'équipement, par ex. le vaporisateur de  $\text{NH}_3$
- génération et utilisation efficace des utilités
- intégration à chaleur accrue
- partage efficace des installations de traitement, par ex. la neutralisation ou le traitement biologiques des eaux usées
- stockage réduit d'encombrants et, par conséquent, moins d'émissions provenant du stockage
- chargement/déchargement réduit de matières premières, et par conséquent, moins d'émissions provenant du chargement/déchargement
- plus d'options pour le recyclage des condensats, des eaux de processus et d'épuration, qui, à terme, peuvent permettre l'utilisation de liquides d'épuration plus efficaces, par ex. acides plutôt que de l'eau
- moins de transport, réduisant les émissions dans l'air et le risque d'accident majeurs.

Cependant, ces avantages sont partiellement compensés par les considérations suivantes :

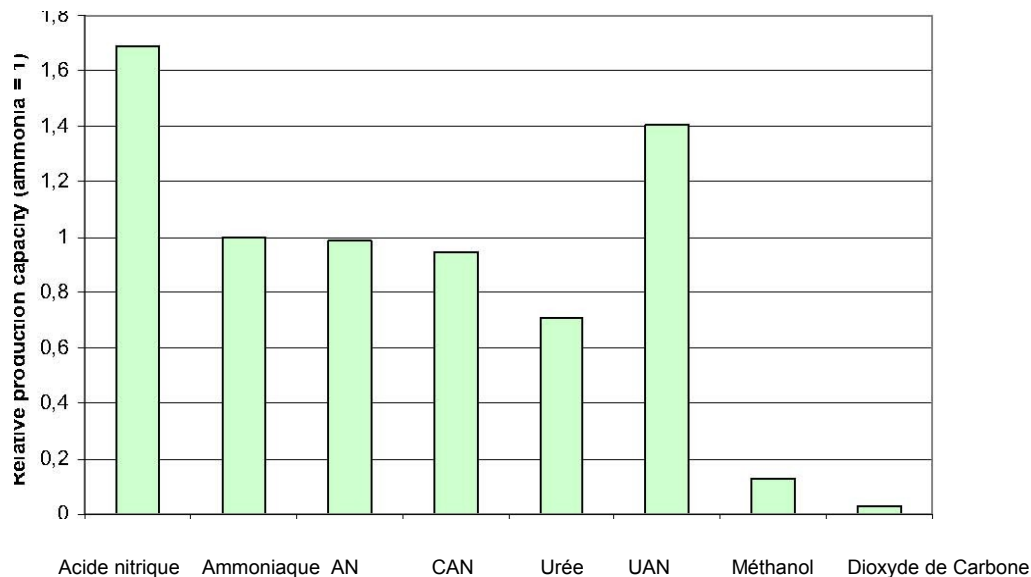
- l'intégration pourrait diminuer la flexibilité opérationnelle
- des problèmes dans une usine pourraient affecter d'autres usines
- des arrêts pour la maintenance pourraient causer des arrêts des processus subordonnés
- l'intégration augmente les besoins en gestion, en contrôle et en logistique.

### 1.2.2 Quelques exemples

Seulement des très grands sites de production de toute la gamme des engrais. Typiquement, un site intégré est concentré sur la production d'engrais à base d'azote (ou AN) ou des engrais phosphatés. Les Figure 1.1, Figure 1.2 et Figure 1.3 présentent des exemples typiques pour des portefeuilles et des capacités relatives de productions d'usines à base d'azote et à base de phosphate.

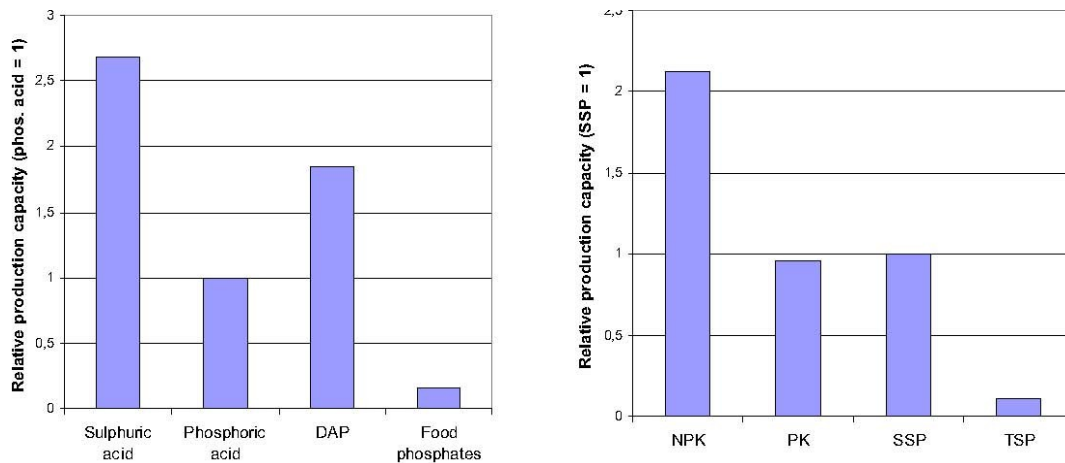
L'**urée** est produite uniquement lorsqu'elle est intégrée avec une usine d'**ammoniaque**. L'usine d'ammoniaque fournit l'apport nécessaire ( $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$ , même dans le rapport molaire requis) et pourrait aussi, si conçue pour l'exportation d'énergie, contribuer aux besoins en vapeur de l'usine d'urée. Pour plus de détails sur la production de l'urée, voir la Section 8.2. Pour avoir un exemple d'intégration de production de  **$\text{HNO}_3$  avec l'AN**, voir la Section 1.4.1. Un exemple avancé de la production intégrée est l'opération d'une usine « **ODDA** » pour la fabrication de NPK par la voie nitrophosphatée (voir Section 7.2.2.1). À cause des matériaux de base requis et de la génération de sous-produits, la voie nitrophosphatée est généralement réalisée quand elle est intégrée avec la production d'ammoniaque, de  $\text{HNO}_3$  et de CAN. L'ammoniaque liquide est aussi utilisée pour refroidir économiquement la section d'acide nitrophosphorique. Pour plus de détails sur la voie nitrophosphatée, voir la Section 7.2.

Une autre combinaison typique est la production de  **$\text{H}_2\text{SO}_4$  et de  $\text{H}_3\text{PO}_4$** . Le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  produit est utilisé comme une matière première pour le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et, de plus, l'énergie disponible de l'usine d'acide sulfurique est utilisée pour générer de l'électricité dans les turbines à vapeur et pour concentrer du  $\text{H}_3\text{PO}_4$  faible en des concentrations intermédiaires dans une section d'évaporation sous vide. La production de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut aussi être intégrée à la production de **métaux non ferreux (cuivre, plomb ou zinc)**, la production de  **$\text{TiO}_2$**  ou aux **industries de produits chimiques organiques** via le recyclage des acides usagés, par ex. provenant des nitrations et de la sulfonation.



**Capacité relative de production (ammoniaque = 1)**

**Figure 1.1: Exemple A pour des capacités de portefeuille et relatives d'un site d'engrais à base d'azote. L'usine en exemple produit aussi d'autres produits chimiques, tels que du formaldéhyde d'urée, solution aqueuse de formol et du sulfate d'aluminium.**



**Figure 1.2: Two examples for portfolio and relative capacities of phosphate-based fertiliser sites**

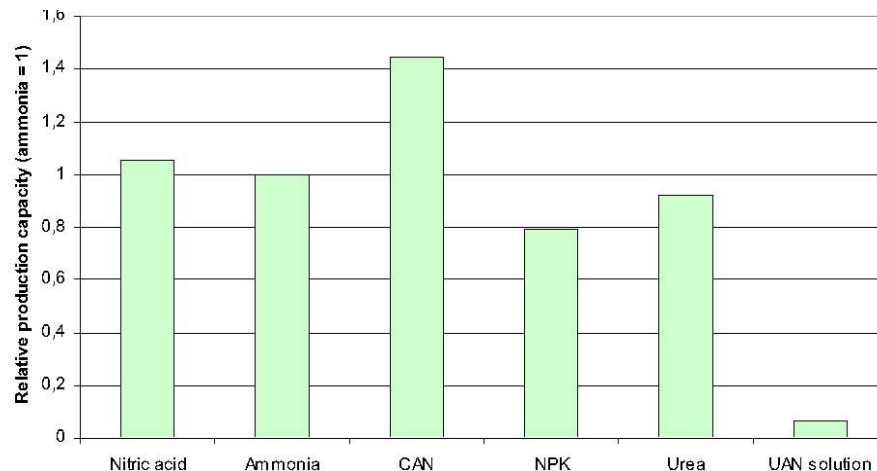
The example plant on the left also produces  $\text{AlF}_3$

**Figure 1.2 : Deux exemples de capacités de portefeuille et relatives de sites d'engrais à base de phosphate.**

L'usine en exemple sur la gauche produit aussi du  $\text{AlF}_3$

Capacité relative de production (acide phos. = 1)

Capacité relative de production (SSP = 1)



**Figure 1.3: Example B for portfolio and relative capacities of a nitrogen-based fertiliser site**

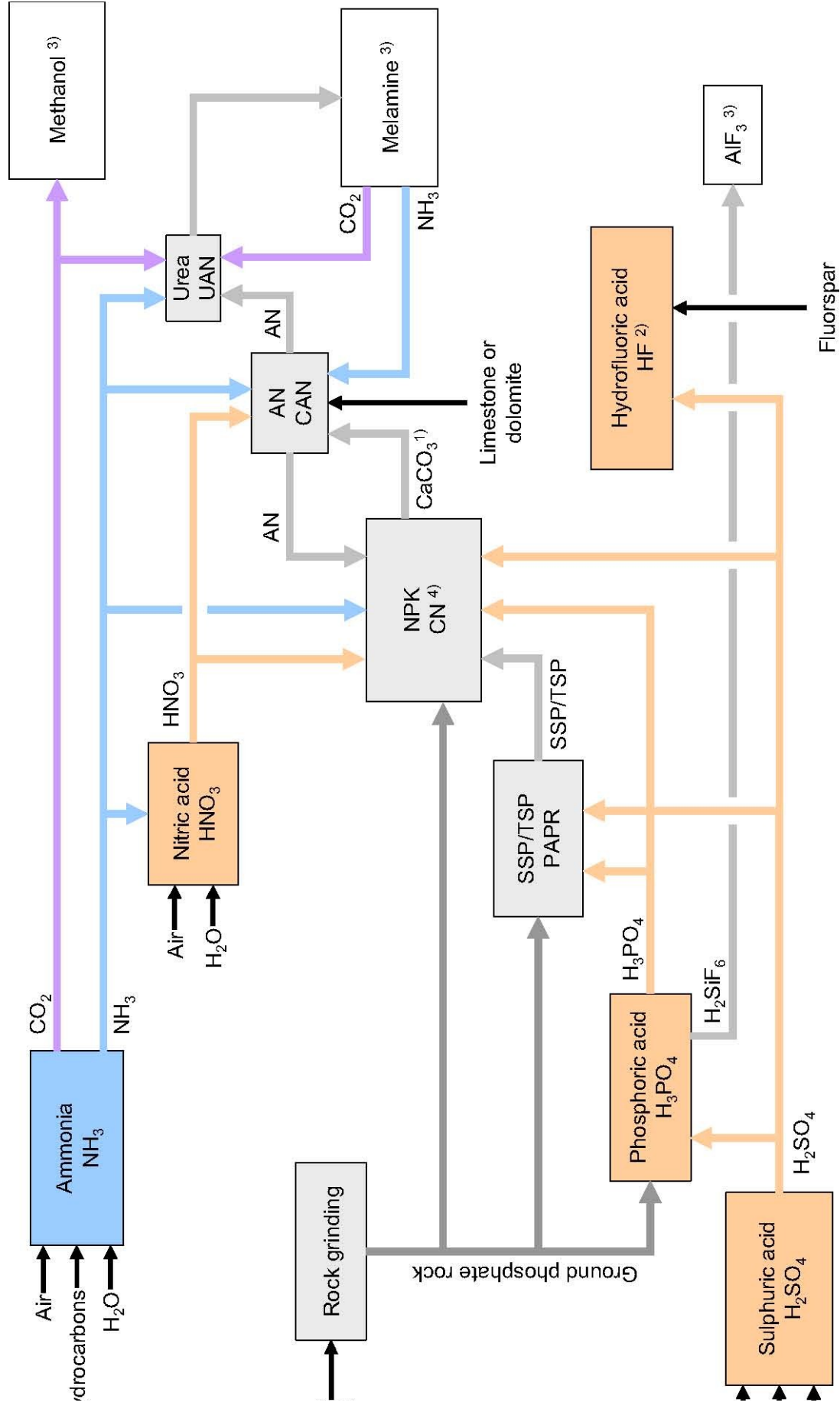
The example plant produces melamine and  $\text{CO}_2$  on the same site

**Figure 1.3 : Exemple B pour des capacités de portefeuille et relatives d'un site d'engrais à base d'azote.**

L'usine en exemple produit aussi de la mélamine et du  $\text{CO}_2$  sur le même site

Capacité relative de production (ammoniaque = 1)

Acide nitrique    Ammoniaque    CAN    NPK    Urée    Solution d'UAN



**Figure 1.4 : Aperçu des limites et des liens entre les industries LVIC-AAF**

La figure est basée sur [9, Austrian UBA, 2002, 107, Kongshaug, 1998].

Pour une explication des abréviations, voir la Section 13 « Glossaire ».

»uniquement avec la production de NPK en utilisant la voie nitrophosphatée

»pas typiquement produit sur les sites d'engrais

»pas décrit dans ce document

»le CN est du  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , et est produit alternativement par la neutralisation du  $\text{HNO}_3$  avec la chaux (pas décrit dans ce document)

### 1.2.3 Apport en vapeur et électricité

L'usine d'engrais azotés est un consommateur particulièrement important en énergie pour atteindre les exigences variées en chauffage et en énergie mécanique pour faire fonctionner différents équipements, tels que des compresseurs, des pompes et des ventilateurs. Souvent, les plus gros équipements sont entraînés par des turbines à vapeur et les plus petits par des moteurs électriques.

L'énergie électrique provient du réseau public ou générée sur site.

La vapeur est fournie par des installations de chaudière, des chaudières de cogénération ou est produite dans des chaudières de récupération de chaleur utilisant l'énergie de la production d'ammoniaque, de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique.

Pour plus d'information sur la génération de vapeur et l'énergie électrique, voir [10, European Commission, 2005].

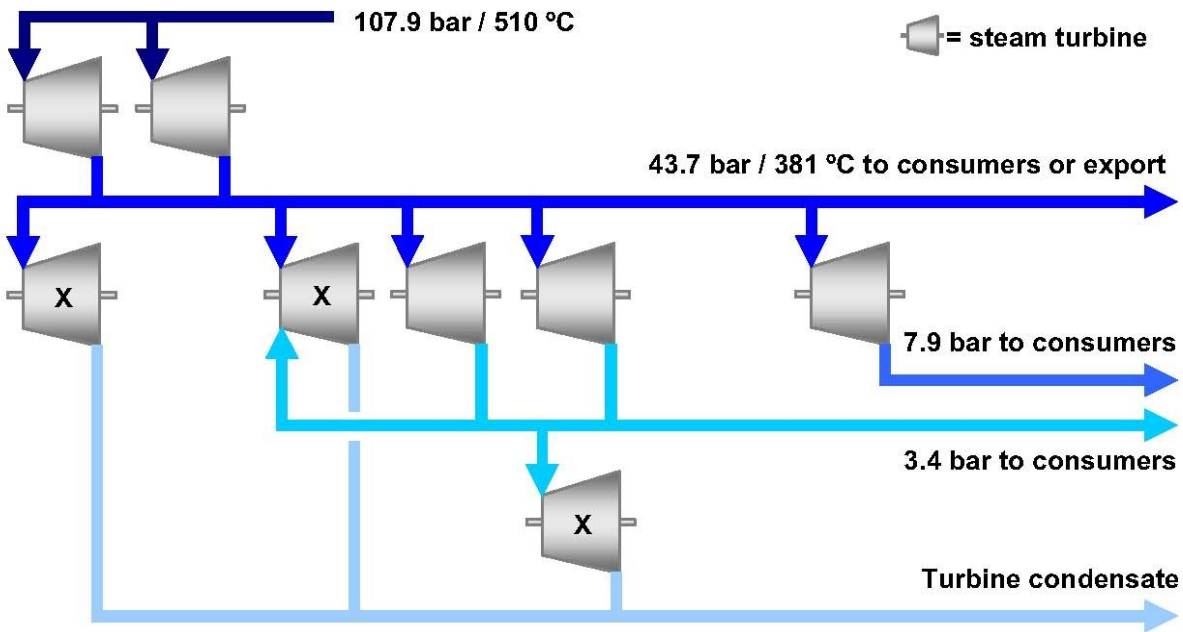
#### 1.2.3.1 Turbines à vapeur et réseau de vapeur

La Figure 1.5 présente un exemple d'un système de vapeur (ou réseau de vapeur) dans une usine d'engrais. La vapeur extraite des turbines est utilisée pour fournir de la vapeur de processus à des pressions requises. Des exemples importants d'équipement fonctionnant par turbine à vapeur sont :

- le compresseur de gaz de synthèse de l'usine d'ammoniaque
- les compresseurs de réfrigération
- le compresseur de  $\text{CO}_2$  de l'usine d'urée
- les compresseurs d'air du brûleur de soufre dans les usines d'acide sulfurique.

Les turbines à condensation (en Figure 1.5 indiquées par une croix) sont utilisées pour équilibrer la charge sur les différents collecteurs de vapeur. La réduction de pression sans générer d'électricité est généralement évitée, cependant, pour gérer les désadaptations en énergie/vapeur, les conditions de démarrage et les urgences, un système de réduction de pression et de désurchauffage (« vanne PRDS ») est installé.





**Figure 1.5: Example for a steam system (or steam grid) on a fertiliser plant**  
**In this example, 360 tonnes/hour steam are provided by the ammonia plant.**  
**The figure is based on [163, Haldor Topsoe, 2001]**

**Figure 1.5 : Exemple d'un système de vapeur (ou réseau de vapeur) dans une usine d'engrais.**  
**dans cet exemple, 360 tonnes/heure de vapeur sont fournies par l'usine d'ammoniaque.**

**La figure est basée sur [163, Haldor Topsoe, 2001]**

**= turbine à air**

**43,7 bar / 381 °C vers les consommateurs ou exporté**

**7,9 bar vers les consommateurs**

**3,4 bar vers les consommateurs**

**Condensât de turbine**

### 1.2.3.2 Exportateurs et consommateurs sur un site de production intégré

Le Tableau 1.5 présente un aperçu des exportateurs et consommateurs nets d'énergie dans un site de production intégrée.

Exportateurs	Potentiel à l'exportation, selon la conception	Potentiel pour le fonctionnement autothermique	Consommateurs
--------------	--	--	---------------

$\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{HNO}_3$	$\text{NH}_3$ Neutralisation/Évaporation d'AN	Digestion de roche phosphatée (pour $\text{H}_3\text{PO}_4$ , SSP/TSP, NPK) Granulation d'AN	$\text{NH}_3$ Urée évaporation de $\text{H}_3\text{PO}_4$ évaporation d'AN HF meulage de roche Sections de finition (granulation, mise en billes, séchage, refroidissement)
---	--	---	---

**Tableau 1.5 : Aperçu d'exportateurs nets et de consommateurs nets d'énergie sur un site intégré**

### **1.3 Aperçu des niveaux d'émissions et de consommations**

Pour les émissions provenant de production spécifique, veuillez aller en Section X.3 de ce document.

## 1.4 Techniques communes à prendre en compte dans la détermination des MTD

Cette section expose les techniques considérées généralement comme ayant le potentiel pour réaliser un niveau élevé de protection environnementale dans les industries dans le cadre de la portée du document. Les systèmes de management, les techniques de processus intégré et les mesures de fin de conduit sont compris, mais une certaine quantité de chevauchement existe entre ces trois lors de la recherche du résultat optimum.

Les procédures de prévention, contrôle, minimisation et recyclage sont considérées ainsi que la réutilisation des matériaux et de l'énergie.

Des techniques peuvent être présentées séparément ou comme combinaisons pour atteindre les objectifs d'IPPC. L'annexe IV de la Directive énumère un certain nombre de considérations générales à prendre en considération alors que le déterminant des MTD et des techniques dans ce chapitre adressera une ou plusieurs de ces considérations. Autant que possible une structure standard est employée pour décrire chaque technique, pour permettre la comparaison des techniques et une évaluation objective contre la définition de la MTD donnée dans la directive.

Le contenu de cette section n'est pas une liste exhaustive des techniques et d'autres peuvent exister ou être développées et qui peuvent être tout aussi valables dans le cadre des MTD.

Généralement, une structure standard est utilisée pour cerner chaque technique, tel que présenté dans le Tableau 1.6 :

Type d'information considéré	Type d'informations incluses
Description	Description technique de la technique
Avantages environnementaux réalisés	Principaux impacts environnementaux à soulever par la technique (processus ou abattement), y compris les valeurs d'émission réalisées et les performances d'efficacité. Avantages environnementaux de la technique comparés à d'autres
Effets cross média	Tout effet secondaire et inconvénient provoqué par l'exécution de la technique. Détails sur les problèmes écologiques de la technique comparée à d'autres
Données opérationnelles	données de performance sur les émissions/déchets et consommation (matières premières, eau et énergie). Tout autre information utile sur la manière d'opérer, de maintenir et contrôler la technique, y compris les aspects de sécurité, les contraintes d'efficacité opérationnelle de la technique, la qualité de rendement, etc.
Applicabilité	considération des facteurs impliqués pour l'application et le rattrapage de la technique (par ex. disponibilité de place, spécifique au processus)
Données économiques	Les informations sur les coûts (investissement et opération) et toute épargne possible (par ex. consommation de matière première réduite, frais liés aux déchets ) et aussi par rapport à la capacité de la technique

Force motrice pour l'exécution	Raisons pour l'exécution de la technique (par ex. autre législation, amélioration de la qualité de production)
Références à des ouvrages et usines exemples	Ouvrage pour plus d'informations détaillées sur la technique Référence à une usine où l'on recense l'utilisation de la technique.

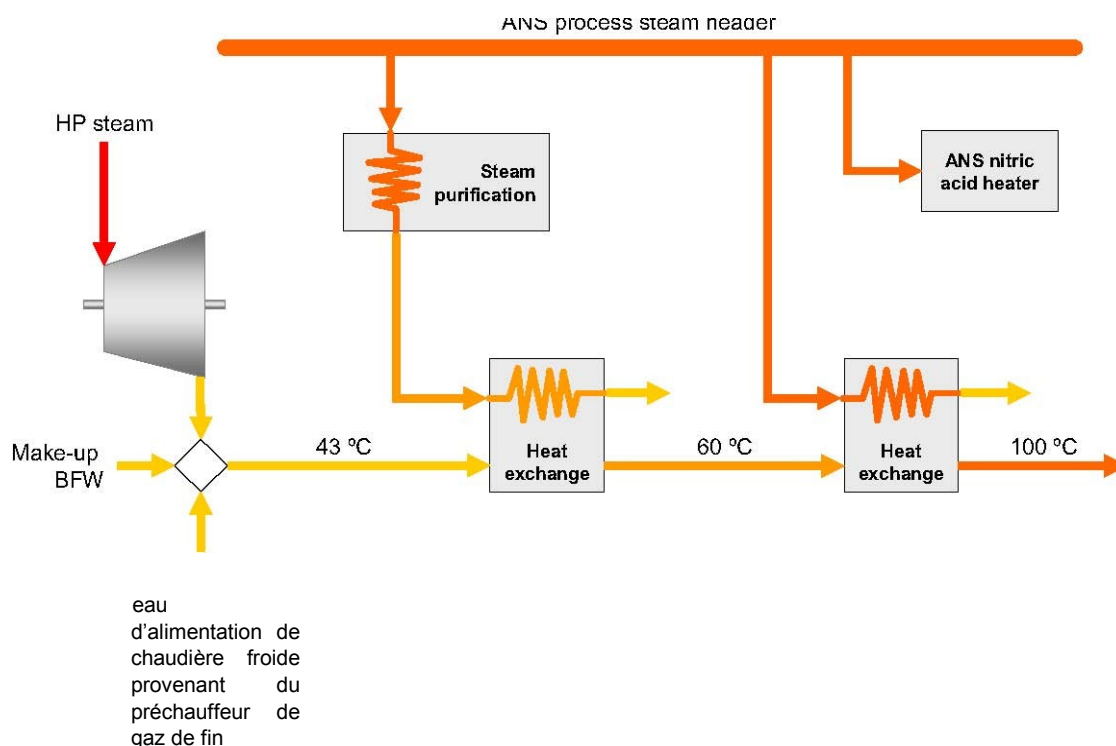
**Tableau 1.6 : Information détaillée sur chacune des techniques décrites dans cette section**

### 1.4.1 Augmentation de l'intégration de processus (1)

#### Description

Dans l'usine exemple, l'intégration de l'usine d'acide nitrique et d'AN a augmenté (pour un aperçu de la production d'acide nitrique, voir la Section 3.2 ; pour un aperçu de la production d'AN, voir la Section 9.2). Les mesures suivantes ont été réalisées :

- le  $\text{NH}_3$  gazeux (surchauffé) est une matière première commune, les deux usines peuvent partager un vaporisateur de  $\text{NH}_3$  fonctionnant avec de la vapeur de processus provenant d'une usine d'AN.
- la vapeur LP disponible dans une usine d'AN peut être utilisée pour chauffer l'eau d'alimentation de chaudière de 43°C à environ 100°C via deux échangeurs de chaleur (voir figure 1.6)
- L'eau d'alimentation de chaudière chaude peut alors être utilisée pour préchauffer le gaz de fin de l'usine d'acide nitrique.
- le condensât de processus provenant de l'usine d'AN est recyclé vers la colonne d'absorption de l'usine d'acide nitrique.



**Figure 1.6 : Chauffage de l'eau d'alimentation de chaudière avec la vapeur de l'usine d'AN**  
[140, Peudpièce, 2006]

#### Avantages environnementaux réalisés

- efficacité énergétique accrue
- émissions réduites dans l'eau
- économies dans l'eau déminéralisée.

#### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable. Spécialement applicable où les processus sont interdépendants de toute façon. Cependant, les options pour l'amélioration dépendront du cas particulier.

Dans un site intégré, il faut considérer que les changements dans une usine peuvent affecter des paramètres d'autres usines. Ceci s'applique aussi aux changements des forces motrices environnementales [154, TWG sur LVIC-AAF, 2006].

#### **Données économiques**

Avantages en coût via :

- efficacité énergétique accrue
- moins de consommation d'eau déminéralisée
- investissement plus faible en utilisant un vaporisateur d'ammoniaque commun

Dans l'exemple, des économies en coûts de fonctionnement de plus de EUR 1 000 000/an sont réalisés.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coûts et émissions réduites dans l'eau.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[140, Peudpièce, 2006], Grande Paroisse, Rouen

### **1.4.2 Augmentation de l'intégration de processus (2)**

#### **Description**

Dans le site d'engrais en exemple, les gaz d'arrêt des décomposeurs primaires et secondaires de l'usine d'urée contiennent du  $\text{NH}_3$  et du  $\text{CO}_2$ . *Dans la configuration précédente :*

- après retrait du  $\text{CO}_2$  de la solution de MEA, le  $\text{NH}_3$  était recyclé vers le processus. Pour le recyclage, les vapeurs de  $\text{NH}_3$  sont refroidies et comprimées à 18,6 bar en utilisant des condensateurs

refroidis à l'eau et deux compresseurs à mouvement alternatif

- en même temps, dans l'usine de NPK, le  $\text{NH}_3$  à 0 °C est prélevé du stockage et vaporisé à 5,9 bar en utilisant la vapeur LP et utilisée pour la neutralisation du  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

***Dans la nouvelle configuration***, le  $\text{NH}_3$  est comprimé à 5,9 bar seulement dans la section de l'urée et ensuite exporté depuis la section de l'urée vers celle du NPK.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- consommation réduite de l'énergie électrique pour la compression
- économies de LP

#### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable. Cependant, les options pour l'amélioration dépendront du cas particulier.

Dans un site intégré, il faut considérer que les changements dans une usine peuvent affecter des paramètres d'autres usines. Ceci s'applique aussi aux changements des forces motrices environnementales [154, TWG sur LVIC-AAF, 2006].

#### **Données économiques**

Avantages en coût. Délai de remboursement : 2 mois.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

### **1.4.3 Gestion du surplus de vapeur**

#### **Description**

De la vapeur à différentes pressions est utilisée et générée dans un site de production intégrée pour les besoins de chauffage et pour le fonctionnement de divers équipements mécaniques. Selon le site de

production spécifique, un surplus de vapeur pourrait être généré. Ceci est géré selon les priorités suivantes :

1. généralement, évite la réduction de pression sans utiliser d'énergie
2. essaie et ajuste tout le système de vapeur afin de minimiser la génération du surplus de vapeur en minimisant l'ensemble de la consommation
3. utilisation du surplus de vapeur sur site et hors site
4. comme dernière option, utilisation de la vapeur pour la génération uniquement d'énergie électrique, si les facteurs locaux empêchent l'utilisation du surplus d'énergie thermique sur site et hors site.

Pour un exemple d'utilisation de vapeur LP pour le refroidissement, voir la Section 9.4.2 « Recyclage de la chaleur résiduelle pour le refroidissement de l'eau de processus ».

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- consommation d'énergie réduite.

#### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable.

#### **Données économiques**

Aucune information fournie, mais des avantages de coûts peuvent être supposés.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Consommation d'énergie réduite et avantages en coûts.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[154, TWG sur LVIC-AAF, 2006]

### **1.4.4 Remplacement des anciennes vannes PRDS**

#### **Description**

La réduction de pression de la vapeur sans générer d'électricité est généralement évitée, cependant, pour gérer les désadaptations en énergie/vapeur, les conditions de démarrage et les urgences, un système de réduction de pression et de désurchauffage (« vanne PRDS ») est installé.

Les anciennes vannes PRDS nécessitent d'être entretenues avec un débit minimum de 150 kg/heure, de sorte que la vanne s'ouvre immédiatement dès que nécessaire. Ce débit a causé l'érosion de l'intérieur de la vanne conduisant à un débit de vapeur encore plus élevé, et a résulté pour finir à un soutirage continu de la vapeur.

Le nouveau système PRDS avec des vannes à traînée nécessite uniquement un débit de 20 kg/heure pour assurer une ouverture rapide et l'érosion est réduite de manière drastique.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- consommation d'énergie réduite.

#### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable.

#### **Données économiques**

Avantages en coût. Délai de remboursement : 8 mois.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

### **1.4.5 Optimisation/entretien de pompes à vide**

#### **Description**

Diverses pompes à vide sont utilisées dans un site de production d'engrais. Le choix de la bonne taille et



l'entretien sont essentiels pour permettre un fonctionnement efficace.

Dans l'exemple, deux pompes à vide d'une capacité de 500 m<sup>3</sup>/heure et 0,3 bar à vide étaient en utilisation, une d'elles avec une vanne d'étranglement. La capacité a diminué à cause de l'usure inégale et on a découvert que les joints de ligne de vide fuyaient. Après l'entretien, le vide est produit avec seulement une pompe.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- consommation d'énergie réduite
- dans le simple exemple, une économie de 15 kW a été atteinte.

#### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable.

#### **Données économiques**

Avantages de coûts supposés.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

### **1.4.6 Bilans massiques**

#### **Description**

Les bilans massiques sont des outils importants pour la compréhension d'un site de production complexe et le développement des priorités pour les stratégies d'amélioration. Les bilans massiques pour les éléments suivants sont pris en compte :

- nutriment : azote (par ex. matières premières, produits, émissions de NH<sub>3</sub>, liqueurs d'épuration)
- nutriment : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (par ex. matières premières, produits, émissions de poussière, phosphogypse)

- vapeur (y compris les pressions et les températures)
- eau (par ex. eau d'alimentation de chaudière, eau de refroidissement, condensats, liqueurs d'épuration)
- CO<sub>2</sub> (pour un exemple, voir le Tableau 1.7)
- apport de matière première (par ex. l'utilisation de la chaux provenant de la conversion de CNTH pour la production de CAN).

	Apport x	Production x		
		Pour réutilisation	Rejet	
Usine d'ammoniaque 1			203.9	provenant du chauffage
		348.8		
Usine d'ammoniaque 2			72.9	provenant du chauffage
			75.8	provenant de la désorption de CO <sub>2</sub>
		97.2		
usine de CO <sub>2</sub>	57.1			
usine d' ODDA	63.1		5.7	
usine d'urée	279.1			
usine de mélamine		66.9	25.1	
Total rejeté			383.4	
niveaux x dans 1 000 tonnes de CO <sub>2</sub> par an				

**Tableau 1.7 : Exemple pour un équilibre en CO<sub>2</sub>**  
**Ce tableau est basé sur la figure 4 du [9, Austrian UBA, 2002]**

Un exemple d'équilibre en eau pour la production d'engrais NPK est présenté dans [9, Austrian UBA, 2002].

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- permet le développement de stratégies améliorées.

#### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

### **Données économiques**

Des coûts supplémentaires pour la surveillance et l'établissement/maintien des données fixées. Avantages en coûts des améliorations mis en œuvre.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

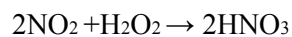
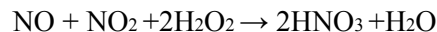
### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[9, Austrian UBA, 2002]

## **1.4.7 Recyclage du NO<sub>x</sub> des gaz d'échappement**

### **Description**

Dans l'usine en exemple (production d'explosifs), le NO<sub>x</sub> est recyclé des gaz d'échappement de la réaction, des réservoirs d'alimentation, de centrifugeuse et tampons par épuration (voir Figure 1.7). Les trois premières tours d'absorption fonctionnent avec de l'eau, la dernière avec du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est utilisé pour oxyder le NO :



Ceci améliore l'efficacité d'absorption de manière drastique et le NO<sub>x</sub> émis comprend >98 % NO<sub>2</sub>.

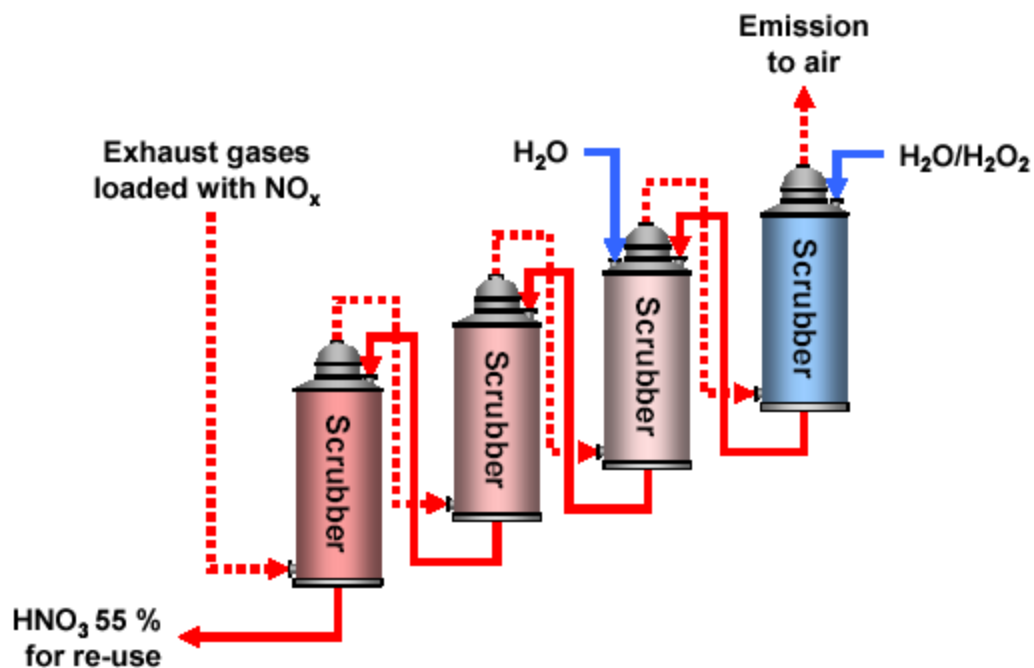


Figure 1.7 : Recyclage du NO<sub>x</sub> des gaz d'échappement avec une cascade d'épurateurs

émissions dans l'air  
gaz d'échappement chargés en NO<sub>x</sub>  
HNO<sub>3</sub> à 55% pour réutilisation  
épurateur

#### Avantages environnementaux réalisés

- Recyclage efficace du NO<sub>x</sub> des gaz d'échappement
- des niveaux d'émission de 113 – 220 mg/Nm<sup>3</sup> ont été réalisés.

#### Effets cross média

Consommation d'énergie et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### Données opérationnelles

Données opérationnelles de l'exemple :

- débit de volume vers la cascade d'épurateurs : 7 700 m<sup>3</sup>/heure
- moyen d'épuration dans le dernier épurateur : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 15 %.

#### Applicabilité

Spécialement applicable dans les cas où même les systèmes d'épuration sophistiqués ne réalisent pas des niveaux d'émissions comparables. Cependant, les seules informations fournies sur l'application de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour le recyclage du NO<sub>x</sub> dans les industries LVIC-AAF concernent la fabrication d'acide nitrique, voir la Section 3.4.10.

## **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie. Des coûts supplémentaires en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, des avantages issus du recyclage des composés N.

## **Force motrice pour l'exécution**

Voir « Avantages environnementaux réalisés »

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[15, Ullmanns, 2001, 153, European Commission, 2006]. Deux exemples d'usines (production d'explosifs) appliquent cette technique pour le recyclage du NO<sub>x</sub> de divers gaz d'échappement.

## **1.4.8 Techniques décrites ailleurs dans ce document**

### **Description**

Une certain nombre de techniques pris en compte pour la détermination de MTD de produit spécifique ont un potentiel pour une applicabilité plus large dans les industries LVIC-AAF :

- Section 2.4.6 « Audits énergétiques »
- Section 2.4.7 « contrôle avancé de processus »
- Section 2.4.10 « RNCS au niveau du reformeur primaire »
- Section 2.4.12 « Préchauffage de l'air de combustion »
- Section 2.4.23 « Brûleurs de NO<sub>x</sub> faible »
- Section 3.4.9 « Réduction catalytique sélective de NO<sub>x</sub> (RCS) »
- Section 4.4.13 « Maintien de l'efficacité d'échangeurs de chaleur »
- Section 8.4.13 « Surveillance des paramètres de performance clés ».

### **Avantages environnementaux réalisés**

Voir les sections référencées.

### **Effets cross média**

Voir les sections référencées.

## **Données opérationnelles**

Voir les sections référencées.

## **Applicabilité**

Voir les sections référencées.

## **Données économiques**

Voir les sections référencées.

## **Force motrice pour l'exécution**

Voir les sections référencées.

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

Voir les sections référencées.

## **1.4.9 Outils de gestion environnementaux**

### **Description**

La meilleure performance environnementale est généralement réalisée par l'installation de la meilleure technologie et son fonctionnement de la manière la plus efficace et la plus rentable. Ceci est reconnu par la définition des « techniques » par la Directive IPPC comme « tant la technologie utilisée que la manière selon laquelle l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et déclassée ».

Pour les installations IPPC un Système de Gestion de l'Environnement (EMS) est un outil que les opérateurs peuvent utiliser pour soumettre ces problèmes de conception, constructions, entretien, exploitation et déclassement d'une manière systématique et démontrable. Un EMS comprend la structure organisationnelle, les responsabilités, pratiques, procédures ; processus et ressources pour le développement, la mise en œuvre, l'entretien, la révision et la contrôle de la politique environnementale. Les outils de gestion de l'environnement sont des plus efficaces et rentables où ils sont une partie inhérente de l'ensemble de la gestion et de l'exploitation d'une installation.

Dans l'Union Européenne, de nombreuses organisations ont décidé volontairement de mettre en œuvre des systèmes de gestion de l'environnement basé sur l'EN ISO 14001:1996 ou l'UE Eco-gestion et le schéma d'audit EMAS. L'EMAS comprend les exigences du système de gestion de l'EN ISO 14001, mais met davantage l'accent sur la conformité légale, la performance environnementale et l'implication de l'employé; il requiert aussi une vérification externe du système de gestion et la validation d'une déclaration publique environnementale (dans l'EN ISO 14001 l'auto-déclaration est une option à la vérification externe). Il y aussi de nombreuses organisations qui ont décidé de mettre en place des EMS non normalisés.

Alors que les deux systèmes, normalisés (EN ISO 14001:1996 et SMEA) et non normalisés

(« personnalisé ») prennent en principe l'organisation comme une entité, ce document adopte une approche plus étroite, dû au fait que l'entité réglementée sous la directive IPPC est l'installation (tel que défini dans l'Article 2).

Un système de gestion de l'environnement (EMS) pour une installation IPPC peut contenir les composants suivants :

- (a) définition de la politique d'environnement
- (b) planification et établissement d'objectifs et de cibles
- (c) mise en œuvre et opération de procédures
- (d) vérification et action corrective
- (e) révision du management
- (f) préparation d'une déclaration environnementale régulière
- (g) validation par un organisme de certification ou un vérificateur externe de l'EMS
- (h) prise en compte de la conception pour un déclassement de l'usine en fin de vie
- (i) développement de technologies plus propres
- (j) benchmarking.

Ces caractéristiques sont expliquées de manière plus détaillée dans ce qui suit. Pour des informations détaillées sur les composants de (a) à (g), qui sont tous inclus dans l'EMAS, le lecteur est renvoyé aux ouvrages de référence indiqués ci-dessous.

#### (a) Définition de la politique d'environnement

La direction est responsable de la définition de la politique environnementale pour une installation et s'assurer qu'elle :

- est appropriée à la nature, à l'échelle et aux impacts des activités
- inclut un engagement en matière de prévention de la pollution et de contrôle
- inclut un engagement de se conformer à la législation en vigueur applicable à l'environnement et aux réglementations, et à d'autres exigences auxquelles l'organisation souscrit
- fournit les grandes lignes pour établir et réviser des objectifs et des cibles en matière d'environnement
- est documentée et communiquée à tous les employés
- est disponible pour le public et toutes les parties intéressées.

#### (b) Planification, c'est-à-dire :

- des procédures pour identifier les aspects environnementaux de l'installation, pour déterminer ces activités qui ont ou peuvent avoir des impacts importants sur l'environnement, et pour garder ces informations à jour
- des procédures pour identifier et avoir accès aux exigences légales et autres auxquelles l'organisation souscrit et qui sont applicables aux aspects environnementaux de ses activités
- établir et revoir les objectifs et les cibles environnementales documentées, en prenant en compte les exigences légales et autres et les points de vue des parties intéressées
- établir et mettre à jour régulièrement un programme de gestion de l'environnement, y compris la désignation de la responsabilité pour atteindre les objectifs et les cibles au niveau de chaque fonction et niveau concernés ainsi que les moyens et délais selon lesquels ils doivent être atteints.

#### (c) mise en œuvre et opération de procédures

Il est important d'avoir des systèmes en place pour assurer que les procédures sont connues, comprises et

respectées, donc une gestion efficace de l'environnement comprend :

(i) Structure et responsabilité

- définir, documenter et communiquer les rôles, responsabilités et autorité, qui comprend la nomination d'un représentant spécifique de gestion
- fournir les ressources essentielles pour la mise en œuvre et le contrôle du système de gestion de l'environnement, y compris les ressources humaines et les compétences spécialisées, les ressources technologiques et financières.

(ii) Formation, connaissance et compétence

- identifier les besoins en formation pour s'assurer que tout le personnel dont le travail peut affecter grandement les impacts environnementaux de l'activité a reçu la formation appropriée

(iii) Communication

- établissant les procédures pour la communication interne entre les différents niveaux et fonctions de l'installation, ainsi que des procédures qui encouragent un dialogue avec les parties externes intéressées et des procédures pour recevoir, documenter et, là où c'est raisonnable, répondre à une communication pertinente des parties externes intéressées.

(iv) Implication de l'employé

- impliquant les employés dans le processus ayant pour but la réalisation d'un niveau élevé de performance environnementale en appliquant des formes de participation appropriées telle que le système de livre de suggestion ou des groupes de travail basé sur le projet ou des comités environnementaux.

(v) Documentation

- 0- établissant et gardant les informations à jour, sur papier et sous format électronique, pour décrire les éléments essentiels du système de gestion et leur interaction, et pour fournir une direction pour la documentation concernée.

1

(vi) Contrôle efficace des processus

- contrôle adéquat des processus sous tous les modes d'opération, c'est-à-dire la préparation, le démarrage, fonctionnement de routine, arrêt et conditions anormales
- identification des indicateurs de performance clé et méthodes pour la mesure et le contrôle de ces paramètres (par ex. débit, pression, température, composition et quantité)
- documentant et analysant les conditions anormales pour identifier les causes originelles et ensuite les prenant en compte pour assurer que les événements ne se reproduisent pas (ceci peut être facilité par une culture « no blame » où l'identification des causes est plus importante que l'attribution du blâme aux individus).

(vii) Programme d'entretien

- établissant un programme structuré pour l'entretien basé sur les descriptions techniques de l'équipement, les normes etc. ainsi que toute panne de l'équipement et les conséquences
- soutien du programme d'entretien par des systèmes d'enregistrement approprié et diagnostic test
- attribution claire de la responsabilité pour la planification et l'exécution de l'entretien.



(viii) Prêt en cas d'urgence et réponse

- établir et garder à jour des procédures pour identifier la probabilité des accidents et les situations d'urgences et les réponses à y apporter; et empêcher et réduire les impacts environnementaux qui peuvent leur être associés.

(d) vérification et action corrective, c'est-à-dire :

(i) Surveillance et mesure

- établir et garder à jour des procédures documentées pour surveiller et mesurer, régulièrement, les caractéristiques clé des opérations et activités qui peuvent avoir un impact important sur l'environnement, y compris l'enregistrement des informations pour tracer la performance, les contrôles pertinents opérationnels et le respect des objectifs et des cibles environnementaux de l'installation (*voir aussi le document de référence sur le Contrôle des Émissions*)
- établir et garder à jour une procédure documentée pour évaluer périodiquement la conformité avec la législation et les règlements environnementaux pertinents.

(ii) Action corrective et préventive

- établissant et gardant à jour les procédures pour définir la responsabilité et autorité pour conduire et examiner tout non-respect des conditions permises, autres exigences légales ainsi que les objectifs et cibles, prenant des actions pour minimiser tous les impacts causés et initiant et réalisant des actions correctives et préventives qui sont appropriées à l'ampleur du problème et proportionnées à l'impact environnemental rencontré.

(iii) Enregistrements

- établir et garder à jour des procédures pour l'identification, l'entretien et la disposition d'enregistrements environnementaux lisibles, identifiables et traçables, y compris les enregistrements de formation, et les résultats des audits et révisions.

(iv) Audit

- établissement et entretien d'un/des programme(s) et des procédures pour les audits de systèmes de gestion environnementaux périodique qui incluent des discussions avec le personnel, l'inspection des conditions de fonctionnement et de l'équipement et révision des enregistrements et de la documentation et qui résulte en des rapports écrits, à effectuer de manière juste et objective par les employés (audits internes) ou des parties externes (audits externes), couvrant l'étendue de l'audit, la fréquence et les méthodologies, ainsi que les responsabilités et besoins des audits et la publication des résultats, afin de déterminer si le système de gestion environnemental se conforme ou pas aux arrangements planifiés et s'il a été correctement mis en œuvre en conservé
- réalisation complète de l'audit ou cycle d'audit, telle que nécessaire, à intervalles n'excédants pas trois ans, selon la nature, la taille et la complexité des activités, l'importance des impacts environnementaux associés, l'importance et l'urgence des problèmes détectés par des audits précédentes et l'historiques des problèmes environnementaux
  - les activités plus complexes avec un impact environnemental plus important sont auditées plus fréquemment
- ayant des mécanismes appropriés en place pour assurer que les enregistrements des audits sont suivis

(v) Évaluation périodique de la conformité légale

- revoir la conformité à la législation environnementale applicable et les conditions du/des permis environnemental détenu par
- la documentation de l'installation de l'évaluation

(e) révision du management, c'est-à-dire :

- revoir, par la direction, à intervalles qu'elle détermine, le système de gestion de l'environnement, pour s'assurer qu'il est toujours convenable, adéquat et efficace.
- s'assurer que les informations nécessaires sont collectées pour permettre au management de réaliser cette évaluation
- documentation de cette révision

(f) préparation d'une déclaration environnementale régulière :

- préparer une déclaration environnementale qui fait particulièrement attention aux résultats réalisés par l'installation par rapport à ces objectifs et cibles. Ceci est régulièrement effectué – depuis une fois par an à moins fréquemment selon l'importance des émissions, la génération de déchets etc. Ceci considère les besoins d'informations par les parties intéressées et est disponible pour le public (par ex. sous forme de publications électroniques, bibliothèques, etc.).

Lors de la production d'une déclaration, l'opérateur peut utiliser des indicateurs pertinents de performance environnementale existants, s'assurant que les indicateurs choisis :

- i. donnent une évaluation exacte de la performance de l'installation
- ii. sont compréhensibles et sans ambiguïté
- iii. permettent une comparaison d'une année sur l'autre pour évaluer le développement de la performance environnementale de l'installation
- iv. permettent la comparaison de secteurs, nationaux ou régionaux tel que nécessaire
- v. permettent la comparaison des exigences réglementaires telles que nécessaire.

(g) Validation par un organisme de certification ou un vérificateur externe de l'EMS

0- avoir le système de gestion, la procédure de l'audit et la déclaration environnementale examiné et validé par un organisme de certification accrédité ou un vérificateur EMS externe peut, si réalisé correctement, accroître la crédibilité du système.

1

(h) prise en compte de la conception pour un déclassement de l'usine en fin de vie

- prendre en compte l'impact environnemental de l'éventuel déclassement de l'unité lors de l'étape de conception d'une nouvelle usine, car la prévoyance rend le déclassement plus facile, plus propre et moins cher.
- le déclassement pose des risques environnementaux pour la contamination du sol (et eaux souterraines) et génère de grandes quantités de déchets solides. Des techniques préventives sont spécifiques aux processus mais les considérations générales peuvent inclure:
  - i. éviter les structures en sous-sol
  - ii. incorporer les caractéristiques de démontage
  - iii. choisir des finitions de surface qui sont faciles à décontaminer
  - iv. utiliser une configuration d'équipement qui minimise la prise au piège de produits chimiques et facilite le drainage ou le lavage
  - v. concevoir des unités flexibles, indépendantes qui permettent une fermeture phasée

vi utilisation de matériaux biodégradables et recyclables là où c'est possible.

(i) développement de technologies plus propres

0- la protection de l'environnement devrait être une caractéristique inhérente à toutes les activités de conception de processus effectuées par un opérateur, puisque les techniques incorporées le plus tôt possible dans les étapes de conception sont plus efficaces et moins chères. Considérer le développement de technologies plus propres peut par exemple se produire via les activités ou études de la R&D. Comme une alternative aux activités internes, les dispositions peuvent être prises pour se tenir informé - et le cas échéant - commissionner du travail par d'autres opérateurs ou instituts de recherche actifs dans le domaine concerné.

(j) Benchmarking, c-à-d. :

- effectuer des comparaisons systématiques et régulières avec les benchmarks du secteur, au niveau national ou régional, ainsi que pour l'efficacité énergétique et les activités de conservation de l'énergie, le choix des matériaux d'admission, les émissions dans l'air et les évacuations dans l'eau (en utilisant par exemple le Registre Européen des Émissions de Polluants, EPER), la consommation d'eau et la génération de déchets.

***EMS standardisés et non standardisés***

Un EMS peut prendre la forme d'un système standardisé ou non standardisé. La mise en oeuvre et l'adhésion à un système standardisé internationalement accepté tel que le EN ISO 14001:1996 peut donner une plus grande crédibilité à l'EMS, spécialement quand il est sujet à une vérification externe correctement réalisée. L'EMAS fournit une crédibilité supplémentaire due à l'interaction avec le public via la déclaration environnementale et le mécanisme pour assurer la conformité avec la législation environnementale applicable. Cependant, les systèmes non standardisés peuvent en principe être tout aussi efficace s'ils sont correctement conçus et mis en oeuvre.

**Avantages environnementaux réalisés**

La mise en oeuvre d'une adhésion à un EMS met l'accent sur l'attention de l'opérateur sur la performance environnementale de l'installation. En particulier, l'entretien et le respect de procédures d'opération claires pour les situations normales et anormales et les lignes associées de responsabilité devraient assurer que les conditions du permis de l'installation et autres cibles et objectifs environnementaux sont respectés à tout moment.

Les systèmes de gestions de l'environnement assurent typiquement l'amélioration continue de la performance environnementale de l'installation. Plus le point de départ est mauvais, plus des améliorations importantes sur le court terme peuvent être escomptées. Si l'installation a déjà une bonne performance environnementale d'ensemble, le système aidera l'opérateur à garder ce haut niveau de performance.

**Effets cross média**

Les techniques de gestion de l'environnement sont conçues pour faire savoir l'impact

environnemental d'ensemble, qui se conforme à l'approche intégrée de la Directive IPPC.

### **Données opérationnelles**

Pas d'information spécifique rapportée.

### **Applicabilité**

Les composants décrits plus haut peuvent typiquement être appliqués aux installations IPPC. L'étendue (par ex. le niveau de détail) et la nature du EMS (par ex. standardisé ou non) sera généralement lié à la nature, la taille et la complexité de l'installation, et la gamme des impacts environnementaux qu'elle peut avoir.

### **Données économiques**

Il est difficile de déterminer correctement les coûts et les avantages économiques de l'introduction et l'entretien d'un bon EMS. Un certain nombre d'études sont présentées ci-dessous. Cependant, ce ne sont que des exemples et leurs résultats ne sont pas complètement cohérents. Ils peuvent ne pas être représentatifs pour tous les secteurs dans l'UE et devraient donc être traités avec précaution.

Une étude suédoise réalisée en 1999 a examiné chacune des 360 compagnies certifiées ISO et enregistrées EMAS en Suède. Avec un taux de réponse de 50%, elle en a conclu, parmi d'autres choses, que :

- les dépenses pour l'introduction et l'opération de l'EMS sont élevées mais pas déraisonnablement, épargne dans ce cas les très petites compagnies On s'attend à ce que les dépenses augmentent dans le futur.
- on observe un degré plus élevé de coordination et d'intégration du EMS avec les autres systèmes de gestion comme une possible manière de diminuer les coûts
- la moitié des objectifs et des cibles environnementaux sont amortis en un an par des économies de coûts et/ou des gains plus élevés
- les plus grandes économies étaient réalisées via une diminution des dépenses en énergie, en traitement des déchets, et en matériaux bruts
- la plupart des compagnies pensent que leur position sur le marché a été renforcée par l'EMS. un tiers des compagnies rapporte une augmentation de revenus grâce à l'EMS.

Dans quelques Pays Membres, des frais réduits de supervision sont facturés si l'installation a une certification.

Un nombre d'études montre qu'il y a une relation inversée entre la taille des compagnies et le coût de la mise en œuvre d'un EMS. Une relation inverse similaire existe pour la période d'amortissement du capital investit. Les deux éléments impliquent une relation coût-bénéfice moins favorable pour la mise en place d'un EMS dans des PME par rapport à de grandes compagnies. Selon une étude suisse, le coût moyen pour la construction et l'opération en ISO 14001 peut varier :

- pour une compagnie de 1 à 49 employés: CHF 64000 (EUR 44000) pour la fabrication d'un EMS et CHF 16000 (EUR 11000) par an pour son utilisation
- pour un site industriel de plus de 250 employés: CHF 367000 (EUR 252000) pour la

fabrication d'un EMS et CHF 155000 (EUR 106000) par an pour son utilisation

Ces chiffres moyens ne représentent pas forcément le coût réel pour un site industriel donné car ce coût dépend aussi fortement du nombre d'éléments importants (polluants, consommation d'énergie...) et sur la complexité des problèmes à être étudiés.

Une récente étude allemande (Schaltegger, Stefan et Wagner, Marcus, Umweltmanagement in deutschen Unternehmen -der aktuelle Stand der Praxis, février 2002, p. 106) montre les coûts suivants pour l'EMAS pour différentes branches. On peut noter que ces chiffres sont bien plus faibles que ceux de l'étude suisse cités plus haut. Ceci confirme la difficulté qu'il y a à déterminer les coûts d'un EMS.

Coût de fabrication (EUR):

minimum 18750  
maximum - 75000  
moyenne - 50000

Coût de validation (EUR):

minimum 5000  
maximum - 12500  
moyenne - 6000

Une étude menée par l'Institut Allemands des Entrepreneurs (Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, *Umweltmanagementbefragung -Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn.) donne des informations sur les économies moyennes réalisées par l'EMAS par an et le délai d'amortissement moyen. Par exemple, pour les coûts de mise en place de EUR 80000 ils trouvent des économies moyennes de EUR 50000 par an, correspondant à un délai d'amortissement d'environ un an et demi. Des coûts externes liés à la vérification du système peuvent être estimés à partir des conseils publiés par le Forum International d'Accréditation (<http://www.iaf.nu>).

### **Force motrice pour l'exécution**

Les systèmes de gestion de l'environnement peuvent fournir des avantages, par exemple :

- aperçu amélioré des aspects environnementaux de la compagnie
- base améliorée pour la prise de décision
- motivation accrue du personnel
- occasions supplémentaires pour l'amélioration de la réduction des coûts opérationnels et de la qualité du produit
- performance environnementale accrue
- meilleure image de la compagnie
- coûts réduits de responsabilité, d'assurance et de non conformité
- meilleure attraction pour les employés, les clients et les investisseurs
- plus grande confiance des régulateurs, qui pourrait conduire à réduire les erreurs d'inattention réglementaires
- meilleure relation avec les groupes environnementaux.

### **Exemple d'usines**

Les caractéristiques décrites ci-dessus de (a) à (e) sont des éléments de l'EN ISO 14001:1996 et du Système de Management Environnemental et d'Audit (SMEA) de la Communauté Européenne, alors que les caractéristiques (f) et (g) sont spécifiques au SMEA. Ces deux systèmes standardisés sont appliqués

dans un certain nombre d'installations IPPC. Par exemple, 357 organisations dans l'industrie chimique et de produits chimiques de l'UE (NACE code 24) étaient enregistrées SMEA en juillet 2002, la plupart d'entre elles exploitent des installations IPPC.

Au Royaume Uni, l'Agence de l'Environnement d'Angleterre et du Pays de Galle a mené une étude parmi les installations réglementées par l'IPC (le précurseur de l'IPPC) en 2001. Elle montrait que 32% des répondants étaient certifiés ISO 14001 (correspondent à 21% de toutes les installations IPC) et que 7% étaient enregistrés SMEA. Tous les travaux de ciment au Royaume Uni (environ 20) sont certifiés ISO 14001 et la majorité sont enregistrés SMEA. En Irlande, où l'établissement d'un EMS (pas nécessairement d'une nature standardisée) est nécessaire pour les licences IPC, on estime que 100 sur environ 500 installations licenciées ont établi un EMS selon l'ISO 14001, et les 400 autres installations ont opté pour un EMS non standardisé.

### **Ouvrage de référence**

(Réglementation (CE) No 761/2001 du parlement européen et du conseil permettant la participation volontaire par les organisations dans un système de management environnemental et d'audit de la Communauté (SMEA), OJ L 114, 24/4/2001, [http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm))

EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html> ; <http://www.tc207.org>

## 1.5 MTD communes

Pour la compréhension de cette section et de son contenu, on renvoie l'attention du lecteur à la préface de ce document et en particulier à la cinquième section de la préface. « Comment comprendre et utiliser ce document ». Les techniques et les niveaux d'émission et/ou de consommation, ou gamme de niveaux, présentés dans ce chapitre ont été évalués via un processus itératif impliquant les étapes suivantes :

- identification des problèmes environnementaux clé pour ce secteur
- examen des techniques les plus pertinentes pour soulever ces problèmes clé
- identification des meilleurs niveaux de performance environnementale sur la base des données disponibles dans l'Union Européenne et dans le monde entier.
- examen des conditions sous lesquelles les niveaux de performance étaient réalisés; tels que les coûts, les effets cross média et les principales forces motrices impliquées dans la mise en œuvre des techniques.
- sélection des meilleures techniques disponibles (MTD) et des niveaux d'émissions et/ou de consommation associés pour ce secteur en général, le tout en conformité avec l'article 2(11) et l'annexe IV de la Directive.

L'avis d'expert formulé par le Bureau européen IPPC et le Groupe de Travail Technique compétent (TWG) 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, ce chapitre présente les techniques, et dans la mesure du possible, les niveaux d'émissions et de consommations associés à la mise en œuvre des MTD, que l'on juge pertinents pour le secteur dans son ensemble et qui, dans de nombreux cas, reflètent les performances actuelles par certaines installations dans ce secteur. Lorsqu'on présente des niveaux d'émissions ou de consommations « associés aux meilleures techniques disponibles », il s'agit de niveaux représentant la performance environnementale, qu'il est possible d'envisager comme résultat de l'application, dans ce secteur, des techniques décrites, en tenant compte de l'équilibre entre les coûts et les avantages inhérents à la définition des MTD. Cependant, ils ne sont en aucun cas des valeurs limites d'émissions ou de consommation et ne doivent pas être compris comme tel. Dans certains cas, il se peut que l'on puisse techniquement atteindre de meilleurs niveaux d'émissions ou de consommations, mais, dû aux coûts d'investissements qu'ils impliquent ou des considérations de cross média, ils ne sont pas considérés appropriés comme MTD pour le secteur dans son ensemble. Toutefois, de tels niveaux peuvent être considérés comme justifiés dans des cas plus spécifiques où il existe des motivations spéciales.

Les niveaux d'émissions et de consommations associés à l'utilisation des MTD doivent être considérés avec toutes les conditions de référence spécifiées (par exemple les périodes servant à l'établissement d'une moyenne).

Il faut faire une distinction entre la notion de « niveaux associés aux MTD » décrite ci-dessus et le terme de « résultat possible » utilisé dans ce document. Là où un niveau est décrit comme « réalisable » en utilisant une technique particulière ou une combinaison de techniques, ceci devrait être compris comme signifiant que le niveau peut être escompté réalisable sur une période substantielle dans une installation bien entretenue et bien exploitée ou dans un processus utilisant ces techniques.

Lorsqu'elles sont disponibles, les données concernant les coûts sont communiquées avec la description des techniques présentées dans le chapitre précédent. On peut ainsi se faire une idée approximative de l'ampleur des investissements requis. Toutefois, le coût réel de l'application d'une technique dépend grandement de la situation spécifique concernant, par exemple, les taxes, les frais et les caractéristiques techniques de l'installation concernée. Dans ce document, il n'est pas possible de procéder à une évaluation complète de tels facteurs spécifiques au site. En l'absence de données concernant les coûts, les

conclusions relatives à la viabilité économique des techniques sont fondées sur des observations portant sur des installations existantes.

L'objectif est que les MTD générales présentées dans ce chapitre servent de point de référence sur lequel s'appuyer pour apprécier la performance actuelle d'une installation existante ou pour évaluer une proposition pour une nouvelle installation. De cette façon, elles contribueront à la détermination de conditions adéquates « basées sur les MTD » pour l'installation ou à l'élaboration des règles obligatoires conformément à l'article 9 (8). Il est attendu que les nouvelles installations puissent être conçues pour réaliser les niveaux des MTD générales présentées ici ou mieux. Il est aussi considéré que les installations existantes pourraient aller vers les niveaux des MTD générales ou faire mieux, selon l'applicabilité technique et économique des techniques dans chacun des cas.

Bien que les documents de référence des MTD ne fixent pas légalement de normes obligatoires, ils sont supposés fournir des orientations à l'industrie, aux États Membres et au public sur les niveaux d'émissions et de consommations qu'il est possible d'atteindre en utilisant certaines techniques spécifiques. Les valeurs limites appropriées pour un cas spécifique devront être déterminées en tenant compte des objectifs de la directive IPPC et des considérations locales.

### **1.5.1 MTD communes pour les industries LVIC-AAF**

Pour une production spécifique, MTD consiste à appliquer la MTD spécifique présentée en Sections X.5.

MTD consiste à réaliser des audits énergétiques réguliers pour le site de production dans son ensemble (voir Sections 1.4.8).

MTD consiste à surveiller les paramètres de performance clé et à établir et à entretenir des équilibres massiques (voir les Sections 1.4.6 et 1.4.8) pour :

- l'azote
- $P_2O_5$
- vapeur
- eau
- $CO_2$

MTD consiste à minimiser les pertes d'énergie en (voir Section 1.4.3).

- généralement, en évitant la réduction de pression sans utiliser d'énergie
- en ajustant tout le système de vapeur afin de minimiser la génération excessive de vapeur
- utilisation d'énergie thermique excessive sur site et hors site
- comme dernière option, utilisation de la vapeur pour la génération uniquement d'énergie électrique, si les facteurs locaux empêchent l'utilisation du surplus d'énergie thermique sur site et hors site.

MTD consiste à améliorer les performances environnementales du site de production par une combinaison des techniques suivantes :

- recyclage ou re-routage des flux massiques (pour avoir des exemples, voir les Sections 1.4.1 et 1.4.2)
- partage efficace de l'équipement (pour un exemple, voir la Section 1.4.1)
- augmentation de l'intégration de la chaleur (pour un exemple, voir la Section 1.4.1)
- préchauffage de l'air de combustion (voir la Section 1.4.8)



- maintenir l'efficacité des échangeurs de chaleur (voir la Section 1.4.8)
- réduction des volumes et charges des eaux usées en recyclant les condensats, les eaux de processus et d'épuration (pour un exemple, voir la Section 1.4.1)
- application de systèmes de contrôle de processus avancés (voir la Section 1.4.8)
- entretien (pour des exemples, voir les Sections 1.4.4 et 1.4.5).

### 1.5.2 MTD pour la gestion environnementale

Un certain nombre de techniques de gestion de l'environnement sont déterminées comme des MTD. L'étendue (par ex. le niveau de détail) et la nature du EMS (par ex. standardisé ou non) sera généralement lié à la nature, la taille et la complexité de l'installation, et la gamme des impacts environnementaux qu'elle peut avoir.

MTD sert à mettre en place et à adhérer à un Système de Management de l'Environnement (SME) qui incorpore, comme approprié à différentes circonstances, les dispositifs suivants: (voir la Section 1.4.9)

- définition d'une politique environnementale pour l'installation par la direction (engagement de la direction est perçu comme une pré-condition pour une application réussie d'autres caractéristiques du SME)
- planning et établissement des procédures nécessaires
- mise en oeuvre des procédures, en faisant particulièrement attention à
  - la structure et la responsabilité
  - la formation, la prise de conscience et la compétence
  - la communication
  - l'implication de l'employé
  - la documentation
  - le contrôle efficace du processus
  - programme d'entretien
  - préparation à l'urgence et réponse
  - conformité de la protection avec la législation environnementale.
- vérification des performances et prise d'action corrective, en faisant particulièrement attention à – la surveillance et aux mesures (voir aussi le document de Référence sur la Surveillance des Émissions)
  - l'action corrective et préventive
  - la conservation d'enregistrements
  - audit interne indépendant (là où praticable) afin de déterminer si le système de management environnemental est conforme ou pas aux arrangements planifiés et s'il a été mis en oeuvre et conservé.
- révision par la direction

Trois autres caractéristiques, qui peuvent compléter les étapes précédentes, sont considérées comme des mesures de soutien. Cependant, leur absence n'est généralement pas contradictoire avec les MTD. Ces trois étapes supplémentaires:

- font examiner et validées le système de gestion et la procédure d'audit par un organe de certification ou un vérificateur de SME externe
- sont la préparation et la publication (et probablement la validation externe) d'un rapport environnemental régulier décrivant tous les aspects environnementaux importants de l'installation, permettant de comparer d'année en année les objectifs et les cibles environnementaux ainsi que les repères de secteur appropriés.
- sont la mise en place et l'adhésion à un système volontaire internationalement accepté tel que le SMEA et l'EN ISO 14001:1996. Cette étape volontaire pourrait donner une plus grande crédibilité au SME. L'EMAS, qui incarne toutes les caractéristiques susmentionnées, est celui qui donne une

plus grande crédibilité. Cependant, les systèmes non standardisés peuvent en principe être tout aussi efficace s'ils sont correctement conçus et mis en œuvre.

## **2 AMMONIAQUE**

### **2,1. Information Générale**

Environ 80% de l'ammoniaque est actuellement utilisé comme source d'azote dans les engrais, avec des autres 20% étant utilisés dans plusieurs applications industrielles, telles que la fabrication de plastiques, fibres, explosifs, hydrazine, amines, nitriles et autres composés organiques azotés qui servent d'intermédiaires dans les colorants et fabrication pharmaceutiques. Parmi les produits inorganiques importants fabriqués à partir d'ammoniaque il y a l'acide nitrique, l'urée et le cyanure de sodium. L'ammoniaque est aussi utilisé pour les mesures de protection environnementales, par exemple dans le retrait de NOx des gaz brûlés. L'ammoniaque liquide est un solvant important et est aussi utilisé comme un réfrigérant.

En 2003, la capacité de production mondiale était de 109 tonnes d'ammoniaque. La plupart de la capacité de production était située dans les régions suivantes [2, IFA, 2005] :

- Asie (46 % de la capacité mondiale)
- Europe de l'Est et Asie centrale (14%)
- Amérique du Nord (11%)
- Europe de l'Est (9%), avec cette part chutant d'un niveau de 13% en 1988
- Moyen-Orient (7%)
- Amérique Latine (6%)
- Europe centrale (4%)
- Afrique (1%)
- Océanie (1%)

En 1974, les pays en voie de développement représentaient 27% de la capacité en ammoniaque. En 1998, leur part avait augmenté à 51%. Dans ces pays, l'ammoniaque est utilisé pour produire de l'urée pour la culture du riz.

Une usine moderne d'ammoniaque a une capacité typique de 1000 – 2000 tonnes/jour et les nouvelles usines sont généralement conçues pour aller jusqu'à 2200 tonnes/jour. L'industrie de l'ammoniaque de l'Union Européenne produit environ 11 millions de tonnes d'ammoniaque par an (2001), à partir d'environ 50 usines. Les données sur la localisation de ces usines, leur capacité, leur âge et le type de charge d'alimentation utilisés, sont présentées dans le Tableau 2.1.

Avec des prises de charges d'alimentation à la hausse et la dure compétition sur le marché, de nombreux producteurs ont cherché des possibilités de « remodelage » ou de modernisation de leurs vieilles usines moins efficaces de sorte qu'ils puissent rester compétitifs. La plupart des projets de remodelage ont été combinés avec une augmentation modérée de la capacité parce qu'une part de l'équipement d'origine était surdimensionnée et seulement des goulots d'étranglement devaient être éliminés, sans impliquer de coûts excessifs. Comme les possibilités de marché pour une entreprise n'augmentent pas en part de 1000 ou 1500 t/jour mais lentement et continuellement, un tel ajout de capacité modéré implique moins de risque et est plus économique que la construction d'une nouvelle usine.

Pour l'intégration de la production d'ammoniaque avec d'autres productions, voir le Chapitre 1.

	Emplacement	Entreprise	Capacité (t/j)	Première mise en service	État	Charge d'alimentation
<b>AT</b>	Linz	AMI	1000 520	1974 1967	Rev. 1987 – 1990	NG NG
<b>BE</b>	Anvers	BASF	1800	1991		
	Tertre	Kemira GrowHow	1200	1968	Rev. 1996/04	NG
<b>CZ</b>	Litvinov	Chemopetrol	1150	1972		NG
<b>EE</b>	Kothla-Jarve	Nitrofert	500	1979		NG
<b>FR</b>	Grandpuits	Grande Paroisse	1150	1970		NG
	Rouen	Grande Paroisse	1150	1969	Rev.	NG
	Gonfreville	Yara	1000	1969		NG
	Pardies	Yara	450	1961		NG/Hydrogène
	Ottmarsheim	Pec Rhin-BASF	650	1967 – 1968	Rev. 1996	NG
<b>DE</b>	Ludwigshafen	BASF	1200/1360	1971/1982		NG
	Cologne	Innovene	900	1969 – 1970	Rev.	NG
	Brunsbüttel	Yara	2000	1978	Rev. 1989	Résidus sous vide
	Lutherstadt Wittenberg	SKW Piesteritz	2 x 1650	1974 – 75	Rev.	NG
	Gelsenkirchen	Ruhr Öl GmbH	1250	1973		Résidus sous vide
<b>EL</b>	Thessaloniki	EKO Chemicals A.E.	400	1966/1976		Naphthe
	Nea Karvali	Phosphoric Fert Industry	400	1986		NG
<b>H U</b>	Pétfürdo	Nitrogénművek Rt.	1070	1975		NG
<b>IT</b>	Ferrara	Yara	1500	1977		NG
	Nera Montoro	Yara	400	1970		NG
<b>LT</b>	Jonava	Achema	1400	1978		NG
<b>LV</b>	Krievu sala	Gazprom	1770			
<b>NL</b>	Geleen	DSM Agro BV	1360/1360	1971/1984		NG
	Sluiskil	Yara	C: 900	1971	Rev.	NG
			D : 1500	1984		NG
			E : 1750	1987		NG
<b>PL</b>	Pulawy	Zakłady Azotowe Pulawy	2 x 1340	1966		NG
	Police	POLICE	2 x 750	1985		NG
	Kedzierzyn	ZAK	500	1954		NG
	Wloclawek	ANWIL	750	1972		NG
	Tarnów	ZAK	530	1964		NG
<b>PT</b>	Barreiro	Quimigal Adubos S.A.	900	1984	Rev. prévue	Résidus(a)

ES	Sabinanigo	Energía e Industrias Aragonesas	40	1925	Rev. 1980 – 95	H <sub>2</sub> et N <sub>2</sub> (b)
	Palos	Fertiberia S.A.	1130	1976	Rev. 1986 – 89	NG
	Puertollano	Fertiberia S.A.	600	1970	Rev. 1988 – 92	NG
SK	Sala Nad Vahom	Duslo	1070	1990		NG
UK	Billingham, Cleveland	TERRA Nitrogen	1150 <sup>(c)</sup>	1977		NG
	Sevenside	TERRA Nitrogen	2 x 400	1988		NG
	Ince, Cheshire	Kemira GrowHow	1050	1970	Rev.	NG
	Hull	Kemira GrowHow	815	1989		H <sub>2</sub> et N <sub>2</sub> (b)
NG Gaz Naturel Rev. remodelage (a) résidus viscoréducteur, résidus sous vide (b)provenant d'autres usines (c) plaque signalétique de capacité, actuelle ~1500						

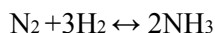
**Tableau 2.1 : Usines de production d'ammoniaque dans l'Union Européenne basé sur [3, European Commission, 1997]**

## 2.2 Processus et techniques appliquées

Remarque : les paramètres de processus présentés dans les sections suivantes, telles que la température et la pression, peuvent dévier dans certains cas précis.

### 2.2.1 Aperçu

L'ammoniaque est synthétisée à partir d'azote et d'hydrogène par la réaction suivante :



La meilleure source d'azote est l'air atmosphérique. L'azote nécessaire peut être produit à partir de charge d'alimentation diverse mais il est actuellement dérivé pour l'essentiel de carburants fossiles. Selon le type de carburant fossile, deux méthodes différentes sont surtout appliquées pour produire l'hydrogène pour la production d'ammoniaque : reformage de vapeur ou oxydation partielle.

Pour une description détaillée du reformage de vapeur conventionnel, voir la Section 2.2.3.

Pour une description détaillée de l'oxydation partielle, voir la Section 2.2.4.

Concernant le reformage de vapeur conventionnel avancé, les processus avec reformage primaire réduit, et reformage autothermique à échange de chaleur, voir les Sections 2.4.1, 2.4.2, 2.4.3.

Pour une description de la production d'ammoniaque utilisant l'électrolyse de l'eau, voir la section 2.4.26.

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 2.2, aujourd'hui, environ 80% de la capacité de la production d'ammoniaque mondiale est fournie par le processus bien développé de reformage à vapeur. L'intégration de processus de haut niveau, la conception d'équipement innovante et des catalyseurs améliorés sont les caractéristiques principales des usines d'ammoniaque aujourd'hui.

Charge d'alimentation	Processus	% de la capacité mondiale
gaz naturel	reformage à vapeur	77
Naphte, GPL, gaz de raffinerie	reformage à vapeur	6
Fractions d'hydrocarbures lourds	oxydation partielle	3
Coke, charbon	oxydation partielle	13.5
Eau	électrolyse de l'eau	0.5

**Tableau 2.2 : Processus appliqués et charges d'alimentation dans la production d'ammoniaque.**  
La troisième colonne montre la part de la capacité mondiale liée (1990) [3, European Commission, 1997]

Il y a peu de travail de développement sur le processus d'oxydation partielle dans les concepts d'usines intégrées. Aujourd'hui, une usine type est un mélange de techniques offert par différents licenciés rassemblés par l'entrepreneur choisi. Les consommations d'énergie réalisées dans la Tableau 2.3 suggèrent que, comparées au processus de reformage à vapeur, il y a un potentiel pour une amélioration de l'efficacité énergétique des processus d'oxydation partielle.

Charge d'alimentation	Processus	Consommation d'énergie primaire nette en GJ/t NH <sub>3</sub> (LHV)	Investissement relatif
gaz naturel	reformage à vapeur	28 <sub>x</sub>	1
Hydrocarbures lourds	oxydation partielle	38	1.5
houille	oxydation partielle	48	2 – 3
<sub>x</sub> Meilleures données réalisées			

**Tableau 2.3 : Différences de coûts et demandes énergétiques totales pour la production d'ammoniaque** [3, European Commission, 1997]

## 2.2.2 Rendement de la production d'ammoniaque

### 2.2.2.1 Ammoniaque

La taille typique d'une usine de production d'ammoniaque à simple flux est de 1 000 – 1 500 tonnes/jour (300 000 – 500 000 tonnes/an) [1, EFMA, 2000]. Le produit est stocké s'il n'est pas utilisé.

L'ammoniaque anhydre commerciale a deux niveaux de pureté :

- ammoniaque anhydre à min. 99,7 pds-%, teneur en eau d'environ 0.2 pds-%
- ammoniaque anhydre à min. 99,9 pds-%.

### 2.2.2.2 Dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est produit en accord avec la conversion stoechiométrique et peut être recyclé pour être utilisé comme charge d'alimentation dans une usine d'urée, pour être utilisé dans la production d'engrais (processus ODDA) et/ou la production ou liquidation de méthanol, dans l'industrie des boissons ou comme gaz de refroidissement dans les réacteurs nucléaires. Il y a, cependant, un surplus inévitable de

CO<sub>2</sub> qui est rejeté sous forme d'émission provenant du processus.

La production de dioxyde de carbone dans le *reformage à air/vapeur* du gaz naturel est de 1,15 – 1,40 kg/kg de NH<sub>3</sub>, selon le degré de reformage d'air (les chiffres ne comprennent pas le dioxyde de carbone dans les gaz de combustion). Un rapport de moles de CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> de 0,5 (rapport de poids de 1,29), le rapport stœchiométrique pour la production d'urée, peut être obtenu dans les conceptions de reformeurs à échange de chaleur.

Dans l'*oxydation partielle* d'huiles résiduelles, la production de CO<sub>2</sub> est de 2 – 2,6 kg/kg NH<sub>3</sub>, selon le rapport de la charge d'alimentation C/H [1, EFMA, 2000].

### 2.2.2.3 Soufre

Dans l'oxydation partielle, 87 – 95 % de la teneur en soufre de la charge du gazéifieur est recyclée dans une unité Claus.

### 2.2.2.4 Vapeur

Les processus de reformage à vapeur moderne peuvent être conçus sans exportation de vapeur ou avec un peu d'exportation si ceci est favorable pour l'équilibre énergétique du site de vapeur à faible/moyenne pression. La vapeur de soufre est généralement produite dans des processus de reformage où le compresseur d'air de processus est entraîné par une turbine à gaz et dans certains cas lorsque le courant électrique est utilisé pour les compresseurs principaux et peut être utilisé en exportation.

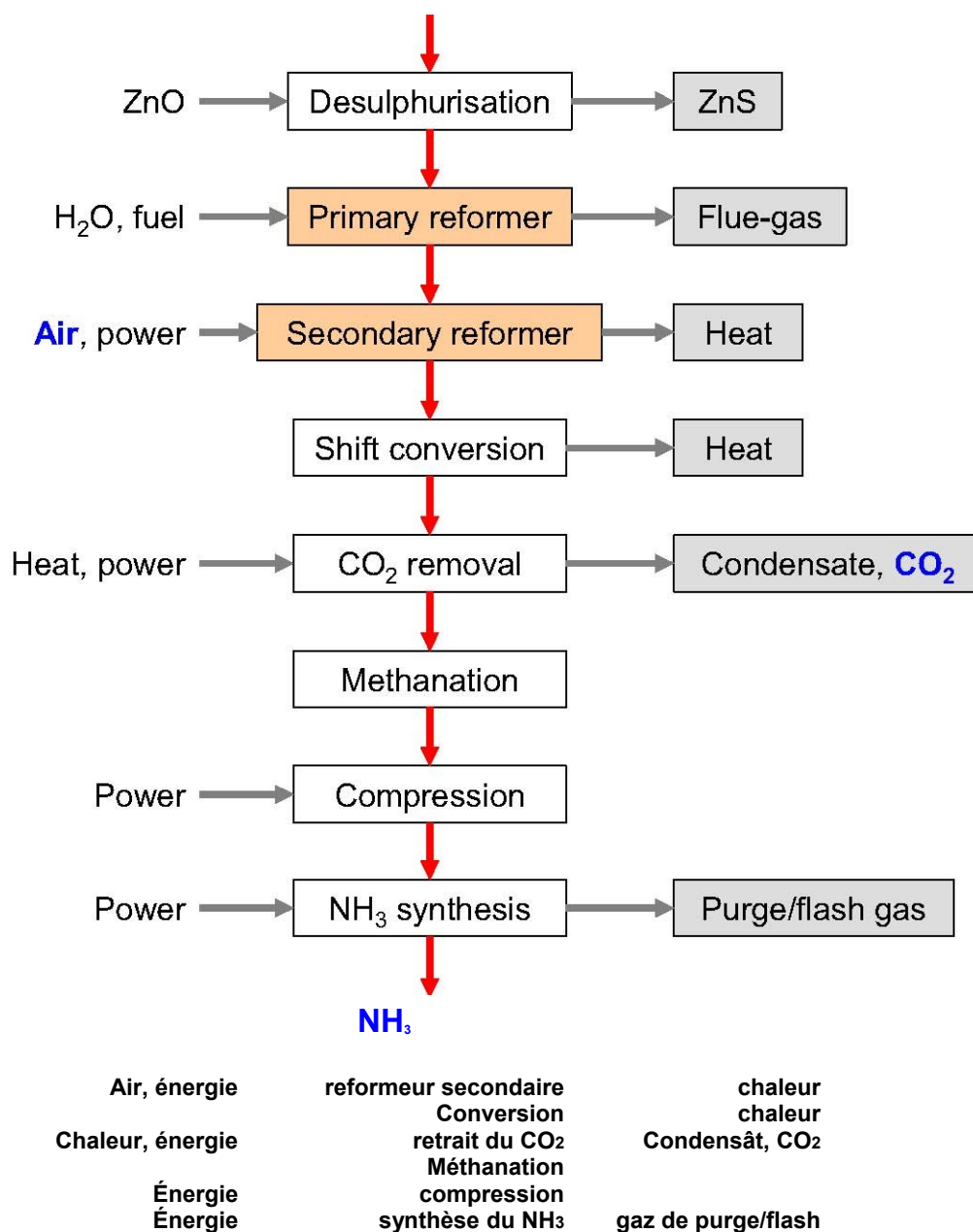
Les processus avec le reformage primaire chauffé au gaz peuvent être conçus pour zéro exportation de vapeur mais une faible importation d'énergie ou de vapeur pour entraîner les turbines à gaz est nécessaire.

Le processus d'oxydation partielle aura un déficit en vapeur si tous les compresseurs sont entraînés par la vapeur.

## 2.2.3 Reformage de vapeur conventionnel

La Figure 2.1 présente un aperçu du reformage de vapeur conventionnel. Les étapes individuelles de processus sont décrites dans les sous-sections suivantes.

**gaz naturel**



**Figure 2,1 : Production de NH<sub>3</sub> par reformage de vapeur conventionnel**  
 [1, EFMA, 2000]

### 2.2.3.1 Désulfuration

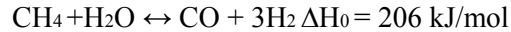
Le catalyseur utilisé dans le processus de reformage de vapeur est hautement sensible à tout composé sulfureux, par conséquent ces composés doivent être réduits à une concentration inférieure à 0,15 mg S/Nm<sup>3</sup> de gaz d'alimentation. Pour réaliser ceci, le gaz d'alimentation est préchauffé jusqu'à 350 – 400 °C. Par conséquent, les composés sulfureux sont hydrogénés sous la forme de H<sub>2</sub>S, en utilisant un catalyseur de molybdène de cobalt, et finalement adsorbé sur de l'oxyde de zinc aggloméré (R = groupe alkyle) :



L'hydrogène nécessaire pour la réaction est généralement recyclé depuis la section de synthèse de l'usine.

### **2.2.3.2 Reformage primaire**

Le taux de conversion d'hydrocarbure dans le reformeur primaire dans l'usine de reformage de vapeur conventionnel est d'environ 60%. La réaction d'ensemble est hautement endothermique :



Le gaz du désulfurant est mélangé avec de la vapeur et le mélange préchauffé entre dans le reformeur primaire à une température de l'ordre de 400 – 600 °C.

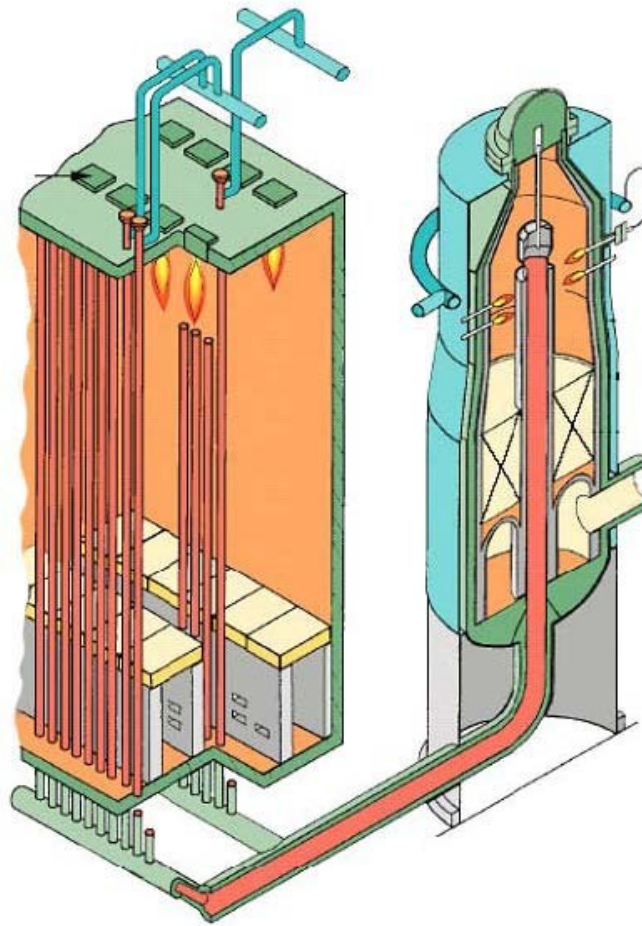
Le reformeur primaire consiste en un grand nombre de canalisation remplies de catalyseurs. Dans certaines usines neuves ou remodelées, le mélange vapeur/gaz préchauffé passe par un pré-réformeur adiabatique et ensuite réchauffé dans la section de convection.

La vapeur appliquée au rapport molaire de carbone (rapport S/C) est typiquement de l'ordre de 3,0 ; bien que le rapport optimum réel dépende de plusieurs facteurs, tels que la qualité de la charge d'alimentation, le recyclage du gaz de purge, capacité de reformage primaire, opération de conversion, et l'équilibre en vapeur de l'usine. Dans les nouvelles usines, le rapport optimum de S/C peut être inférieur à 3,0.

La chaleur pour le processus de reformage primaire est fournie par le gaz naturel ou autres carburants gazeux, dans les brûleurs d'une boîte radiante contenant les tubes remplis du catalyseur.

Environ la moitié de la chaleur est utilisée pour la réaction de reformage, le reste demeure dans les gaz brûlés et est utilisé dans la section de convection du reformeur pour préchauffer plusieurs vapeurs de processus.





**Figure 2,2 : Exemple d'une section de reformeur radiant et d'un second reformeur**

**1 collecteur d'entrées**

**2 brûleurs**

**3 tubes du reformeur**

**4 collecteur de sortie**

**5 entrée d'air de processus**

**6 lit de catalyseur**

**7 sortie de gaz**

[12, Uhde, 2004]

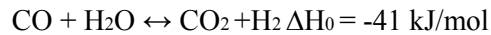
### **2.2.3.3 Reformage secondaire**

L'objectif principal du reformage secondaire est d'ajouter l'azote nécessaire pour la synthèse et de terminer la conversion de l'alimentation en hydrocarbure. Ainsi, la chaleur de réaction et la température nécessaire sont réalisées par une combustion interne d'une partie du gaz de réaction avant qu'il ne passe vers le catalyseur contenant du nickel.

L'air de processus est comprimé et chauffé dans une section de convection du reformeur primaire à environ 500 – 600 °C, avec comme résultat la conversion du méthane à une teneur résiduelle d'environ 0,2 – 0,3 %. La réaction de produit adiabatement, conduisant à une température de sortie de gaz d'environ 1000 °C. La chaleur est extraite dans une grande chaudière à vapeur, un surchauffeur/une chaudière ou une chaudière/un préchauffeur, refroidissant le gaz à environ 330 – 380 °C.

### **2.2.3.4 Conversion de changement**

Le gaz de processus provenant du reformeur secondaire contient 12 – 15% de CO (base de gaz sec). La majeure partie de ce CO sera convertie dans la section de changement en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, selon la réaction :



Cette réaction est effectuée en deux étapes avec extraction intermédiaire de la chaleur. Initialement, le gaz de processus passé à travers un lit de catalyseur d'oxyde de fer/oxyde de chrome à 350 – 380 °C et ensuite sur un catalyseur d'oxyde de cuivre/oxyde de zinc à environ 200 – 220 °C. La teneur finale résiduelle en CO du gaz est de 0,2 – 0,4 %. De nouveaux développements peuvent permettre à une conversion à une étape de changement isothermique d'avoir lieu, en appliquant un refroidissement interne du gaz de processus avec des tubes de refroidissement circulant à travers les couches de catalyseur.

**Condensât de processus** Le gaz sortant du réacteur de changement à basse température est refroidi et une fois que la plupart du surplus de vapeur est condensée et extraites il passe dans le système d'extraction du CO<sub>2</sub>. Ceci est nécessaire pour empêcher la dilution du solvant d'extraction du CO<sub>2</sub> et pour conserver un équilibre correct. Les condensâts contenant normalement 1 500 – 2 000 ppm d'ammoniaque et 800 – 1 200 ppm de méthanol peuvent être recyclés vers le processus de diverses manières. La chaleur rejetée lors du refroidissement et la condensation peut être utilisée pour différents buts, par exemple pour régénérer la solution d'épuration du CO<sub>2</sub>, pour piloter une unité de réfrigération d'absorption, ou pour préchauffer l'eau d'alimentation de la chaudière.

### 2.2.3.5 Extraction du CO<sub>2</sub>

Cette étape de processus extrait le CO<sub>2</sub> du gaz de réaction et la quantité correspond à presque tout le carbone introduit comme gaz d'alimentation dans le processus dans son ensemble. La teneur résiduelle en CO<sub>2</sub> est généralement de l'ordre de 50 – 3 000 ppmv. Le CO<sub>2</sub> est extrait dans un processus d'absorption chimique ou physique. Le solvant utilisé dans les processus d'absorption chimique sont essentiellement des solutions amines aqueuses, par exemple mono éthanolamine (MEA), diéthanolamine de méthyle (aMDEA) ou des solutions chaudes de carbonate de potassium. Deux solvants d'absorption physiques typiquement utilisés sont l'éther diméthylque de glycol (Selexol) et le carbonate de propylène. Le processus de MEA nécessite une énergie de régénération élevée. Le Tableau 2.4 présente un aperçu.

Un autre processus émergeant est l'adsorption modulée en pression (AMP). Ce processus a le potentiel de combiner en une étape l'extraction classique du CO<sub>2</sub> et la méthanation (étape suivante du processus). Ceci est valable dans tous les cas où la pureté du CO<sub>2</sub> n'est pas importante. Cependant, si du CO<sub>2</sub> pur est nécessaire comme un produit, alors une épuration classique à solvant du gaz d'échappement de la AMP peut être utilisée pour recycler du CO<sub>2</sub>.

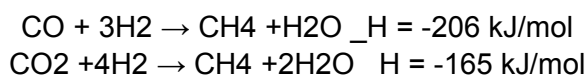
Nom de processus	Solvant/réactif + additifs	CO <sub>2</sub> dans le gaz traité (ppm)
<b>Systèmes d'absorption physique</b>		
Purisol (NMP)	N-méthyle-2-pyrrolidone	inférieur à 50
Rectisol	Méthanol	inférieur à 10
Fluorsolv	Carbonate de propylène	fonction de la pression
Selexol	Polyéthylène glycol diméthyle éther	fonction de la pression
<b>Processus avec des réactifs chimiques</b>		
MEA	Eau/monoéthanolamine (20 %)	inférieur à 50
MEA activé	Eau/MEA (25 – 30 %) + dispositif amine	inférieur à 50

Benfield	Eau/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (25 – 30 %) + DEA, etc.	500 – 1000
Vetrocoke	Eau/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + glycine	500 – 1000
Catacarb	Eau/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (25 – 30 %) + additifs	500 – 1000
Lurgi	Eau/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (25 – 30 %) + additifs	500 – 1000
Carsol	Eau/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + additifs	500 – 1000
Flexsorb HP	Eau/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> amine activé	500 – 1000
Alkazid	Eau/K <sub>2</sub> -méthylaminopropionate	à adapter
DGA	Eau/diglycolamine (60 %)	inférieur à 100
MDEA	Eau/méthyle diéthanolamine (40 %) + additifs	100 – 500
<b>Systèmes hybrides</b>		
Sulfinol	Sulfones/DIPA	inférieur à 100
TEA-MEA	Triéthanolamine/monoéthanolamine eau/sulfolane/MDEA	inférieur à 50

**Tableau 2.4: Aperçu de certains processus d'extraction de CO<sub>2</sub> [4, European Commission, 2000]**

### 2.2.3.6 Méthanation

Les petites quantités de CO et CO<sub>2</sub>, restant dans le gaz de synthèse, peuvent empoisonner le catalyseur de synthèse d'ammoniaque et doit être extrait généralement par conversion en CH<sub>4</sub> par hydrogénation dans le réacteur de méthanation :



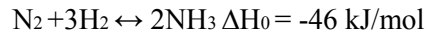
Ces réactions peuvent se produire à une température d'environ 300 °C dans un réacteur rempli d'un catalyseur à base de nickel. La concentration résiduelle de ces oxydes de carbone est généralement inférieure à 10 ppmv. Le méthane n'est pas impliqué dans la réaction de synthèse, mais l'eau formée doit être retirée avant d'entrer dans le convertisseur. Ceci est effectué par refroidissement, suivi par la condensation en aval du réacteur de méthanisation et enfin par condensation/absorption dans l'ammoniaque produit soit dans la boucle soit dans une unité de séchage des gaz.

### 2.2.3.7 Compression

Les usines modernes d'ammoniaque utilisent des compresseurs centrifuges pour pressuriser le gaz de synthèse au niveau requis (100 – 250 bar, 350 – 550 °C) pour la synthèse de l'ammoniaque. Des tamis moléculaires sont parfois utilisés après la première étape de compresseur pour retirer les dernières traces de H<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub> du gaz de synthèse. Ces compresseurs sont généralement entraînés par des turbines à vapeur, utilisant la vapeur produite depuis le surplus de chaleur de processus. Une petite quantité de condensats est extraite des gaz de synthèse lors de la compression. Ces condensats contiennent toujours de l'ammoniaque. Les huiles de lubrification d'équipement mécanique, qui sont typiquement extraites dans des séparateurs d'eau/huile, peuvent les contaminer.

### 2.2.3.8 Synthèse NH<sub>3</sub>

La synthèse de l'ammoniaque a lieu dans un catalyseur de fer à des pressions généralement de l'ordre de 100 – 250 bar et à des températures situées entre 350 et 550°C :



Seulement 20 – 30 % du gaz de synthèse est converti par passage dans l'ammoniaque, à cause de conditions d'équilibre non favorable. Le gaz non réagi est recyclé après extraction de l'ammoniaque formé. Du gaz de synthèse neuf est ajouté dans la boucle.

Alors que la réaction exothermique de synthèse se produit, il y a une réduction de volume et donc une pression plus élevée et une température plus basse favorisent la réaction. La température du catalyseur doit être contrôlée, car la chaleur de la réaction à l'équilibre requis et le taux de réaction produisent une élévation de la température. Sous diviser le catalyseur en plusieurs couches est une technique qui peut permettre ce contrôle de la température. Dans cette technique, entre les couches, les gaz sont refroidis soit directement par l'ajout de gaz de synthèse refroidis soit indirectement en générant de la vapeur. Plusieurs conceptions de convertisseurs peuvent être utilisées à ces fins.

Pour la condensation de l'ammoniaque provenant de la boucle, refroidir uniquement avec de l'eau ou de l'air est insuffisant pour réaliser une faible concentration ammoniaquée à l'admission. Pour cette raison, on vaporise de l'ammoniaque pour refroidir les gaz. Les vapeurs d'ammoniaque sont liquéfiées au moyen d'un compresseur de réfrigération. Les configurations variées de synthèse peuvent différer selon l'endroit où le gaz de mise à niveau est ajouté ou bien où l'ammoniaque liquéfié et le gaz de purge sont pompés. De nouveaux développements font référence à l'utilisation de plus de catalyseurs actifs tels que le fer à cobalt activé et ruthénium. Ces catalyseurs permettent une pression de synthèse plus faible et une consommation énergétique moindre (voir Section 2.4.17).

Le reformage conventionnel avec méthanation comme étape de purification final produit un gaz de synthèse contenant des gaz non réactivés et inertes (méthane et argon). Afin d'empêcher l'accumulation de ces gaz inertes, un flux continu de purge des gaz doit être appliqué. Le gaz de purge contient de l'ammoniaque, de l'azote, de l'hydrogène, des gaz inertes et des gaz non réactivés. L'importance de ce flux de purge contrôle le niveau des gaz inertes dans la boucle, en les conservant à environ 10 – 15%. Le gaz purgé est épuré avec de l'eau pour extraire l'ammoniaque, avant d'être utilisé comme carburant ou avant d'être envoyé pour recyclage de l'hydrogène.

### 2.2.3.9 Vapeur et système énergétique

La grande quantité d'excédent de chaleur disponible provenant des gaz brûlés du reformeur primaire, du reformeur secondaire, de la conversion de changement et de la synthèse de l'ammoniaque nécessite la conception d'un système de vapeur efficace dans son ensemble dans lequel de la vapeur à haute pression, généralement au-delà de 100 bar, est générée. En général, toute la vapeur à haute pression sera alimentée vers les turbines à vapeur entraînant le compresseur de gaz de synthèse. À un niveau intermédiaire de pression, une partie de la vapeur est extraite de cette turbine pour fournir de la vapeur de processus pour la réaction de reformage et pour entraîner les autres compresseurs, pompes et ventilateurs. Le reste de la vapeur dans la turbine principale est condensé. Les usines modernes d'ammoniaque n'importent pas d'énergie pour entraîner l'équipement mécanique, mais en fait dans la plupart des cas l'énergie est exportée vers d'autres consommateurs soit sous forme de vapeur soit sous forme d'électricité. Une manière d'améliorer l'efficacité de l'usine est d'utiliser une turbine à gaz pour entraîner le compresseur d'air et pour utiliser les gaz d'échappement chaud comme air de combustion préchauffé pour le reformeur. Dans ce cas, la perte d'énergie expérimentée par la condensation de la vapeur dans la turbine généralement utilisée est évitée.

La même approche est aussi appliquée pour le compresseur de réfrigération, qui est nécessaire pour la condensation du produit ammoniaqué, et pour le compresseur utilise pour pressuriser l'air de processus dans une étape secondaire de reformage. Un avantage spécial de ces machines est qu'elles peuvent être entraînées directement par des turbines à vapeur, en utilisant la vapeur générée dans l'usine

essentiellement depuis la chaleur perdue. Ceci permet une intégration efficace dans le système énergétique de toute l'usine. De plus, le haut niveau de fiabilité et le plus faible coût d'investissement et d'entretien, comparé aux compresseurs à mouvement alternatif, améliorent les données économiques de l'usine.

## 2.2.4 Oxydation partielle

Le processus d'oxydation partielle est utilisé pour la gazéification de charges d'alimentation importantes telles que les huiles résiduelles et le charbon. La Figure 2.3 donne un aperçu de ces étapes de processus. Le processus est très flexible et peut gérer toute la gamme de la charge d'alimentation en hydrocarbure, depuis le gaz naturel jusqu'à l'asphalte le plus lourd ainsi que les matériaux de déchets tels que les plastiques. Les usines d'ammoniaque qui incinèrent des déchets doivent se conformer à la Directive 76/2000/EC sur l'incinération et les émissions de dioxines peuvent être un problème.

Air, énergie		huile lourde	
Unité de séparation d'air	O <sub>2</sub>	Gazéification	Chaleur
		Extraction/recyclage de la suie	Scorie
		Extraction/recyclage du soufre	Soufre
	H <sub>2</sub> O	conversion de changement	Chaleur
	énergie	extraction du CO <sub>2</sub>	Condensât, CO <sub>2</sub>
	e		
N <sub>2</sub>	calorifique	lessivage du N <sub>2</sub> liquide	Gaz brûlés
	Énergie	Compression	
	Énergie	Synthèse de NH <sub>3</sub>	Chaleur, vapeur instantanée
		NH <sub>3</sub>	
	Fuel	chaudière auxiliaire	gaz brûlés

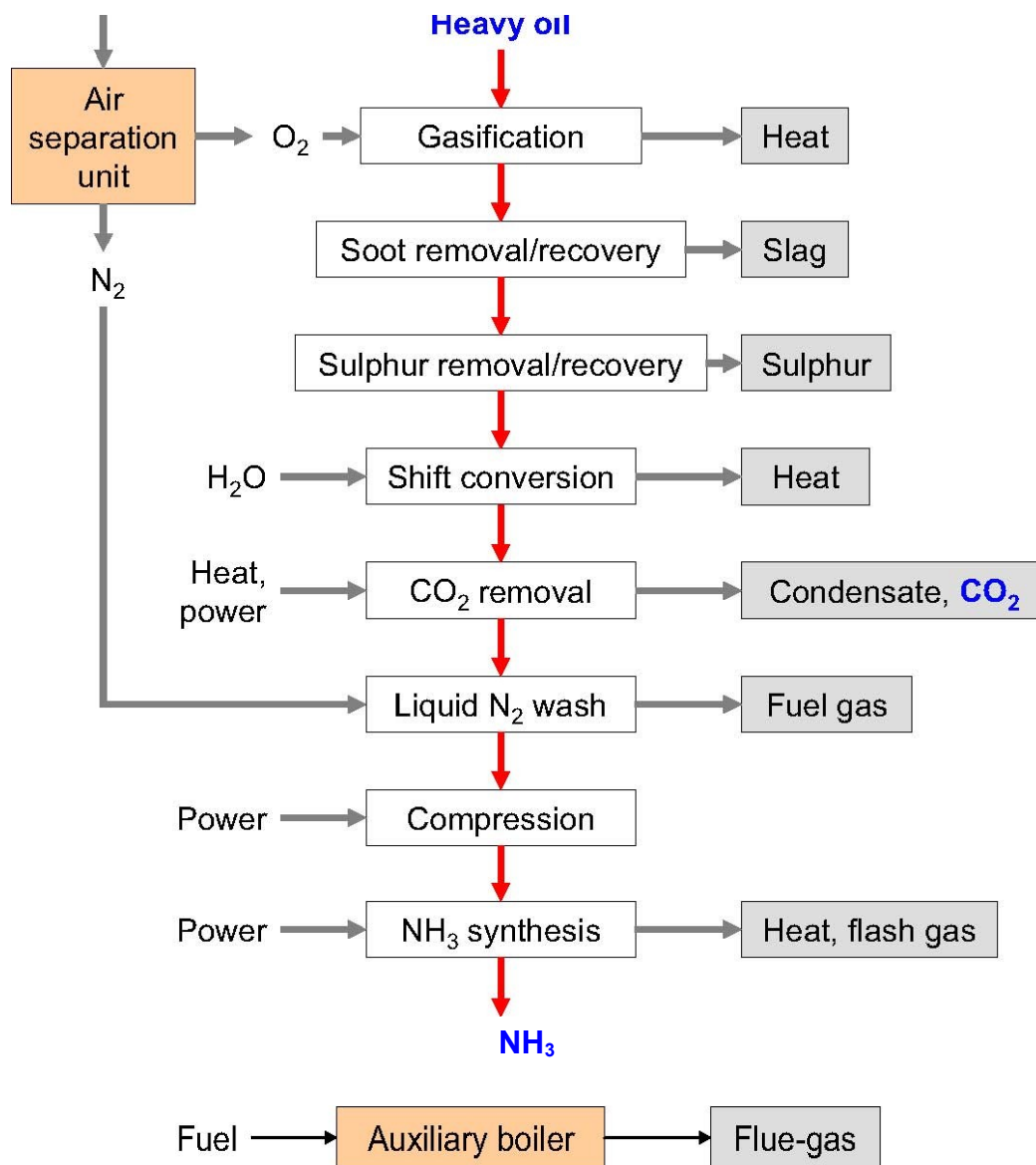


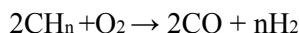
Figure 2,3 : Production de NH<sub>3</sub> par oxydation partielle [1, EFMA, 2000]

#### 2.2.4.1 Usine de séparation d'air

L'usine de séparation d'air produit l'oxygène nécessaire pour l'étape d'oxydation partielle. Cette unité fournit aussi de l'azote pur pour la demande stoechiométrique dans la réaction de synthèse de l'ammoniaque et pour le lessivage de l'azote liquide pour la purification finale des gaz de synthèse.

#### 2.2.4.2 Gazéification des hydrocarbures lourds

Le gazéifieur comprend une cuve sans pression revêtue de briques d'alumine résistant à la chaleur. Les hydrocarbures, l'oxygène et la vapeur sont introduits par des buses et réagissent de manière non catalytique pour produire du monoxyde de carbone et de l'hydrogène à des pressions élevées allant jusqu'à 80 bar.



Mise à part du CO et de l'H<sub>2</sub>, le gaz de réaction (gaz brut) contient environ 3 – 5 % de CO<sub>2</sub>, environ 0,2% de CH<sub>4</sub> et 0,5 % de suie selon la qualité de la charge d'alimentation. Le rapport CO/H<sub>2</sub> dépend de la composition de la charge d'alimentation et la quantité de vapeur ajoutée pour atomiser la charge d'alimentation et pour modérer la réaction, qui fait monter la température dans le gazéifieur jusqu'à 1 400 °C.

Le gaz brut chaud contenant de la suie est refroidi soit par trempe à l'eau soit dans une chaudière de récupération de chaleur. Le carbone est ensuite extrait par épuration à eau dans une tour à garnissage fixe.

### 2.2.4.3 Extraction de la suie

Différentes méthodes peuvent être appliquées pour la récupération et le recyclage de la suie. Dans un processus, elle est extraite avec du naphte. Après séparation de l'eau, la suspension de suie-naphta est mélangée à la charge d'hydrocarbures et au naphte est retirée dans une colonne de distillation. Le naphta diverse est recyclé dans une section d'extraction. Le mélange de carbone/hydrocarbures lourds obtenu est recycle vers la réaction d'oxydation partielle. Une autre variante extrait la suie avec du gas-oil sous la forme de galets de carbone. Ceux-ci sont triés et recyclés vers la charge en hydrocarbures lourds. L'eau extraite est retournée vers la section d'épuration de la suie. Les métaux lourds tels que le nickel et la vanadium (introduits avec la charge d'alimentation) sont suspendus comme des oxydes et sont aussi partiellement présents sous forme de sels dans le circuit de l'eau de suie. Pour empêcher une accumulation de ces composés dans le circuit d'eau, une partie de l'eau extraite doit être drainée. L'eau drainée est nettoyée par floculation, en appliquant des décanteurs et/ou des filtres, et éliminer après un traitement biologique. Une pâte contenant du vanadium et du nickel est recyclée et vendue à l'industrie métallurgique.

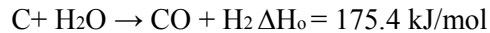
### 2.2.4.4 Gazéification de la houille

Pour la production d'ammoniaque, il y a à présent deux types de gazéifieurs utilisés commercialement, la « gazéification à flux entraîné » et la « gazéification à bain mobile ». Les pressions appliquées vont de 30 à 80 bar.

La **gazéification à flux entraîné** correspond en somme à la conception d'oxydation partielle des hydrocarbures lourds et a lieu dans une cuve sans pression. Les différences par rapport à la voie de l'oxydation partielle résident essentiellement dans la méthode d'introduction de la charge d'alimentation dans le gazéifieur. La houille est alimentée dans le générateur de gaz soit sous forme de poussière sèche via des trémies éclésières soit introduite sous forme de boue concentrée d'eau/houille au moyen d'une pompe à mouvement alternatif. La direction du flux et l'utilisation de chaudière de récupération de chaleur ou de trempe et leur degré d'intégration dans le processus peut différer dans les processus individuels ainsi que les provisions pour collecter et retirer la scorie dans le fond du gazéifieur. La séparation de la poussière de houille entraînée du gaz brut, contenant un peu de cendres volantes, est très similaire à l'extraction de carbone dans la gazéification des hydrocarbures lourds. Les températures de réaction sont de l'ordre de 1 500 °C. Le gaz brut a une faible teneur en méthane (0,4 %), une teneur modérée en CO<sub>2</sub> et des ratios CO/H<sub>2</sub> supérieurs à 1.

Dans le **processus à bain mobile**, de la houille en gros grain (4 à 30 mm) entre en haut du gazéifieur via une trémie éclésièr et est distribuée équitablement sur la section croisée de la surface du bain de houille. La houille se déplace très lentement vers l'aval, et le gaz quitte le haut du gazéifieur à un débit plus petit

que la vitesse minimum de fluidification. La cendre est extraite au fond du gazéifieur en utilisant une grille tournante munie d'espaces au travers lesquels les agents de gazéification, l'oxygène et la vapeur, sont introduits. Les températures sont plus faibles que pour la gazéification à flux entraîné : 1 000°C dans la section inférieure du bain et aux alentours de 600 °C en haut où le gaz s'échappe. Comparé à la gazéification à flux entraîné, le gaz brut contient une plus grande quantité de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> et un ratio CO/H<sub>2</sub> plus faible à cause de la quantité plus importante de vapeur, qui cause la réaction de gaz à l'eau pour procéder en parallèle à la réaction d'oxydation partielle.



Le gaz chaud de réaction (gaz brut) est d'abord trempé avec des condensats de gaz recyclés issus de plusieurs chaudières de récupération de chaleur successives. À de la température de gazéification plus faible (une caractéristique qui économise l'oxygène) le gaz brut contient une plus grande quantité d'impuretés, par exemple des goudrons, des phénols et certains hydrocarbures plus importants, qui sont normalement recyclés depuis les condensats des gaz. Un pré-nettoyage d'adsorption supplémentaire est nécessaire avant que le gaz ne puisse être alimenté vers les étapes de processus suivantes telles que le retrait du soufre.

#### **2.2.4.5 Retrait du soufre**

Le soufre provenant de la charge d'alimentation (jusqu'à 7 %) est présent dans le gaz brut, essentiellement sous la forme H<sub>2</sub>S. Selon la configuration du processus, le gaz brut est refroidi davantage sous le recyclage de la chaleur perdue et épuré avec un solvant, généralement du méthanol refroidi à -30°C, d'où une fraction de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S est séparée et alimentée vers une usine Claus. Dans cette unité, le H<sub>2</sub>S est converti en soufre élémentaire par combustion avec de l'air en utilisant des catalyseurs à alumine. Les usines Claus ont besoin d'un système d'abattement pour réduire les émissions de SO<sub>2</sub>.

Dans un processus alternatif, le gaz brut est envoyé directement vers la conversion de changement suivante sans retrait de soufre préalable. Dans ce cas, le H<sub>2</sub>S est extrait après la conversion de changement en même temps que la totalité du CO<sub>2</sub> formé à cet endroit.

#### **2.2.4.6 Conversion de changement**

Selon la conception de gazéification, c'est-à-dire la chaudière de récupération de chaleur ou la trempe, de la vapeur supplémentaire doit être fournie avant la conversion de changement par saturation et injection directe. La conversion a lieu par étape sur les catalyseurs à changement d'oxyde de chrome de fer avec un retrait de chaleur intermédiaire. Une teneur résiduelle en CO située entre 2 et 3 % peut être atteinte. Au cours des vingt dernières années, les catalyseurs résistants au soufre contenant du molybdène de cobalt ont en partie remplacé les catalyseurs à l'oxyde de chrome de fer. Ces catalyseurs sont actifs à des températures allant de 230 à 500 0C et permettent la conversion de changement sans extraction préalable de soufre. Dans ce cas, le soufre est recyclé simultanément avec le CO<sub>2</sub> après la conversion de changement. Pour les performances du catalyseur de molybdène de cobalt, la présence de composés de soufre dans le gaz est essentiel.



#### 2.2.4.7 Retrait du CO<sub>2</sub>

Après refroidissement du gaz de sortie de la conversion de changement, le condensât de processus est séparé. Le gaz est refroidi et épuré avec du méthanol fortement refroidi, qui absorbe le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>S. La séparation régénère le méthanol chargé. Dans la version du processus sans retrait du soufre avant la conversion de changement, deux fractions sont reçues dans la régénération : une est du CO<sub>2</sub> pur, qui peut être utilisé pour l'urée ou autres buts, l'autre contient du H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> et est alimenté dans une usine Claus.

#### 2.2.4.8 Lavage de l'azote liquide

Pour la purification finale, normalement de l'azote liquide à environ -185°C est utilisé pour retirer le CO, CH<sub>4</sub>, et la plupart de l'argon résiduels. En même temps, de l'azote est ajouté au gaz de synthèse. Pour empêcher de bloquer l'unité cryogénique, les traces de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sont séparées du gaz d'admission par une adsorption à tamis moléculaire. Le gaz de synthèse obtenu est très pur et les purges dans la boucle de synthèse sont minimisées. La fraction rejetée d'effluent gazeux sert de carburant.

#### 2.2.4.9 Synthèse de l'ammoniaque

La boucle de la synthèse de l'ammoniaque est identique à la synthèse pour le reformage de la vapeur, voir la Section 2.2.3.8.

#### 2.2.4.10 Compression, vapeur et système énergétique

Le degré d'intégration énergétique est plus faible dans le processus de reformage de vapeur conventionnel. Des chaudières auxiliaires séparées sont nécessaires pour fournir de la vapeur pour l'énergie mécanique et la génération d'électricité, à cause de l'absence de gaz brûlés chauds de reformeur. Le NO<sub>x</sub> émis dans ce processus provient essentiellement des gaz brûlés de la chaudière auxiliaire et préchauffeurs à brûleurs. Des compresseurs centrifuges sont utilisés pour compresser l'air, l'oxygène nécessaire dans le gazéifieur, l'azote utilisé dans le lavage de l'azote liquide, l'ammoniaque utilisé dans le système de réfrigération, et le gaz de mise à niveau et le gaz de recyclage dans la boucle de synthèse de l'ammoniaque. Des turbines à vapeur et occasionnellement de l'énergie électrique sont utilisées pour entraîner ces compresseurs.

### 2.2.5 Démarrage/Arrêt et remplacement de catalyseur

Opérations de *Démarrage/Arrêt*, conditions de déclenchement, fuites et sources fugitives causent des émissions périodiques. Le démarrage initial est généralement le plus important à cause de sa durée. Les points normaux de ventilation sont les sorties du désulfurant, la sortie du réacteur de changement de température élevée, l'admission de l'absorbeur de CO<sub>2</sub>, l'admission et la sortie du réacteur de méthanisation, la sortie du convertisseur d'ammoniaque et de la purge de la boucle de synthèse et du système de réfrigération. Les polluants comprennent du NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, et du gaz naturel. Des rejets de NO<sub>x</sub> lors de l'évasement du gaz de synthèse au démarrage ou des déclenchements sont estimés à 10 – 20 kg/heure sous forme de NO<sub>2</sub> [3, European Commission, 1997]. L'usine d'ammoniaque est démarrée par étapes. L'azote, chauffé par une chaudière de reformage primaire circule et ensuite la vapeur

est alimentée vers le reformeur depuis une chaudière auxiliaire. Le gaz alimenté passé initialement à travers un désulfurant et ensuite vers le reformeur. Les gaz produits sont ventilés, des parties suivantes du processus sont alors démarrées, avec une ventilation de chaque étape. Le convertisseur de la boucle de synthèse est généralement porté à température en utilisant un chauffage de démarrage à brûleurs. La séquence de démarrage entière prend un à deux jours. L'arrêt est l'inverse de la procédure de démarrage. Les usines d'ammoniaque tendent à tourner continuellement sur des périodes de temps étendues avec seulement de brèves interruptions qui nécessitent un arrêt partiel. Un arrêt pour cause de problème technique se produit en moyenne 5,7 fois par an. Ces procédures ont besoin de ventilation atmosphérique des grands volumes de gaz. Les débits sont généralement inférieurs à la moitié du débit de la capacité totale. Le principal problème de contrôle de la pollution est la façon d'éliminer ces gaz. Une pratique est de ventiler dans un endroit sûr. Si le gaz de purge de la boucle est ventilé, il est usuel de retirer d'abord l'ammoniaque par épuration ou autres moyens. L'alternative à la ventilation dans un endroit sûr est d'évaser les gaz. Les gaz ventilés sont hautement combustibles car ils contiennent de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du méthane. S'ils ne sont pas évasés, une inflammation spontanée peut se produire à la fin de la ventilation.

Tous les *catalyseurs* dans l'usine nécessitent d'être *remplacés* à la fin de leur durée vie usuelle. La durée de vie de chaque catalyseur varie considérablement avec la conception de l'usine [7, UK EA, 1999]. Si l'oxyde de zinc est utilisé comme bain de garde de désulfuration, le sulfure de zinc obtenu devra aussi être éliminé de temps en temps. Avec essentiellement du gaz naturel sans soufre, la durée de vie de la charge de l'oxyde de zinc peut dépasser 15 ans. Ces solides sont normalement retirés du site de manière payante par un entrepreneur spécialiste et pris pour recyclage de métal utilisable et élimination finale contrôlée.

## 2.2.6 Stockage et équipement de transfert

Pour plus de détail sur le stockage des matériaux encombrants et dangereux, y compris des informations spécifiques sur le stockage de l'ammoniaque, voir [5, European Commission, 2005] et les références incluses.

L'ammoniaque liquéfié des usines de production est soit utilisé directement dans des usines en aval ou transféré dans des caissons de stockage.

L'ammoniaque est généralement stocké en utilisant l'une ou l'autre des méthodes [1, EFMA, 2000] :

- le stockage complètement réfrigéré dans de grands caissons d'une capacité généralement de 10 000 à 30 000 tonnes (jusqu'à 50 000).
- le stockage pressurisé en sphères ou cylindres jusqu'à environ 3 000 tonnes
- caissons partiellement réfrigérés.

Une installation bien conçue, bien construite, bien exploitée et bien entretenue a une très faible probabilité d'avoir des fuites d'ammoniaque des proportions dangereuses. Cependant, bien que le risque résiduel soit petit, l'effet d'une fuite majeure sur les zones à population dense peut avoir une conséquence grave. C'est une pratique sensible que de fabriquer des stockages d'ammoniaque et des installations de manutention à une distance sûre des habitations domestiques, des écoles, des hôpitaux ou de toute zone où il peut y avoir un nombre substantiel de personne. Il n'est pas souhaitable que les caissons de stockage d'ammoniaque soient installés près d'installations où il y a un risque d'incendie ou d'explosion, puisque ceci pourrait porter atteinte à l'intégrité du caisson et augmenter la possibilité de rejets accidentels d'ammoniaque dans l'environnement.

## 2.3 Émissions actuelles et niveaux de consommation

### 2.3.1 Consommation d'énergie

Le Tableau 2.6 présente les niveaux de consommation d'énergie rapports pour la production d'ammoniaque. Un exemple pour le décompte du flux énergétique est indiqué dans le Tableau 2.5.

Débit d'énergie	Part %
ammoniaque des produits	71.9
chaleur de processus non recyclée	10.5
turbine de compresseur d'air	7.8
turbine de compresseur de syngaz	5.7
chaleur de gaz brûlés	2.4
turbine de compresseur de réfrigération	1.8
divers	0.6

Total	100
-------	-----

**Tableau 2.5 : Exemple de flux d'énergie dans une usine de production d'ammoniaque (1 350 tonnes/jour, reformeur primaire à brûleurs) [13, Barton and Hunns, 2000]**

### **2.3.1.1 Comparaison des chiffres de consommation d'énergie**

La comparaison des chiffres de consommation d'énergie sans connaissance précise de la conception et des critères d'évaluation peut être trompeuse. D'abord, l'état du produit d'ammoniaque devrait être noté. Relatif à la livraison de l'ammoniaque liquide vers les périmètres des installations à température ambiante, la production de vapeur d'ammoniaque à 3 bar à la même température économiserait 0,6GJ/tonne de NH<sub>3</sub>, alors que la livraison sous forme liquide à -33 ° C aurait besoins de 0,3 GJ/tonne de NH<sub>3</sub> supplémentaire. La température du media de refroidissement disponible a une influence considérable. Augmenter la température de l'eau de refroidissement de 20 à 30 ° C augmente la consommation d'énergie de 0,7 GJ/tonne de NH<sub>3</sub>. Un équilibre énergétique détaillé, listant toutes les importations et toutes les exportations, avec les facteurs de conversion caloriques utilisés pour la vapeur et l'électricité est nécessaire pour une comparaison juste des usines. De plus, l'énergie exportée peut avoir un effet bénéfique sur la consommation énergétique nette. La composition du gaz est aussi d'une certaine importance. La teneur en azote est marginalement avantageuse : 10 mol % d'azote mène à l'économie d'environ 0,1 GJ/tonne de NH<sub>3</sub>, alors qu'une teneur de 10 mol % de dioxyde de carbone ajouterait 0,2 GJ/tonne de NH<sub>3</sub> au total de la valeur de la consommation [15, Ullmanns, 2001].

## Chapitre 2

Processus de production	Charge d'alimentation	Carburant	Net	Remarque	Source
	<b>GJ(LHV)/tonne de NH<sub>3</sub></b>				
Reformage de vapeur en général	22 – 25	4–9			[6, German UBA, 2000] et références comprises dans [48, EFMA, 1995] (mis à jour en 2000)
			29.3		
			32 – 35		
			28.8 – 31.5		[1, EFMA, 2000]
			33.4	Avant optimisation énergétique (1 350 tonnes/jour, mise en marche en 1993). Après mise en œuvre des schémas d'amélioration : estimé à 29.4 GJ/tonne	[13, Barton and Hunns, 2000]
			30.6	Après remodelage (1 100 tonnes/jour, mise en service en 1971)	[14, Austrian Energy Agency, 1998]
			27.6 – 30.1	Selon les conditions locales, par ex. température de l'eau de refroidissement	[12, Uhde, 2004]
			31.5	IFFCO Aonla Unit 1	[26, Dipankar Das, 1998]
			31.0	Tata Fertilizers, Babrala	
			32.7	Nagarjuna Fertilizers	
reformage de vapeur conventionnel	22.1	7.2 – 9.0			[1, EFMA, 2000]

processus conventionnels avancés			29.2	Caractéristiques essentielles : retrait de CO <sub>2</sub> avec des solvants améliorés refroidissement indirect du réacteur d'ammoniaque utilisation de particules de catalyseurs plus petites Préchauffage de l'air de combustion Recyclage de l'hydrogène depuis le gaz de purge du réacteur d'ammoniaque	[3, European Commission, 1997] [7, UK EA, 1999]
reformage primaire réduit	23.4	5.4 – 7.2			[1, EFMA, 2000]
	26	6 – 8			[6, German UBA, 2000]

Processus de production	Charge d'alimentation	Carburant	Net	Remarque	Source
	GJ(LHV)/tonne de NH <sub>3</sub>				
			28.9	Caractéristiques essentielles : Retrait du CO <sub>2</sub> avec des solvants améliorés Refroidissement indirect du réacteur d'ammoniaque Utilisation de turbine à gaz pour entraîner le compresseur d'air	[3, European Commission, 1997] [7, UK EA, 1999]
reformage autothermique à échangeur de chaleur	24.8	3.6 – 7.2			[1, EFMA, 2000]
	27.5	4 – 8			[6, German UBA, 2000]
			31.8 <sub>x</sub>	Caractéristiques essentielles : Faible température de désulfuration Conversion de changement isothermique Utilisation de catalyseur de gaz de synthèse d'ammoniaque co-amélioré Système de retrait du CO <sub>2</sub> avec de l'absorbant de solide Alimentation de vapeur de processus par saturation du gaz d'alimentation avec les condensats de processus	[3, European Commission, 1997]
oxydation partielle	28.8	5.4 – 9.0	35.1 – 37.8		[1, EFMA, 2000]
	29 – 34	6–20			[6, German UBA, 2000] et références comprises dans [48, EFMA, 1995] (mis à jour en 2000)
			36		
			39 – 42		
			38.7	Caractéristiques essentielles : Unité Claus Lavage de l'azote liquide pour la purification finale du gaz de synthèse de l'oxydation partielle	[3, European Commission, 1997]

<sub>x</sub> Le niveau de consommation d'énergie nette est influencé par le facteur de conversion spécifique au site pour l'électricité importée et de débit de l'usine

**Tableau 2.6 : Niveaux de consommation d'énergie rapportés pour la production d'ammoniaque**

### 2.3.2 Émissions de NO<sub>x</sub>

Le Tableau 2.7 présente les niveaux de consommation d'énergie pour la production d'ammoniaque.

Processus de production	Niveaux d'émissions			Remarque	Source
	NO <sub>x</sub> exprimé en NO <sub>2</sub> , gaz sec				
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppmv	kg/tNH <sub>3</sub>		
Reformage de la vapeur avec un reformeur primaire à brûleurs	200 – 400	98 – 195	0.6 – 1.3		[1, EFMA, 2000]
	142 – 162			reformeur primaire équipé de RNCS, efficacité de réduction 30 – 50%, glissement d'ammoniaque <1–5mg/Nm <sub>3</sub>	[9, Austrian UBA, 2002]
	470			Avant 1992, sans mesures supplémentaires	DSM, Geleen (AFA-3)
	200			1992 – 2003, avec RNCS	
	150 – 160			2003, remplacement des 12 brûleurs de convection par des brûleurs à faible NO <sub>x</sub>	
	280			Réalisé avec RNCS	Kemira, Tertre
Reformage de vapeur en général	200 -400		0.6 – 1.3		[6, German UBA, 2000] et references comprises
	200		0.45	Estimé à 10 – 20 kg NO <sub>x</sub> /heure depuis l'évasement du gaz de synthèse lors du démarrage ou du déclenchement	
Processus conventionnels avancés	157		0.32	Retrait de l'ammoniaque des gaz de purge et des vapeurs instantanés dans la section de synthèse de l'ammoniaque Brûleurs à faible NO <sub>x</sub>	[3, European Commission, 1997]
	155 129		0.315 0.286	Niveaux de 2000 et 2004. Brûleurs à faible NO <sub>x</sub>	[33, VITO, 2005]



Processus de production	Niveaux d'émissions			Remarque	Source
	NO <sub>x</sub> exprimé en NO <sub>2</sub> , gaz sec				
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppmv	kg/tNH <sub>3</sub>		
reformage primaire réduit	90		0.27	Niveaux d'émission de NO <sub>x</sub> de l'ordre de 0,3 kg/t sont réalisés uniquement si le préchauffage de l'air <sub>x</sub> est effectué avec l'effluent gazeux depuis une turbine à gaz où il existe des concentrations faibles en oxygène et élevées en CO <sub>2</sub> . Si un préchauffage considérable de l'air est appliqué et qu'aucun effluent gazeux de turbine à gaz ne peut être utilisé, l'émission de NO <sub>x</sub> est de l'ordre de 130 mg/Nm <sub>3</sub> or 0.39 kg/tonne NH <sub>3</sub> . Le retrait de l'ammoniaque des gaz de purge et vapeurs instantanées dans la section de la synthèse de l'ammoniaque. Brûleurs à faible NO <sub>x</sub> .	[3, European Commission, 1997]
reformage autothermique à échangeur de chaleur _20	80% d'émission réduite comparées au reformage primaire à brûleurs				[1, EFMA, 2000]
	80		0.175 <sub>xx</sub>	chauffage d'air de processus	[3, European Commission, 1997]
			Auxiliary boiler	Retrait de l'ammoniaque des gaz de purge et des vapeurs instantanées dans la section de synthèse de l'ammoniaque	
oxydation partielle	< 700			chaudière auxiliaire	[1, EFMA, 2000]
	560		1.04	chaudière auxiliaire avec brûleur à faible NO <sub>x</sub>	[3, European Commission, 1997]
	185		0.41	Surchauffeur à brûleur à faible NO <sub>x</sub>	
	200 – 450			Surchauffeur	
	350		0.056	Post combustion thermique après l'unité Claus	
	200 – 450		0.2 – 0.5	Surchauffeur	[6, German UBA, 2000]
	700		1.3	chaudière auxiliaire	
	500		0.562	Surchauffeur	[28, Comments on D2, 2004]
	900		334	Post-combustion thermique	

<sub>x</sub> la source ne spécifie pas si l'air de processus ou de combustion est préchauffé

<sub>xx</sub> total, y compris l'équivalent de l'importation d'électricité

**Tableau 2.7 : Niveaux d'émission de NO<sub>x</sub> rapportés pour la production d'ammoniaque**

Processus		Unité	Remarque	Référence
-----------	--	-------	----------	-----------

vapeur de processus	reformage à vapeur	0.6 – 0.7	kg/kg NH <sub>3</sub>	à conversion stoechiométrique	[1, EFMA, 2000, 6, German UBA, 2000, 9, Austrian UBA, 2002]
		1.5		Apport total à un rapport S/C de 3.0	
		1.6		Pour chaque ligne de production de Agrolinz Melamin	
	oxydation partielle	1.2		Apport total	
Air de processus	reformage de vapeur conventionnel	1.1	kg air/kg NH <sub>3</sub>	Égal à 0.85kg N <sub>2</sub> /kg NH <sub>3</sub> . Les niveaux sont 50 – 100 % plus élevés que pour le reformage primaire réduit	
	oxydation partielle	4		Air alimenté vers l'unité de séparation de l'air	
Eau d'alimentation de chaudière		0.7 – 1.5	kg/kg NH <sub>3</sub>	Seule la consommation de vapeur de processus doit être remplie par de l'eau extérieure, en supposant que tous les condensats de vapeur soient recyclés. les quantités dépendent selon que le condensât est recyclé ou non. Des petites pertes supplémentaires et une importation/exportation potentielle de vapeur doivent être possibles en pratique. L'air et/ou l'eau de refroidissement différeront d'un site à un autre	
Solvants	extraction du CO <sub>2</sub>	0.02 – 0.04	kg/tonne NH <sub>3</sub>	Les solvants sont essentiellement des pertes par des fuites Le niveau est égal à environ 3 kg/heure pour une usine de capacité type.	
Additifs				Les additives de traitement standard et les agents de régénération sont utilisés dans les unités de traitement d'eau d'alimentation de chaudière. Les chiffres de la	

_Retrait du soufre	5					
_Reformage primaire	5					
_reformage secondaire	4					
_basculement en température élevée	10					
_basculement en température basse	20					
_Méthanation	2					
_Synthèse	10					

**Tableau 2.8 : Autres niveaux de consommation d'énergie rapportés pour la production d'ammoniaque**

### 2.3.4 Autres niveaux d'émissions

Le Tableau 2.9 présente d'autres niveaux d'émission rapportés pour la production d'ammoniaque.

. Paramètre	Processus	Niveau d'émissions			Remarque	Référence
		mg/Nm <sub>3</sub>	kg/t NH <sub>3</sub>	ppmv		

CH4	provenant de la désorption de CO2	10			Processus Selexol	
CH4		72			Processus Benfield	
CO _	125					
CO		0.4			Processus Selexol	
SO2	provenant du reformeur primaire	<0.1			à des niveaux de soufre de <0.5 mg/Nm3 dans le gas naturel Avec une teneur en soufre plus élevée dans le gaz naturel, on peut s’attendre à des niveaux de SO2 plus élevés	[9, Austrian UBA, 2002]
SO2	reformeur de vapeur primaire conventionnel à base de gaz	0.1 – 2	<0.01		selon de carburant, peut être calculé par l’équilibre des masses	[1, EFMA, 2000]
CO						
CO2		<10	<0.03			
		500		8 % in the flue-gas		
CO	oxydation partielle			30		
Poussière		<50				
H2S				0.3		
Méthanol				<100		

CO	Oxydation partielle, surchauffeur	95	0.105	100		Yara, Brunsbüttel [28, Comments on D2, 2004]
Méthanol		876	1.526			
H <sub>2</sub> S		0.1				
SO <sub>2</sub>		7				

Paramètre	Processus	Niveau d'émissions			Remarque	Référence
		mg/Nm <sub>3</sub>	kg/t NH <sub>3</sub>	ppmv		
Méthanol	Oxydation partielle, retrait de CO <sub>2</sub>			600		
SO <sub>2</sub>	Oxydation partielle, combustion post thermique	4500	1.676			
CO	Oxydation partielle, combustion post thermique	100	0.034			Yara, Brunsbüttel [28, Comments on D2, 2004]
BOD	Oxydation partielle, condensât de processus				80 mg/l, admission de l'usine de traitement	

Matières particulaires	Oxydation partielle, surchauffeur	10				[3, European Commission, 1997]
Méthanol		140				
H2S		0.5				
CO	Oxydation partielle, surchauffeur	7	0.016			
Méthanol		94	0.210			
H2S		0.3	0.001			
CO	Oxydation partielle, chaudière auxiliaire	8	0.016		Brûleurs à faibles NOx	
Matières particulaires	4.3	0.008				
Hydrocarbures	9	0.017				
SO2 _	1060	1.98				
SO2	Oxydation partielle, unité Claus				2 % de teneur en S dans le carburant	
SO2	Oxydation partielle, oxydant thermique après l’unité Claus	1340	2.18			
CO		5	0.001			
Matières particulaires		4	0.008			
Hydrocarbures		9	0.001			
NH3	Oxydation partielle, émission dans l’eau		0.130			
Matières particulaires	Reformeur primaire	5				

Paramètre	Processus	Niveau d'émissions			Remarque	Référence
		mg/Nm <sup>3</sup>	kg/t NH <sub>3</sub>	ppmv		

NH <sub>3</sub>	Synthèse de l'ammoniaque	75	0.040			
	Émissions fugitives			1 tonne NH <sub>3</sub> /an		
	Processus conventionnel avancé, émission dans l'eau		0.028		Séparateur de condensats de processus et recyclage vers l'eau d'alimentation de chaudière	[3, European Commission, 1997]
	Reformage primaire réduit, émission dans l'eau				Négligeable	
	Reformage autothermique d'échange de chaleur, émission dans l'eau		0.080		Fourniture de vapeur de processus par saturation du gaz d'alimentation avec les condensats de processus	
	Émissions dans l'eau avant l'installation d'une unité de séparation		0.7		25 m <sup>3</sup> /heure	[9, Austrian UBA, 2002]
			0.8		49 m <sup>3</sup> /heure	
	Glissement de NH <sub>3</sub> de la RNCS au niveau de reformeur primaire	1.1 – 5.1			Mesuré 4 fois/an	
	Gaz de purge de la synthèse de l'ammoniaque				18 kg NH <sub>3</sub> /an	
	Synthèse de l'ammoniaque, émissions dans l'air		0.014			[6, German UBA, 2000]
			0.011			
			0.032			
CO			0.006			
Hydrocarbures			0.009			
Déchets	En général		0.2		Catalyseurs et tamis moléculaires	[3, European Commission, 1997]
			0.07		Catalyseurs utilisés, 13 tonnes/an	[9, Austrian UBA, 2002]
			0.09		Catalyseurs utilisés, 31 tonnes/an	

**Tableau 2.9: Autres niveaux d'émission rapportés pour la production d'ammoniaque**



## 2.4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD

Le reformage conventionnel de la vapeur est décrit dans la Section 2.2.3. L'oxydation partielle est décrite dans la Section 2.2.4.

### 2.4.1 Processus conventionnels avancés

#### Description

Les différentes étapes de processus pour le processus de reformage de la vapeur conventionnelle sont intégrées en tenant compte de la masse et du flux d'énergie. Au cours des années de développement, une réduction considérable de la consommation d'énergie a été réalisée par l'amélioration des composants existants dans le processus. De plus, l'équipement d'aujourd'hui et les machines peuvent réaliser une efficacité thermodynamique considérable et un haut niveau de fiabilité. Une disponibilité en ligne dépassant les 93% n'est pas inhabituelle dans de telles usines. Les usines à processus conventionnel avancé sont généralement caractérisées par les points suivants :

- reformeur primaire à haut rendement utilisant de fortes pressions allant jusqu'à 40 bar
- équipés de brûleurs à faible  $\text{NO}_x$
- air stoechiométrique dans le reformeur secondaire (rapport stoechiométrique H/N)
- système de retrait de  $\text{CO}_2$  à faible énergie

0

Les différences de configurations offertes par divers entrepreneurs en ingénierie résultent généralement d'aménagements optimisés qu'ils utilisent et de l'utilisation de différentes conceptions d'équipement bien développées. Des exemples spécifiques de certaines techniques sont :

- augmentation des températures de l'alimentation mixte et de l'air de processus en ligne avec les limites actuelles pour les normes métallurgiques pour la construction. Ceci, à terme, assure un allumage réduit du reformeur et une augmentation de la pression de fonctionnement dans le reformeur, ce qui économise aussi de l'énergie requise pour la compression des gaz de synthèse.
- utilisation de la chaleur recyclée après le reformeur secondaire pour remonter et surchauffer la vapeur
- application de conceptions améliorées de réacteurs de changement à températures élevées pour moins de vapeur par rapport au carbone
- utilisation de conceptions de convertisseurs d'ammoniaque qui utilisent des catalyseurs de petite taille pour de plus fortes conversions
- assurance du recyclage efficace d'une grande proportion d'énergie de chaleur de réaction depuis la synthèse de l'ammoniaque. Ceci est réalisé par l'extraction de la chaleur depuis la synthèse de l'ammoniaque et en l'utilisant pour faire monter la vapeur à forte pression
- application d'une condensation de l'ammoniaque hautement efficace et un système de réfrigération

Les niveaux élevés d'émissions de  $\text{NO}_x$  du processus conventionnel sont essentiellement dus aux conditions d'allumage particulières dans le reformeur primaire. L'utilisation de techniques de brûleurs à faible  $\text{NO}_x$  minimise le niveau, mais des émissions de  $\text{NO}_x$  relativement élevées perdurent.

#### Avantages environnementaux réalisés

Comparé aux processus conventionnels, les avantages environnementaux suivants sont réalisés :

- ←• allumage du reformeur réduit, émissions de NO<sub>x</sub> plus faibles
- 0• économies d'énergie

1

Pour les niveaux d'émission et de consommation réalisables, voir :

- ←• Tableau 2.6 sur la consommation d'énergie
- ←• Tableau 2.7 sur les émissions de NO<sub>x</sub>
- ←• et Tableau 2.8 et Tableau 2.9 sur les autres niveaux.

#### **Effets cross média**

- émissions de NO<sub>x</sub> toujours relativement élevées

#### **Données opérationnelles**

Voir Description.

#### **Applicabilité**

Applicable aux usines nouvelles et existantes L'applicabilité dans les usines existantes nécessite une évaluation du cas particulier.

#### **Données économiques**

Des avantages de coûts peuvent être supposés.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Optimisation de l'usine et avantage de coût.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

## 2.4.2 Processus avec reformage primaire réduit et air de processus accru

### Description

Certains processus sont conçus pour le reformage primaire réduit par le transfert d'une partie du rendement sur le reformeur secondaire à cause de l'efficacité faible marginale du reformeur primaire. Le Tableau 2.10 montre les modifications de caractéristiques comparé au processus conventionnel.

Étape de processus	Description
<b>Allumage réduit dans le reformage primaire</b>	Dans cette configuration, le transfert de certaines fonctions du reformeur primaire vers le reformeur secondaire réduit le niveau du reformage primaire pris en charge. Par conséquent, on observe moins d'allumage et donc moins de formation de NO <sub>x</sub> . L'apport en chaleur dans le reformeur primaire est réduit et la température de sortie de processus est baissée d'environ 700 ° C, l'efficacité d'allumage est accrue, et la taille et le coût du reformeur primaire sont réduits. Les conditions de fonctionnement plus douces prolongent la vie des tubes du catalyseur et du collecteur de sortie. L'étendue du reformage est réduite selon l'apport en chaleur plus faible et la température plus basse. Il y a une légère diminution du ratio vapeur – carbone, comparé à la conception conventionnelle.
<b>apport accru en air de processus vers le reformeur secondaire</b>	Un apport réduit en chaleur dans le reformeur primaire signifie que l'allumage interne accru est nécessaire pour réaliser approximativement le même niveau de reformage total. Le glissement de méthane légèrement supérieur dans ce type de processus est acceptable car la plupart du méthane sera retirée lors de l'étape de purification cryogénique. Le besoin en air de processus est jusqu'à 50% plus élevé que dans le processus conventionnel. Ceci nécessite une capacité de compression et une consommation d'énergie accrues. Le compresseur d'air de processus peut être entraîné par une turbine à gaz, avec le gaz d'échappement, provenant de la turbine, utilisé comme air de combustion dans le reformeur primaire. Du surplus de vapeur est disponible pour l'exportation lorsqu'une turbine est utilisée.
<b>Conversion de changement, retrait du CO<sub>2</sub> et méthanation</b>	Ces étapes ne sont pas très différentes du processus conventionnel. voir Tableau 2.6
<b>Purification finale cryogénique</b>	Dans le processus de purification, le surplus d'azote, la plus grande partie du méthane résiduel et une partie de l'argon sont retirés du gaz de synthèse par condensation à une température d'environ -180°C. Le mélange de méthane et d'azote retiré est utilisé comme carburant dans le reformeur primaire. Le gaz de synthèse purifié est alors presque sans impuretés, sauf pour une petite partie d'argon, d'hélium et de méthane. Comparé au processus conventionnel, le haut niveau de pureté évite un flux de gaz de purge important dans la boucle de synthèse de l'ammoniaque. La vapeur instantanée qui provient de la dépressurisation de l'ammoniaque condense entraîne en effet une petite quantité d'argon toujours dans la boucle. L'énergie de refroidissement est fournie par expansion du flux principal de gaz dans un détendeur turbo et par l'expansion de la grande fraction de gaz contenant du méthane.

<b>Synthèse de l'ammoniaque</b>	Le retrait de l'essentiel des impuretés du gaz de synthèse de remplissage est une amélioration important, compare à la purification conventionnelle par méthanation uniquement. Ensemble, la plus grande conversion par passage et le flux de purge réduit résulte en une boucle de synthèse de l'ammoniaque plus efficace.
---------------------------------	---

**Tableau 2.10 : Caractéristiques de processus avec reformage primaire réduit**

### **Avantages environnementaux réalisés**

Les principales améliorations sont:

- formation plus faible de NO<sub>x</sub>
- minimisation de la consommation d'énergie
- efficacité d'allumage accrue dans le reformeur primaire
- vie prolongée des tubes du catalyseur et du collecteur de sortie
- plus grande conversion par passage et flux de purge réduit résulte en une boucle de synthèse de l'ammoniaque plus efficace.

Pour les niveaux d'émission et de consommation réalisables, voir :

- Tableau 2.6 sur la consommation d'énergie
- Tableau 2.7 sur les émissions de NO<sub>x</sub>
- et Tableau 2.8 et Tableau 2.9 sur les autres niveaux.

### **Effets cross média**

- consommation d'énergie accrue pour la compression due aux besoins en air de processus accrus

### **Données opérationnelles**

Voir Description.

### **Applicabilité**

Applicable aux nouvelles usines

### **Données économiques**

Avantages de coûts supposés.

### **Force motrice pour l'exécution**

Optimisation de l'usine et avantage de coût.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

### 2.4.3 Reformage autothermique à échangeur de chaleur

#### Description

D'un point de vue thermodynamique, c'est du gaspillage que d'utiliser la chaleur de haut niveau du gaz de sortie du reformeur secondaire et des gaz brûlés du reformeur primaire, tous deux à des températures d'environ 1 000 ° C, uniquement pour faire monter la vapeur. Les développements récents ont pour objectif de recycler cette chaleur vers le processus même, en utilisant la teneur de la chaleur du gaz du reformeur secondaire dans un reformeur primaire récemment développé (reformeur chauffé au gaz, reformeur à échange de chaleur), éliminant ainsi l'utilité d'un fourneau de reformeur à allumage. Un surplus d'air ou d'oxygène-air enrichi est nécessaire dans le reformeur secondaire pour atteindre l'équilibre de chaleur dans cette conception autothermique.

La chaleur pour la réaction de reformage est fournie aux tubes de reformage par le gaz chaud de processus depuis le reformeur secondaire. Dans un reformeur primaire d'échange de chaleur, le surplus d'air doit être alimenté vers le reformeur secondaire pour assurer un équilibre de chaleur entre ces deux étapes, et ceci résulte en une quantité sur-stoechiométrique d'azote dans le gaz. Le réacteur de changement de température élevée et le réacteur de changement à faible température sont, dans cette technique, aussi remplacés par un simple réacteur de changement isothermique à température moyenne utilisant la chaleur de la conversion de changement pour la saturation du gaz de processus avec la vapeur et recyclant les condensats de processus. Un système d'« adsorption modulée en pression » (AMP) est utilisé pour retirer le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone et le méthane résiduels, pour produire un gaz de synthèse purifié. Un système de purification cryogénique peut devoir être incorporé dans le processus pour retirer le surplus d'azote. Le convertisseur de synthèse modifié utilisant un catalyseur amélioré résultant en une pression de synthèse d'ensemble plus faible simplifie de processus davantage.

D'autres configurations de conception de reformeur primaire d'échange de chaleur utilisent des étapes alternatives pour la réaction de changement et la purification du gaz de synthèse et la synthèse de l'ammoniaque compare à ce qui précède. Dans une de ces alternatives, uniquement un tiers de l'alimentation passe à travers le reformeur échangeur avec la quantité résiduelle étant envoyée directement vers le reformeur secondaire (autothermique), qui utilise de l'air enrichi (30% de O<sub>2</sub>) plutôt que du surplus d'air. La synthèse de l'ammoniaque utilise un nouveau catalyseur à base de ruthénium.

#### Avantages environnementaux réalisés

- émissions dans l'air sont réduites de manière importante par élimination des gaz brûlés du reformeur primaire
- émissions de NO<sub>x</sub> peuvent être réduites de 50% ou plus, selon l'étendue de la combustion auxiliaire dans l'usine comparée au reformage de vapeur conventionnel.

0Pour les niveaux d'émission et de consommation réalisables, voir :

- Tableau 2.6 sur la consommation d'énergie
- Tableau 2.7 sur les émissions de NO<sub>x</sub>
- et Tableau 2.8 et Tableau 2.9 sur les autres niveaux.

### **Effets cross média**

- de l'énergie peut devoir être importée pour entraîner l'équipement mécanique
- consommation énergétique totale plus élevée comparée à d'autres conceptions de reformage

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Applicable aux nouvelles usines

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Cette conception d'usine permet la construction d'une usine qui peut être démarrée rapidement.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997], jusqu'à présent sept installations de capacités de 350 à 1 070 tonnes par jour ont été construites et sont exploitées.

## 2.4.4 Remodelage : capacité accrue et efficacité énergétique

### Description

Le remodelage d'une usine d'ammoniaque à reformage primaire réduit âgée de 20 ans (1 100 tonnes/jour) a pour but d'améliorer l'efficacité de la combinaison fourneau/turbine à gaz à reformeur primaire par préchauffage extensif de l'alimentation mixte allant vers le fourneau et par l'installation d'une turbine à gaz hautement efficace dont les conditions de fonctionnement peuvent être adaptées pour convenir aux besoins en oxygène du fourneau. Le Tableau 2.11 donne un aperçu des mesures mises en place.

Mesure	Description
<b>préchauffage étendu de l'alimentation d'hydrocarbures/vapeur</b>	Pour réduire la consommation de gaz de chauffage, le rendement de la section radiante a été diminué par préchauffage étendu du mélange hydrocarbures/vapeur avant qu'il n'atteigne les tubes du catalyseur Ceci a été fait par l'installation d'un nouveau serpentin préchauffé d'alimentation mixte hautement allié dans la section de convection du fourneau De cette manière, la chaleur radiante est substituée par la chaleur disponible dans la section de convection à un niveau de température suffisamment élevé.
<b>Nouvelle turbine à gaz</b>	Un deuxième facteur clé dans la réalisation d'économies de gaz de chauffage a été l'installation d'une turbine à gaz de deuxième génération. La quantité d'oxygène disponible dans les gaz d'échappement de cette machine correspond de près aux besoins en oxygène du fourneau reformeur primaire. De cette manière, le flux à travers la boîte radiante du fourneau est minimisé et permet de hautes températures nécessaires dans la boîte d'allumage avec une consommation moindre de gaz de chauffage.
<b>Modifications des brûleurs</b>	À cause du faible surplus d'oxygène, les brûleurs du fourneau ont nécessité des modifications pour assurer une distribution adéquate du gaz d'échappement de la turbine vers les brûleurs. Ceci est important pour obtenir une combustion complète du carburant du fourneau et pour assurer un rejet uniforme dans la boîte d'allumage. Ce dernier problème est critique pour la durée de vie des tubes du catalyseur, car la surchauffe locale des tubes pourrait causer des défaillances prématurées des tubes. Après remodelage, l'énergie de la nouvelle turbine à gaz est insuffisante pour entraîner le compresseur d'air, donc la turbine de soutien à vapeur a été éliminée. Les gaz d'échappement de la turbine à gaz montre des températures d'environ 520 ° C et tous les échappements sont envoyés à travers la section radiante pour fournir assez d'oxygène pour la combustion dans le fourneau.

<b>Réarrangement des serpentins et ajout de surface supplémentaire</b>	À cause du rendement d'allumage réduit et parce qu'une part plus grande de la chaleur totale est absorbée dans le processus de reformage (serpentin préchauffé d'alimentation mixte + tubes radiants), une charge de chaleur plus faible est disponible pour le reste de la section de convection. Pour cette raison, tous les serpentins de convection dans la section de recyclage de chaleur ont été revérifiées pour les besoins du processus de remodelage et, là où c'était nécessaire, de la surface supplémentaire a été ajoutée. Le réaménagement des serpentines de convection qui est une part intégrale du remodelage de fourneau proposé, sert aussi un autre objectif : la conservation de la chaleur est optimisée par la réduction des pertes de rejets.
<b>entretien</b>	Environ 50% de l'augmentation de l'efficacité est réalisée par le rétablissement de l'état d'origine de l'usine, par exemple en bouchant les fuites.

**Tableau 2.11 : Quelques mesures mises en œuvre pour remodeler une usine de 20 ans**

### **Avantages environnementaux réalisés**

- émissions de NO<sub>x</sub> réduites à <200 mg/Nm<sup>3</sup> dû à un faible surplus d'oxygène
- réduction de la consommation d'énergie (avant et après le remodelage) de 36,0 à 31,1 GJ/tonne (carburant + alimentation)
- consommation d'énergie nette après remodelage : 30,6 GJ/tonne.

### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

### **Données opérationnelles**

Pas de donnée spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Ceci est une technique intégrée applicable dans les usines de reformage de vapeur existante.

### **Données économiques**

Investissement total : EUR 5 700 000

Le délai de remboursement était de moins d'un an.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages environnementaux et économiques.



## Références à des ouvrages et usines exemples

[14, Austrian Energy Agency, 1998], [74, Verstele and Crowley, 1997], Yara ammonia unit C, Sluiskil

## 2.4.5 Pré-reformage

### Description

Un pré-reformeur installé avant le reformeur primaire, combine avec un projet d'économie de vapeur, réduit la consommation d'énergie et réduit marginalement les émissions de NOx. Le pré-reformage se produit à travers un bain de catalyseur fonctionnant adiabatiquement avant le reformeur primaire. Le gaz refroidi a besoin d'être réchauffé avant de passer dans le reformeur primaire. Le rendement du reformage primaire est réduit car moins d'allumage est nécessaire (moins d'émissions de NOx) permettant en même temps de réaliser un rapport S/C plus faible (économies d'énergie).

### Avantages environnementaux réalisés

- jusqu'à 5 – 10 % de réduction de charge de chaleur (consommation d'énergie réduite)
- émissions réduites dans l'air.

### Effets cross média

Aucun supposé possible.

### Données opérationnelles

Aucune information fournie.

### Applicabilité

Ceci est une technique intégrée applicable dans les usines de reformage de vapeur existantes et nouvelles et dans les usines de reformage primaire réduit.

### Données économiques

Les améliorations combinées de réductions de NOx et l'utilisation du surplus de vapeur depuis une source adjacente conduisent à une économie de coûts d'ensemble.

### Force motrice pour l'exécution

Conversion d'économies de vapeur en économies de gaz de chauffage.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[3, European Commission, 1997], [73, Riezebos, 2000]

## **2.4.6 Audits énergétiques**

### **Description**

Le but d'un audit énergétique est de caractériser la consommation d'énergie d'une usine de processus importante et complexe et d'identifier les opportunités d'améliorer l'efficacité énergétique. La mise en œuvre d'un audit complet et détaillé implique une quantité importante de temps et d'effort et donc il est normal de procéder par des séries d'étapes structurées. Ces étapes identifient le potentiel en matière d'amélioration avec des dépenses minimales et fournissent une série de points auxquels des décisions peuvent être prises pour procéder à d'autres études, selon les économies potentielles qui ont été identifiées. Une approche par étape à un audit énergétique inclurait normalement les étapes suivantes :

#### *Étape 1 – benchmarking préliminaire*

Ceci fournit une évaluation rapide initiale du potentiel pour l'amélioration de la consommation d'énergie. Ceci est effectué en répondant à des questions de base sur les performances de l'usine, histoire des modifications et consommation en utilités. Faire la comparaison avec les normes de l'industrie donne une grande indication du descriptif pour l'amélioration de la consommation d'énergie de l'unité.

#### *Étape 2 – audit exploratoire*

Ceci implique une compréhension plus complète du fonctionnement de l'usine, y compris la détermination de l'équilibre de la chaleur et des matériaux de l'usine. Cet audit identifiera un certain nombre de changements simples qui sont enclins à apporter une amélioration rapide dans la performance de l'usine. Il identifiera aussi un certain nombre d'autres zones qui pourraient avoir besoin de plus d'étude.

#### *Étape 3 – audit énergétique en profondeur*

La troisième étape du processus de l'audit énergétique implique une évaluation plus détaillée du fonctionnement de l'usine et du descriptif pour les améliorations. Un audit en profondeur comprend :

- ←• collecte de données
- ←• modelage de cas de base
- ←• discussions sur site
- ←• développement et évaluation des modifications pertinentes
- ←• révision et rapport

### **Avantages environnementaux réalisés**

- fournit la base pour les stratégies d'amélioration.

### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

## Données opérationnelles

Aucune information fournie.

## Applicabilité

Généralement applicable.

[18, J. Pach, 2004]: L'évaluation de *routine* de l'efficacité énergétique comprend :

- ←• calcul journalier ou hebdomadaire de la consommation d'énergie
- ←• réconciliation mensuelle ou trimestrielle de la production d'ammoniaque
- ←• surveillance de routine des opérations d'unité clé pour identifier les pertes anormales
- ←• revue de routine de la disponibilité de vapeur et de la demande
- ←• réparation et entretien de l'isolation
- ←• identification des opportunités appropriées pour l'amélioration de l'efficacité énergétique.

La liste de vérification de l'énergie quotidienne suivante est utilisée par une usine en exemple :

liste de vérification de l'énergie d'une usine d'ammoniaque				
		Date de production :		
Description	Unité	Norme	Réelle	Remarques
Sections de reformage				
Surplus d'oxygène (O <sub>2</sub> AT11)	%	0.8 – 1.2		
État de la flamme du brûleur		Platte, pas de fumée		
Système de retrait du CO <sub>2</sub> /méthanation				
Vapeur nécessaire/réelle	tonnes/heure			
Flux de solution charbonneuse nécessaire/réelle	m <sup>3</sup> /heure			
Système de vapeur				
SiO <sub>2</sub> dans la purge sous pression selon le labo	ppm			
condition de ventilation KS (visuel)		Pas de vapeur		
O <sub>2</sub> PV302 op	%	0		
KS/HS op de descente	%	<1		
ventilation du gaz de processus, s'il y en a				
Condition d'éclat (visuel)		Pas de flamme		
Énergie spécifique				

Énergie spécifique (alimentation)	GJ/tonne	24.33		
Énergie spécifique (carburant)		6.53		
Énergie spécifique (alimentation + carburant)		30.86		
Énergie spécifique comprenant les utilités, cible		32.38		
Vérifié par :		Révisé par :		

**Tableau 2.12 : Exemple de liste de vérification de l'énergie quotidienne pour une usine d'ammoniaque**

### **Données économiques**

Aucune information fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages environnementaux et économiques.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[13, Barton and Hunns, 2000, 18, J. Pach, 2004, 71, Maxwell and Wallace, 1993]

## 2.4.7 Contrôle de processus avancé

### Description

Un système de contrôle de processus avancé (CPA) a été mis en œuvre avec succès dans une usine d'ammoniaque en 2004. Le CPA est un modèle de base ou un modèle prédictif et la mise en œuvre n'a pas eu un effet négatif important sur le fonctionnement et l'arrêt de l'usine n'a pas été nécessaire ni provoqué. Avec le CPA en ligne dans une usine exemple, la production est stable à des niveaux d'enregistrement élevé.

Le CPA fournit une optimisation *balancée et hiérarchique*. *Hiérarchique* signifie qu'il y a différentes classes de problèmes d'optimisation. Ce n'est que lorsqu'une classe a été résolue et que davantage de liberté sont disponibles que la classe de priorité suivante sera résolue. Grâce à cette caractéristique, le CPA est capable de soutenir des stratégies de contrôle adaptées à des scénarios spécifiques, par exemple, où la sécurité de l'usine devient la priorité sur la qualité ou là où la qualité devient la priorité par rapport à l'économie d'énergie. *Balancé* signifie que dans un problème d'optimisation, une des variables est plus importante que les autres (par ex. parce que cela coûte plus cher).

### Avantages environnementaux réalisés

Dans l'usine exemple de référence, les bénéfices sur la capacité de production et/ou la consommation d'énergie sont importants.

### Effets cross média

Aucun supposé possible.

### Données opérationnelles

Aucune information fournie.

### Applicabilité

Généralement applicable. La mise en œuvre du même CPA devait commencer pour l'unité d'ammoniaque D de la société en 2005 et était planifiée pour plusieurs autres unités.

### Données économiques

Des bénéfices de coût importants. Dans l'usine en exemple, le remboursement a en fait commencé dès la première phase du projet où le contrôle complet et la stratégie de fonctionnement de l'usine ont été révisés et reconsidérés.

### Force motrice pour l'exécution

Avantages en coûts dans l'usine en exemple.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[19, IPCOS, 2004], Yara ammonia unit E, Sluiskil

## **2.4.8 Utilisation de turbine à gaz pour piloter le compresseur de l'air de processus**

### **Description**

Lorsqu'on utilise une turbine à vapeur de condensation pour piloter le compresseur de l'air de processus, plus de la moitié de l'énergie contenue dans la vapeur est transférée vers le média de refroidissement et perdue. Une alternative est l'installation d'une turbine à gaz pour piloter le compresseur de l'air de processus et l'utilisation des gaz d'échappement chauds, qui contiennent toujours assez d'oxygène, comme air de combustion préchauffé dans le reformeur primaire. Une efficacité globale pour les opérations de pilotage et de préchauffage de plus de 90% peut être atteinte en utilisant cette technique. Le préchauffage de l'air de combustion fait réaliser des économies dans la consommation de carburant pour l'allumage de reformeur mais la température plus élevée de la flamme peut augmenter la formation de  $\text{NO}_x$ .

### **Avantages environnementaux réalisés**

- économies d'énergie considérables

### **Effets cross média**

- augmentation potentielle des émissions de  $\text{NO}_x$

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Ceci est une technique intégrée applicable aux usines de reformation de vapeur nouvelles, et est une technique typique appliquée dans les usines de reformation primaire réduite.

### **Données économiques**

Aucune information fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Économies de coûts

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.9 Unité Claus combinée et traitement du gaz de fin**

### **Description**

Dans une unité Claus, une partie du  $\text{H}_2\text{S}$  est brûlée en  $\text{SO}_2$  qui ensuite réagit avec le  $\text{H}_2\text{S}$  restant dans un catalyseur pour produire du soufre élémentaire condensé à partir de la phase gazeuse. Les processus Claus dans des concepts varies sont des techniques de pointe pour le recyclage du soufre depuis les flux contenant du  $\text{H}_2\text{S}$ . Pour recycler davantage le soufre, on applique ensuite un traitement du gaz de fin.

Pour plus d'informations sur les unités Claus et le traitement des gaz de fin, voir [8, European Commission, 2002].

### **Avantages environnementaux réalisés**

- recyclage du soufre avec des efficacités de 98.66 à 99.99 % lié à la combinaison de l'unité Claus et au traitement des gaz de fin [8, European Commission, 2002].

### **Effets cross média**

Voir [8, European Commission, 2002].

### **Données opérationnelles**

Voir [8, European Commission, 2002].

### **Applicabilité**

Cette technique est applicable aux usines nouvelles et existantes d'oxydation partielle.

### **Données économiques**

Voir [8, European Commission, 2002].

### **Force motrice pour l'exécution**

Voir [8, European Commission, 2002].

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[3, European Commission, 1997, 8, European Commission, 2002]

## **2.4.10 RNCS au niveau du reformeur primaire**

### **Description**

Le processus de Réduction Non-Catalytique Sélective (RNCS) est une mesure secondaire pour réduire les oxydes d'azote déjà formés dans les gaz brûlés d'une unité de combustion. Au sein de l'unité de RNCS se produisent l'injection de l'additif et la réaction des oxydes d'azote en azote et eau. Il est utilisé sans catalyseur à une température entre 850 et 1 000 °C. Dans les usines d'ammoniaque, normalement l'ammoniaque est utilisée comme agent de réduction, puisqu'il est disponible sur site.

Le créneau de température est d'une importance considérable car, au delà, l'ammoniaque est oxydé et donc encore plus de NO<sub>x</sub> est produit, et en deçà, le taux de conversion est trop faible et l'ammoniaque non converti est émis dans l'air. De plus, avec les changements de charges la configuration de la température dans la section de conversion changera. Pour ajuster le créneau de température requise avec l'injection d'ammoniaque, plusieurs niveaux d'injection sont nécessaires.

La réaction des oxydes d'azote et de l'ammoniaque/urée dans l'eau et l'azote dépend fortement de la température et du temps de rétention dans l'écart de température requise, ainsi que du rapport ammoniaque – oxydes d'azote. Tel que déjà mentionné, le créneau de température pour l'ammoniaque et l'ammoniaque caustique est de 850 à 1 000°C, la température optimum étant de 870 °C. En comparaison, le créneau de température lors de l'utilisation de l'urée (800 à 1 100°C) avec une température optimum de 1 000°C.

Le temps de rétention dans le créneau de température requis est de l'ordre de 0,2 – 0,5 secondes. Une fois de plus, l'optimisation est requise en ce qui concerne le rapport molaire de NH<sub>3</sub> - NO<sub>x</sub>. Le taux de retrait de NO<sub>x</sub> est favorisé par un rapport accru, mais en attendant le glissement de l'ammoniaque augmente aussi, conduisant à une pollution plus importante des unités suivantes (par ex. les échangeurs de chaleur, conduits de gaz brûlés). Afin de neutraliser ces deux effets contraires, un rapport de NH<sub>3</sub> - NO<sub>x</sub> situé entre 1,5 et 2,5 a été identifié comme étant optimum.

### **Avantages environnementaux réalisés**

Généralement, avec la RNCS un taux de réduction de 40 – 70 % est réalisable [11, European Commission, 2003].

Les usines d'ammoniaque autrichiennes, qui sont équipées de RNCS au niveau du reformeur primaire, réalisent des taux de réduction de NO<sub>x</sub> de 30 – 50 % et les niveaux d'émission de 140 – 160 mg/Nm<sup>3</sup>. La limite du glissement de l'ammoniaque est de 10 mg/Nm<sup>3</sup> [9, Austrian UBA, 2002].

Le glissement de l'ammoniaque est de 1 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> [17, 2nd TWG meeting, 2004].



## Effets cross média

La plupart des problèmes avec les applications de RNCS sont liés à la distribution non uniforme d'additif au sein de la chambre de combustion. Par conséquent, l'optimisation du système de distribution est requise. Les systèmes de distribution spéciaux sont utilisés pour gagner une distribution optimale de l'ammoniaque et des gaz brûlés.

Afin de réaliser un taux d'abattement et un faible glissement de  $\text{NH}_3$ , de l'additif et du  $\text{NO}_x$  dans les gaz brûlés doivent subir un mélange suffisant.

- ←• potentiel pour la formation de  $\text{N}_2\text{O}$
- ←• consommation de  $\text{NH}_3$

## Données opérationnelles

Voir Description.

## Applicabilité

En général, la RNCS est applicable aux usines d'ammoniaque nouvelles et existantes. La RNCS est particulièrement considérée comme une mesure de réduction efficace pour les usines existantes. La RNCS est une option pour la remise à niveau du reformeur primaire, puisqu'elle peut être mise en place dans les usines existantes.

La remise à niveau est considérée comme appropriée dans le cas de fourneaux Kellogg, et probablement impossible avec les fourneaux Foster Wheeler. Certains fourneaux ne permettront pas de fournir la bonne gamme de température/les temps de rétention [17, 2nd TWG meeting, 2004].

## Données économiques

Comme l'agent de réduction est disponible sur site, les coûts d'équipement et de fonctionnement sont plus faibles comparés à d'autres usines de combustion. Dans les usines d'ammoniaque, l'équipement pour une unité de stockage d'additif n'est pas nécessaire.

## Force motrice pour l'exécution

Émissions de  $\text{NO}_x$  réduites.

## Références à des ouvrages et usines exemples

- ←• les deux lignes de production d'ammoniaque de Agrolinz Melamin étaient équipées de la RNCS entre 1998 et 2000
- ←• DSM, Geleen
- ←• Kemira, Tertre
- ←[9, Austrian UBA, 2002, 10, European Commission, 2005, 11, European Commission, 2003]
- ←

## **2.4.11 Systèmes améliorés de retrait du CO<sub>2</sub>**

### **Description**

Le CO<sub>2</sub> formé dans le processus de gazéification et le processus de conversion de changement est normalement retiré par épuration avec un solvant. Dans les processus, de l'énergie mécanique est nécessaire pour faire circuler le solvant et, dans la plupart des cas, de la chaleur est nécessaire pour régénérer la solution. De cette manière, du CO<sub>2</sub> presque pur est recyclé qui est typiquement ventilé, bien qu'il puisse être utilisé dans d'autres processus, par exemple dans la production d'urée. Les systèmes de retrait du CO<sub>2</sub> utilisant des solvants améliorés consomment substantiellement moins d'énergie que les autres systèmes. La consommation d'énergie d'un système de retrait de CO<sub>2</sub> dépend aussi de la manière dont il est incorporé dans l'usine d'ammoniaque, et est affecté par la pureté du syngaz et du recyclage du CO<sub>2</sub>.

Une technique simple, relativement peu onéreuse pour améliorer la consommation d'énergie des systèmes de retrait du « CO<sub>2</sub> de carbonate de potassium chaud » est d'ajouter des catalyseurs spéciaux.

### **Avantages environnementaux réalisés**

Des économies d'énergie de 30 – 60 MJ/kmol de CO<sub>2</sub> (environ 0,8 – 1,9 GJ/tonne de NH<sub>3</sub>) sont possibles.

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

La technique intégrée s'applique à toutes les usines d'ammoniaque à reformage de vapeur existantes et nouvelles.

### **Données économiques**

Avantages de coûts supposés.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[3, European Commission, 1997]

### 2.4.12 Préchauffage de l'air de combustion

#### Description

L'air de combustion est normalement chauffé avec la chaleur perdue du reformeur primaire ou des gaz brûlés de la chaudière auxiliaire. Les températures des flammes accrues dans le préchauffage de l'air conduit à des niveaux d'émission de NO<sub>x</sub> plus grands. Si une quantité importante de préchauffage de l'air est appliquée et qu'aucuns gaz perdus de turbine à gaz ne peuvent être utilisés, une valeur de 90 mg/Nm<sup>3</sup>; 270 g/tonne de NH<sub>3</sub> pourraient augmenter à 130 mg/Nm<sup>3</sup>; 390 g/tonne de NH<sub>3</sub>.

#### Avantages environnementaux réalisés

- économies d'énergie

#### Effets cross média

Émissions de NO<sub>x</sub> accrues.

#### Données opérationnelles

Aucune information fournie.

#### Applicabilité

Ceci est une technique intégrée applicable dans les usines de reformage de vapeur existantes et nouvelles.

#### Données économiques

Avantages en coût.

#### Force motrice pour l'exécution

Avantages en coût.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[3, European Commission, 1997]

### **2.4.13 Désulfuration à basse température**

#### **Description**

Dans les unités standard de désulfuration, l'énergie requise pour le chauffage du gaz d'alimentation provient des gaz brûlés du reformeur à allumage. Cependant, dans des concepts utilisant un reformeur échangeur chauffé par l'effluent du reformeur secondaire, une source d'énergie indépendante est nécessaire pour préchauffer le gaz d'alimentation, ce qui peut être un chauffage à allumage de gaz avec davantage d'émission de NO<sub>x</sub>. L'utilisation de catalyseurs de désulfuration avec une température de fonctionnement plus basse peut utiliser la vapeur à basse température pour chauffer le gaz d'alimentation, au lieu de son allumage direct. De cette manière, les émissions de NO<sub>x</sub> de l'unité de désulfuration sont évitées.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• économies d'énergie
- ←• évite une source supplémentaire d'émissions

#### **Effets cross média**

Improbable.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Une technique intégrée applicable dans la section de désulfuration d'usines nouvelles et existantes de reformage d'échange de chaleur autothermique.

#### **Données économiques**

Avantages de coûts supposés.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.14 Conversion de changement isothermique**

### **Description**

Des températures plus basses favorisent la forte conversion de changement exothermique. De ce fait, la chaleur doit être extraite pour réaliser une concentration de CO faiblement résiduelle. Dans les usines conventionnelles, ceci est réalisé en deux étapes : conversion de changement à température élevée (330 – 440 °C) et conversion de changement à faible température (200 – 250 °C), en utilisant les différents types de catalyseurs. Le gaz est refroidi entre les deux étapes.

Aussi, un système à une seule étape peut être utilisé plutôt que l'approche à deux étapes. Alors, la conversion est réalisée isothermiquement par retrait continu de la chaleur du bain du catalyseur, en utilisant des tubes de refroidissement. De cette manière, le besoin en catalyseur de changement à haute température conventionnel contenant du chrome n'est plus nécessaire. Alors que se produit le changement isothermique sans catalyseur à chrome, la réaction Fisher-Tropsch ne se produit pas dans le réacteur de changement, permettant ainsi un rapport plus faible vapeur-carbone. La synthèse Fischer-Tropsch est la réaction de l'hydrogène avec le monoxyde de carbone, dioxyde de carbone ou mélanges de ces oxydes de carbone (synthèse) pour produire un ou plusieurs composés de carbone, par exemple des hydrocarbures, alcools, éthers, acides, cétones et aldéhydes.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• économie d'énergie
- ←• pas nécessaire d'éliminer un catalyseur usagé contenant du chrome
- ←• le temps de démarrage du changement isothermique à une étape est réduit comparé aux systèmes conventionnels à deux étapes, induisant des émissions plus faibles.

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Cette technique intégrée est surtout applicable dans les usines de reformage d'échange de chaleur autothermique.

### **Données économiques**

Aucune information fournie.

## **Force motrice pour l'exécution**

Économie d'énergie

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[3, European Commission, 1997]

### **2.4.15 Utilisation de particules de catalyseur plus petites dans les convertisseurs d'ammoniaque**

#### **Description**

La plus grande activité des particules de catalyseur plus petites résulte en un taux de circulation réduit et/ou une pression de synthèse réduite. Une autre conséquence est qu'un volume de catalyseur plus petit est nécessaire. Le point négatif est une chute de pression plus importante, qui pourrait avoir un contre effet sur les économies d'énergie.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- économies d'énergie

#### **Effets cross média**

Improbable.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Ceci est une technique intégrée applicable dans les usines de reformage de vapeur et d'oxydation partielle existantes et nouvelles.

#### **Données économiques**

Avantages de coûts supposés.

## **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[3, European Commission, 1997]

### **2.4.16 Séparation et recyclage des condensâts de processus**

#### **Description**

La condensation du surplus de vapeur dans le gaz en aval de la conversion de changement forme un condensât de processus. Ce condensât contient du  $\text{NH}_3$  et du  $\text{CH}_3\text{OH}$  contaminant, qui peuvent être retirés par séparation avec la vapeur de processus et ensuite recyclés vers le reformeur primaire. Le condensât séparé, pouvant toujours contenir des quantités infimes d'impuretés, peut être recyclé vers l'eau d'alimentation de chaudière après davantage de nettoyage par un échangeur d'ion.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

Réduction des émissions dans l'eau

#### **Effets cross média**

Consommation d'énergie pour la séparation.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Cette technique est applicable aux usines nouvelles et existantes de reformage de vapeur et d'oxydation partielle.

#### **Données économiques**

Les coûts sont estimés à EUR 2.9 – 3.3 millions pour la mise à niveau des usines existantes avec une capacité de 1 500 tonnes/jour.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Réduction des émissions dans l'eau

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

## **2.4.17 Catalyseur à basse pression pour la synthèse de l'ammoniaque**

### **Description**

Un nouveau catalyseur de synthèse d'ammoniaque contenant du ruthénium et un activateur alcalin sur un support graphite a une activité bien plus élevée par volume comparé au catalyseur conventionnel basé sur les ions. Ceci permet de réaliser des économies d'énergie dans le réacteur de synthèse de l'ammoniaque, puisque des pressions de fonctionnement plus faibles peuvent être utilisées et un taux de conversion plus élevé par passage peut être obtenu. Le volume du catalyseur peut aussi être réduit.

L'activité du catalyseur de synthèse du fer traditionnel est considérablement augmentée par l'activation au cobalt. Une pression plus faible du réacteur de synthèse de l'ammoniaque et/ou un taux de recyclage plus faible peut aussi être réalisé.

### **Avantages environnementaux réalisés**

Une réduction d'énergie allant jusqu'à 1.2 GJ/tonne de  $\text{NH}_3$  peut être réalisée, mais elle peut être compensée par le besoin d'utiliser de l'énergie pour la réfrigération de l'ammoniaque.

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Ceci est une technique intégrée applicable dans les usines de reformage de vapeur et d'oxydation partielle existantes et nouvelles.

### **Données économiques**

Aucune information fournie, mais des avantages de coûts peuvent être supposés.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**



[3, European Commission, 1997]

## **2.4.18 Utilisation de catalyseurs résistants au soufre pour la réaction de changement du syngaz issu de l'oxydation partielle**

### **Description**

Ceci est une technique intégrée applicable dans les usines nouvelles d'oxydation partielle. La technique assure le retrait du CO<sub>2</sub> et des composés sulfureux, traditionnellement effectuée par des étapes séparées, en une seule et même étape. Dans une usine d'ammoniaque utilisant l'oxydation partielle pour la production de syngaz, deux configurations de processus basiques peuvent être utilisées. Dans une configuration, le syngaz est refroidi après le gazéifieur dans une chaudière de récupération de chaleur. Le H<sub>2</sub>S est ensuite recyclé depuis le syngaz dans une unité froide de nettoyage au méthanol. Les gaz propres sont saturés avec de la vapeur avant d'entrer dans le réacteur de changement à haute température, en utilisant un catalyseur conventionnel à base de fer. Après les réacteurs de changement, le CO<sub>2</sub> est retiré dans une unité de retrait de CO<sub>2</sub> conventionnelle, par exemple dans une unité de nettoyage au méthanol froid de deuxième étape.

Dans la seconde configuration, le refroidissement du syngaz après le générateur est effectué par une trempe directe dans l'eau, qui fournit aussi la vapeur nécessaire pour la conversion de changement. Dans ce cas, l'unité de nettoyage au méthanol froid est placée après la conversion de changement, retirant le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>S dans deux fractions séparées. Dans cette configuration, l'alimentation pour la conversion de changement contient toujours tout le soufre dans le syngaz et donc un catalyseur de changement tolérant le soufre est nécessaire. Des économies d'énergie peuvent être réalisées dans la seconde configuration, puisqu'il n'est pas nécessaire de réchauffer le syngaz avant le changement à température élevée.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- économies d'énergie

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Ceci est une technique intégrée applicable aux usines nouvelles d'oxydation partielle.

### **Données économiques**

Aucune information fournie, mais des avantages de coûts peuvent être supposés.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.19 Nettoyage de l'azote liquide pour la purification finale du gaz de synthèse**

### **Description**

Le gaz de synthèse est épuré à contre-courant avec de l'azote liquide à une température d'environ 185 ° C. Les impuretés de CO<sub>2</sub>, CO et CH<sub>4</sub> sont dissous dans l'azote liquide et recyclées par flashing et distillation, pour une utilisation ultérieure comme carburant. Pour le nettoyage de l'azote liquide, l'azote pour la réaction de synthèse de l'ammoniaque est aussi fourni. Le processus produit du gaz de synthèse pratiquement sans gaz inertes. Alors que le gaz de synthèse est d'une telle pureté, le gaz de purge n'est pas nécessaire et un taux de conversion élevé par passage est réalisé.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• élimine le gaz de purge
- ←• augmente l'efficacité de la boucle de synthèse.

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Ceci est une technique intégrée applicable aux usines nouvelles d'oxydation partielle.

### **Données économiques**

Aucune information fournie, mais des avantages de coûts peuvent être supposés.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[3, European Commission, 1997]

### 2.4.20 Refroidissement indirect du réacteur de synthèse de l'ammoniaque

#### Description

Dans le réacteur de synthèse de l'ammoniaque, le catalyseur est divisé en plusieurs couches et la chaleur est retirée par des échangeurs de chaleur au lieu de l'injection de gaz de synthèse froid. La chaleur de réaction peut être utilisée pour la production de vapeur à haute pression, ou pour le préchauffage de l'eau d'alimentation de chaudière, ainsi que pour chauffer le syngaz entrant à la température d'entrée souhaitée des bains catalyseurs. De l'énergie est économisée de cette manière puisqu'un taux de conversion de l'ammoniaque plus élevé est réalisable pour chaque passage. De plus, le volume du catalyseur nécessaire peut être réduit.

#### Avantages environnementaux réalisés

- ←• économies d'énergie
- ←• taux de conversion de l'ammoniaque plus élevé par passage
- ←• volumes réduits du catalyseur.

#### Effets cross média

Aucun supposé possible.

#### Données opérationnelles

Aucune information fournie.

#### Applicabilité

Ceci est une technique intégrée applicable dans les usines de reformage de vapeur et d'oxydation partielle existantes et nouvelles.

#### Données économiques

Avantages de coûts supposés.

#### Force motrice pour l'exécution

Économies de coûts

## Références à des ouvrages et usines exemples

[3, European Commission, 1997]

### **2.4.21      Recyclage de l'hydrogène depuis le gaz de purge de la boucle de synthèse de l'ammoniaque**

#### **Description**

Un flux continu de gaz de purge doit être pompé pour retirer les gaz inertes de la boucle de synthèse de l'ammoniaque. Dans les conceptions plus anciennes, ce gaz de purge extrait était généralement ajouté directement ou après l'épuration de l'eau vers le carburant du reformeur. Par conséquent, la valeur de chauffage intrinsèque du gaz était utilisée mais l'énergie supplémentaire pour générer et purifier l'hydrogène était perdue. Dans les conceptions plus récentes, l'hydrogène est récupéré depuis ce gaz de purge et recycler vers la boucle de synthèse.

Ce recyclage de l'hydrogène peut être réalisé en utilisant différentes technologies, telles que la séparation cryogénique, la technologie des membranes ou l'adsorption modulée en pression (AMP).

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- économies d'énergie

#### **Effets cross média**

Improbable.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Ceci est une technique applicable aux usines nouvelles et existantes de reformage de vapeur à boucle de synthèse et à pression élevée.

#### **Données économiques**

Avantages de coûts supposés.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[3, European Commission, 1997]

### 2.4.22 Retrait de l'ammoniaque depuis les gaz de purge et la vapeur instantanée dans une boucle fermée

#### Description

L'ammoniaque est retirée des gaz de purge et de la vapeur instantanée par épuration de l'eau. La compression des vapeurs instantanées à basse pression est effectuée par un compresseur mécanique ou par un éjecteur, et est réalisée afin de les alimenter dans un système d'épuration d'eau. Les gaz épurés sont brûlés dans la section de reformage. La solution de  $\text{NH}_3$  obtenue est recyclée vers d'autres processus ou distillée pour récupérer le  $\text{NH}_3$  pur.

#### Avantages environnementaux réalisés

Émissions réduites de  $\text{NO}_x$ , émissions réduites de  $\text{NH}_3$

#### Effets cross média

Consommation d'énergie supplémentaire.

#### Données opérationnelles

Aucune information fournie.

#### Applicabilité

Cette technique intégrée est principalement applicable dans les usines nouvelles et existantes à reformage de vapeur. Il est improbable qu'elle soit applicable pour les très petits flux de vapeur instantanée, quand l'effet cross média (consommation d'énergie) contre balance l'avantage environnemental (émissions réduites de  $\text{NO}_x$ ).

#### Données économiques

Aucune information fournie.

#### Force motrice pour l'exécution

Émissions réduites de  $\text{NO}_x$ , émissions réduites de  $\text{NH}_3$

## Références à des ouvrages et usines exemples

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

### **2.4.23 Brûleurs à faibles NOx**

#### **Description**

Les émissions de NO<sub>x</sub> sont réduites dans les gaz brûlés provenant des reformeurs primaires et des chaudières auxiliaires par modification de la section de combustion. La température de pointe de la flamme, la disponibilité de l'oxygène et le temps de résidence dans la zone de combustion, tous influencent la formation de NO<sub>x</sub>. Les brûleurs à faible NO<sub>x</sub> réduisent la formation de NO<sub>x</sub> grâce au contrôle de ces facteurs par le biais d'ajout par étape d'air de combustion et/ou de gaz de chauffage ; ils peuvent aussi comprendre la recirculation partielle des gaz brûlés.

Pour une plus ample description des brûleurs à faible NO<sub>x</sub>, voir [10, European Commission, 2005].

#### **Avantages environnementaux réalisés**

Des taux de réduction de NO<sub>x</sub> allant jusqu'à 70 % [10, European Commission, 2005].

#### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Ceci est une technique intégrée applicable dans les usines de reformage de vapeur et d'oxydation partielle existantes et nouvelles.

#### **Données économiques**

Le coût des brûleurs peut être estimé au coût de la configuration normale + 10 % ou, si la recirculation de l'effluent gazeux est réalisée, + 15 % jusqu'à + 30 % [3, European Commission, 1997]. Le coût de la mise à niveau peut être important.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Réduction des émissions de NO<sub>x</sub>.

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[3, European Commission, 1997, 10, European Commission, 2005], DSM, Gelen

### **2.4.24 Recyclage du métal et élimination contrôlée des catalyseurs usagés**

#### **Description**

Plusieurs sociétés offrent actuellement des services pour la manipulation correcte des catalyseurs lors de la d'installation des catalyseurs usagés, avec un transport complémentaire vers des sites de dépôt fiable pour l'environnement ou vers des installations de recyclage du métal.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

Permet le recyclage et la réutilisation des matériaux.

#### **Effets cross média**

Improbable.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Ce concept de gestion est applicable à toutes les usines d'ammoniaque.

#### **Données économiques**

A les avantages de la vente des catalyseurs usagés.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Élimination sûre ou recyclage.

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.25 Gestion du démarrage, de l'arrêt et des conditions anormales de fonctionnement**

### **Description**

Lors du démarrage et de l'arrêt il se produit des émissions plus importantes que lors du fonctionnement normal. Le démarrage initial est généralement le plus important à cause de sa durée. Les usines d'ammoniaque sont démarrées ou éteintes suivant une suite contrôlée, qui résulte en la ventilation des gaz reformés ou de synthèse à travers des conduits variés de l'usine. Il peut être nécessaire de ventiler du gaz naturel lors du démarrage de la section de désulfuration (voir aussi la Section 2.2.5).

Des options pour minimiser les émissions comprennent ce qui suit :

- minimisation des temps de démarrage et d'arrêt par l'utilisation de verrouillages et d'une suite logique de fonctionnement.
- utilisation des gaz inertes recyclés pour le préchauffage
- application des taux maximum possibles de préchauffage pour l'équipement et les catalyseurs
- réduction du catalyseur de changement à faible température avec du gaz porteur inerte
- mettre la boucle de synthèse en fonctionnement le plus vite possible
- évaseement des gaz ne pouvant être traités.

Des émissions accrues peuvent résulter des arrêts d'urgence dus à une mise en défaut de l'équipement, des situations de refoulement du processus, une erreur humaine, et en cas de force majeure. Une analyse des risques appropriée est réalisée pour apporter la prévention et la suite de contrôles nécessaires en cas d'urgence. Des verrouillages des instruments, un équipement de remplacement d'urgence telles que des batteries, sauvegarde de l'équipement, systèmes de vote instrumentaux, inventaire du système adéquat, contrôle par ordinateur, et épurateurs sont tous utilisés pour éviter ou minimiser les émissions en cas d'une urgence. Des procédures appropriées d'arrêt sont établies pour empêcher la formation de carbonyle de nickel toxique depuis les gaz contenant du monoxyde de carbone. Ces gaz sont normalement exclus des méthanateurs contenant des catalyseurs de nickel à toutes températures inférieures à 150 °C (en deçà de cette température, il se forme du carbonyle de nickel).

### **Avantages environnementaux réalisés**

Émissions réduites.

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable.



### **Données économiques**

Aucune information fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Réduction d'émissions.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.26 Production d'ammoniaque en utilisant l'hydrogène de l'électrolyse de l'eau**

### **Description**

Produit par électrolyse, l'hydrogène peut être utilisé directement pour la production d'ammoniaque, et de telles opérations existaient au milieu des années 1990 en Égypte, Islande et au Pérou. Dans ce processus, l'hydrogène issu de l'usine d'électrolyse de l'eau et l'azote de l'usine de séparation de l'air passent pour séparer les cuves de stockage, fournissant une capacité tampon et une pression stabilisée du gaz. L'électrolyse de l'eau donne un gaz d'alimentation extrêmement pur, contenant une quantité très faible d'oxygène (0,1 – 0,2 %), comparé au gaz de synthèse généré depuis une charge d'alimentation en hydrocarbure. L'oxygène agit comme un poison pour le catalyseur convertisseur de l'ammoniaque et doit, par conséquent, être retiré. Ceci est effectué par la combustion catalytique, qui a lieu immédiatement après le mélange de l'hydrogène et de l'azote. Une petite quantité d'hydrogène réagit avec l'oxygène présent produisant de l'eau. Le gaz mélangé purifié (gaz d'appoint) passe alors vers une cuve de stockage qui sert de tampon pour l'étape de synthèse de l'ammoniaque. La boucle de synthèse est la même que pour les usines d'ammoniaque à carburant fossile.

### **Avantages environnementaux réalisés**

Les émissions directes depuis ce processus sont minimales comparées au processus de reformage de vapeur et d'oxydation partielle.

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

La production d'ammoniaque basée sur l'électrolyse de l'eau est actuellement effectuée dans des usines d'une capacité allant jusqu'à 500 tonnes/jour. Le processus n'est généralement pas considéré comme économiquement viable. Cependant, dans certaines circonstances locales (selon le prix local de l'électricité), ceci peut toujours être une technologie intéressante et compétitive, en particulier lorsque l'énergie électrique renouvelable est abondamment disponible.

### **Données économiques**

Le processus n'est généralement pas considéré comme économiquement viable à cause du prix actuel de l'électricité.

### **Force motrice pour l'exécution**

Considérations locales.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

## 2.5 MTD pour l'ammoniaque

MTD consiste à appliquer les MTD communes présentées en Section 1.5.

MTD pour le stockage consiste à appliquer les MTD présentées dans [5, European Commission, 2005].

MTD pour les nouvelles installations consiste à appliquer une fois les concepts d'usine suivants :

- reformage conventionnel (voir Section 2.4.1)
- reformage primaire réduit (voir Section 2.4.2)
- reformage autothermique à échangeur de chaleur.

MTD consiste à appliquer une combinaison des techniques suivantes, et de réaliser les niveaux d'émission de concentration de NO<sub>x</sub> donnés dans le Tableau 2.13 :

- la RNCS au niveau du reformeur primaire, si le fourneau émet la température requise/le créneau de temps de rétention requis (voir la Section 2.4.10)
- brûleurs à faible NO<sub>x</sub> (voir la Section 2.4.23)
- le retrait de l'ammoniaque des gaz de purge et vapeurs instantanées (voir la section 2.4.22)
- désulfuration à basse température pour le reformage de l'échange de chaleur (voir Section 2.4.13).

Concept de l'usine	émissions de NO <sub>x</sub> sous forme de NO <sub>2</sub>
	mg/Nm <sup>3</sup>
processus de reformage avancé conventionnel et processus à reformage primaire réduit	90 – 230 x
reformage autothermique à échangeur de chaleur	a) 80 b) 20
a) chauffage d'air de processus b) chaudière auxiliaire x extrémité inférieure de la gamme meilleurs performeurs existants et nouvelles installations	
Aucune corrélation directe entre les niveaux de concentration et les facteurs d'émissions n'a pu être établies. Cependant, les facteurs d'émissions de 0,29 – 0,32 kg/tonne de NH <sub>3</sub> sont considérés comme un point de repère pour les processus de reformage conventionnel et les processus avec reformage primaire réduit. Pour le reformage autothermique d'échange de chaleur, un facteur d'émission de 0,175 kg/tonne de NH <sub>3</sub> est considéré comme un point de repère.	

**Tableau 2.13 : Niveaux d'émissions associés aux MTD**

MTD consiste à réaliser des audits énergétiques routiniers (voir Section 2.4.6).

MTD consiste à appliquer une combinaison des techniques suivantes et de réaliser les niveaux de consommation d'énergie donnés dans le Tableau 2.14 :

- préchauffage étendu de l'alimentation en hydrocarbure (voir Section 2.4.4)
- préchauffage de l'air de combustion (voir la Section 2.4.12)
- installation d'une turbine à gaz de seconde génération (Section 2.4.4 et 2.4.8)
- modifications des brûleurs du fourneau pour assurer une distribution adéquate du gaz d'échappement de la turbine à gaz sur les brûleurs (voir Section 2.4.4)
- réorganisation des serpentins de convection et ajout de surface supplémentaire (voir Section 2.4.4)
- pré-reformage combiné à un projet d'économie de vapeur (voir Section 2.4.5)
- retrait amélioré de CO<sub>2</sub> (voir Section 2.4.11)
- désulfuration à basse température (voir Section 2.4.13)
- conversion de changement isothermique (surtout pour les nouvelles installations, voir section 2.4.145)
- utilisation de particules de catalyseur plus petites dans les convertisseurs d'ammoniaque (voir Section 2.4.15)
- catalyseur de synthèse d'ammoniaque à basse pression (voir Section 2.4.17)
- utilisation de catalyseur résistant au soufre pour la réaction de changement du syngaz issu de l'oxydation partielle (voir Section 2.4.18)
- refroidissement indirect du réacteur de synthèse de l'ammoniaque (voir Section 2.4.20)
- recyclage de l'hydrogène depuis le gaz de purge de la boucle de synthèse de l'ammoniaque (voir Section 2.4.21)
- mise en œuvre d'un système de contrôle de processus avancé (voir Section 2.4.7).

Concept de l'usine	Consommation nette d'énergie
	GJ(LHV)/tonne de NH <sub>3</sub>
Les processus de reformage conventionnels, processus à reformage primaire réduit ou reformage autothermique d'échange de chaleur	27.6 – 31.8
x Pour l'interprétation des niveaux de consommation d'énergie donnés, voir Section 2.3.1.1. Par conséquent, les niveaux peuvent varier jusqu'à $\pm 1.5$ GJ. Généralement, les niveaux se rapportent à un fonctionnement stable tel qu'il serait typiquement observé lors de test de performance suivi directement d'un remodelage ou d'une révision à une capacité voulue.	

**Tableau 2.14 : Niveaux de consommation d'énergie associés aux MTD**

MTD pour l'oxydation partielle consiste au recyclage du soufre des gaz brûlés, par exemple en combinant une unité Claus et le traitement des gaz de fin et de réaliser les niveaux d'émissions associés aux MTD et les efficacités données en [8, European Commission, 2002], voir Section 2.4.9.

MTD signifie retirer le NH<sub>3</sub> des condensats de processus, par exemple par séparation.

MTD consiste à recycler le NH<sub>3</sub> des gaz de purge et des vapeurs instantanées dans une boucle fermée.

MTD consiste à gérer le démarrage/arrêt et les conditions anormales de fonctionnement conformément à

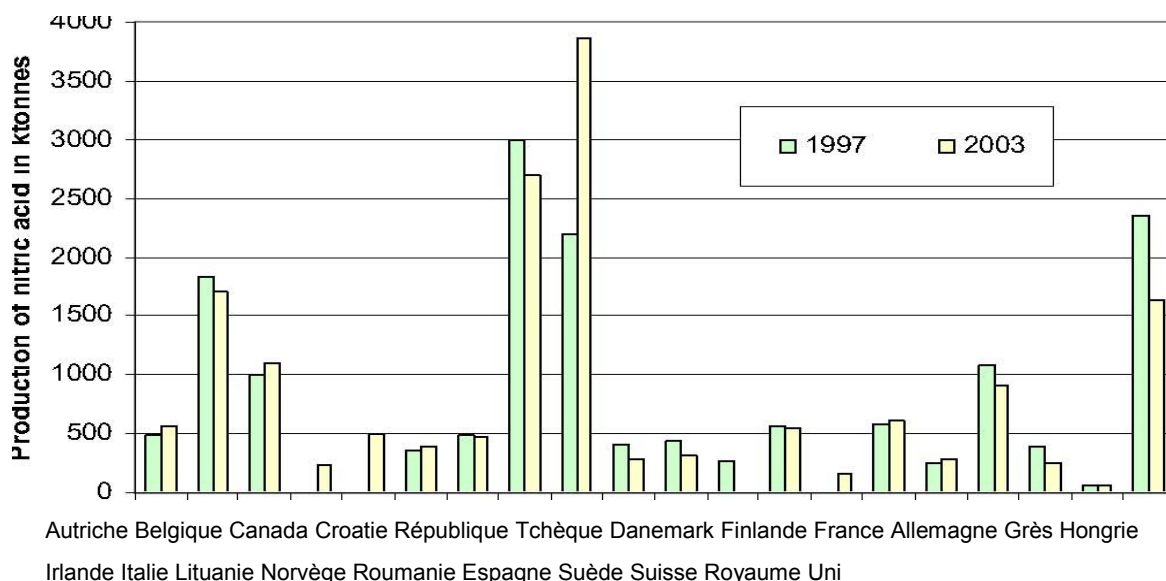
la Section 2.4.25.

## 3 ACIDE NITRIQUE

### 3.1. Information Générale

L'acide nitrique est l'un des produits chimiques industriels les plus importants et de manière quantitative, il est l'un des dix premiers. La production a atteint un palier dans les années 1990 à cause de l'utilisation plus importante de l'urée produite en aval. En 2003, 16,6 millions tonnes de  $\text{HNO}_3$  furent produites en Europe [102, EFMA, 2000].

Dans l'Europe de 25, en Suisse et en Norvège, environ 100 usines européennes d'acide nitrique sont exploitées en 2006. La capacité s'étend de 150 à 2 500 tonnes/jour [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].



#### Production d'acide nitrique en ktonnes

**Figure 3.1 : Niveaux de production de  $\text{HNO}_3$  dans certains pays européens en 1997 et 2003**  
[117, UNFCCC, 2006]

La plupart de l'acide nitrique produit est utilisé pour les engrais non organiques ; il est essentiellement neutralisé avec de l'ammoniaque pour former du nitrate d'ammonium [15, Ullmanns, 2001]. D'autres utilisations pour l'acide nitrique sont la fabrication d'explosifs AN, et de produits chimiques, tels que le caprolactame, l'acide adipique, le dinitrotoluène ou le nitrobenzène. Un acide faible (lié à la plus grande partie de la production d'acide nitrique) ou un acide fort peut être produit, selon l'application requise : l'acide faible (50 – 65 % M/M) est approprié pour l'utilisation dans la production d'engrais, mais un acide plus fort (jusqu'à 99 % M/M) est nécessaire pour plusieurs réactions organiques. L'acide nitrique concentré peut être fabriqué directement et indirectement. Le processus direct est assez différent du processus pour produire de l'acide nitrique faible ; Le processus indirect utilise de l'acide nitrique faible comme un de ces matériaux de départ.

L'autre type d'usine fonctionne avec un processus à double pression afin d'augmenter l'efficacité. Les usines plus anciennes à double pression fonctionnent avec une faible/moyenne pression, alors que les usines modernes fonctionnent avec une pression moyenne/élevée.

## Génération de gaz à effet de serre N<sub>2</sub>O comme sous-produit

L'oxydation de l'ammoniaque génère du NO, avec du N<sub>2</sub>O comme sous-produit. Des augmentations de pression de combustion de 1 à 5 bar durant les 5 dernières décades ont légèrement augmenté le niveau d'émission de N<sub>2</sub>O. Selon le [107, Kongshaug, 1998], l'usine européenne moyenne émet 6 kg de N<sub>2</sub>O par tonne de HNO<sub>3</sub> correspondant à environ 2 tonnes de CO<sub>2</sub>-eq. par tonne de HNO<sub>3</sub> à 100 %

## 3,2 Processus et techniques appliquées

La description suivante est pour une usine type. Les détails peuvent varier d'une usine à l'autre.

### 3.2.1 Aperçu

La Figure 3.2 donne un aperçu de la production de HNO<sub>3</sub>. Les quatre types d'usines pertinents sont distingués selon les pressions appliquées au cours de l'étape d'oxydation et d'absorption telles que présentée dans le Tableau 3.1.

Type	Pression appliquée en bar		Abréviation
	Oxydation	Absorption	
Double faible/moyenne	<1.7	1.7 – 6.5	F/M
Mono Moyenne/Moyenne	1.7 – 6.5		M/M
double Moyenne/Forte	1.7 – 6.5	6.5 – 13	M/F
Mono Forte/Forte	6.5 – 13		F/F

**Tableau 3.1 : Différents types d'usines pour la production de HNO<sub>3</sub>. Ce tableau est basé sur [88, infoMil, 1999, 102, EFMA, 2000, 104, Schöffel, 2001]**

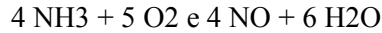
Pour créer une pression plus élevée dans la section d'absorption, un compresseur est installé entre le condenseur refroidisseur et la colonne d'absorption. La chaleur de compression est retirée par échange de chaleur avec le gaz de fin et/ou par recyclage de chaleur dans la chaudière à vapeur. Un deuxième condenseur refroidisseur réduit la température à 50 °C par refroidissement avec de l'eau.

### 3.2.2 Préparation de la matière première

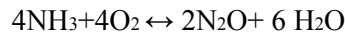
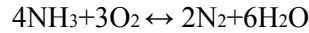
Le NH<sub>3</sub> liquide est évaporé et filtré. L'air est purifié en utilisant une filtration à deux ou trois étapes et il est pressurisé. Le filtre à ammoniaque et le filtre à air doivent tous les deux retirer les particules le plus efficacement possible, afin de ne pas impacter négativement l'étape d'oxydation qui suit. L'air est séparé en deux flux : un flux est conduit vers le réacteur catalytique, alors que l'autre flux est conduit vers la section javellisée de la section de la colonne d'absorption. Le NH<sub>3</sub> est mélangé à l'air dans une proportion de 1:10 (en gardant en mémoire la LEI) et (de manière optionnelle) il est filtré.

### 3.2.3 Oxydation du NH<sub>3</sub>

Le NH<sub>3</sub> est réactivé avec de l'air sur un catalyseur dans la section d'oxydation. De l'oxyde nitrique et de l'eau sont formés dans ce processus selon l'équation principale :



Oxyde nitreux, azote et eau sont formés simultanément en accord avec les équations suivantes :



La production d'oxyde nitrique (NO) dépend de la pression et de la température tel qu'indiqué dans le Tableau 3.2.

Pression en bar	Température (°C)	Production de NO (%)
<1.7	810 – 850	97
1.7 – 6.5	850 – 900	96
>6.5	900 – 940	95

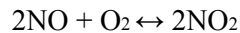
**Tableau 3.2 : Dépendance du NO sur la pression et la température [102, EFMA, 2000]**

La réaction est effectuée avec un catalyseur. Le catalyseur consiste typiquement en plusieurs tamis métalliques tissés ou à mailles formés à partir de fils contenant environ 90 % d'alliage de platine avec du rhodium pour une plus grande résistance et parfois il contient du palladium.

L'enthalpie du gaz chaud de réaction est utilisée pour produire de la vapeur et/ou du gaz de fin préchauffé. Après, le gaz de réaction a une température de 100 à 200 °C, selon le processus et il est alors refroidi davantage avec de l'eau. L'eau formée au cours des réactions d'oxydation est condensée dans un condenseur-refroidisseur et transférée vers la colonne d'absorption.

### 3.2.4 Oxydation du NO et absorption en H<sub>2</sub>O

L'oxyde nitrique est oxydé en dioxyde d'azote alors que les gaz de combustion sont refroidis, selon l'équation suivante :



Dans ce but, de l'air secondaire est ajouté au mélange gazeux obtenu à partir de l'oxydation de l'ammoniaque. De l'eau déminéralisée, du condensât de vapeur ou du condensât de processus est ajouté en haut de la colonne d'absorption. La solution faiblement acide (environ 43%) produite dans le condenseur refroidisseur est aussi ajoutée à la colonne d'absorption. De l'H<sub>2</sub>O en écoulement entre en contact à contre-courant avec le NO<sub>2</sub> dans la colonne d'absorption, réagissant et donnant du HNO<sub>3</sub> et du NO :





L'oxydation, l'absorption du dioxyde d'azote et sa réaction à l'acide nitrique et à l'oxyde nitrique se produisent simultanément dans les phases gazeuses et liquides. Les deux réactions (oxydation et formation de  $\text{HNO}_3$ ) dépendent de la pression et de la température et sont encouragées par une pression plus élevée et une température plus basse.

La formation de  $\text{HNO}_3$  est exothermique et le refroidissement continu est nécessaire au sein de l'absorbeur. Alors que la conversion du  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  est encouragée par une température basse, ceci sera la réaction importante qui se produira jusqu'à ce que les gaz quittent la colonne d'absorption. L'acide nitrique produit dans l'absorbeur contient des oxydes d'azote dissous et il est alors 'blanchi' par de l'air secondaire.

Une solution aqueuse d'acide nitrique est retirée du fond de la tour d'absorption. La concentration d'acide peut varier de 50 à 65 pds-% d'acide nitrique, selon la température, la pression, le nombre d'étape d'absorption et la concentration en oxydes d'azote entrant dans l'absorbeur. Les gaz qui ne sont pas absorbés dans la solution d'acide nitrique quittent la colonne d'absorption par le haut à une température d'environ 20 – 30 °C. Ce mélange gazeux est communément appelé gaz de fin et est chauffé par échange de chaleur. Le gaz de fin chaud est conduit à travers un système d'abattement de  $\text{NO}_x$  et à travers un détendeur de gaz de fin pour le recyclage d'énergie. Le gaz de fin qui en résulte (la plupart du temps à une température supérieure à 100 °C pour empêcher le dépôt de nitrate d'ammonium et de nitrite d'ammonium) est ventilé à travers un conduit.

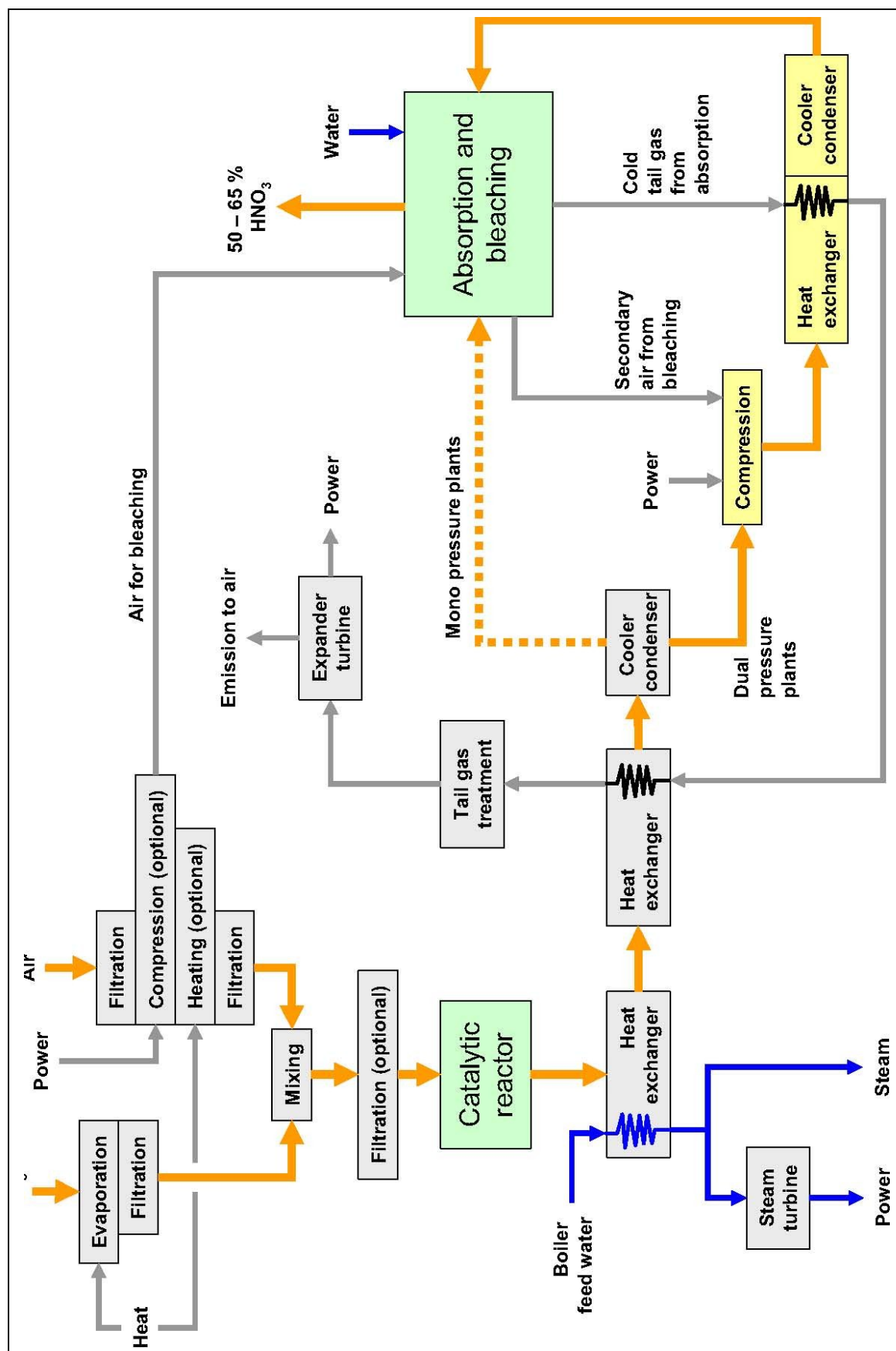


Figure 3.2 : Aperçu de la production de HNO<sub>3</sub>. Cette figure est basée sur [88, infoMil, 1999, 102, EFMA, 2000]

### 3.2.5 Propriétés du gaz de fin et réduction des émissions

La composition du gaz de fin dépend des conditions de processus appliqués. Le Tableau 3.3 donne un aperçu des propriétés du gaz de fin.

Paramètre	Niveau	Unité
NO <sub>x</sub> sous forme NO <sub>2</sub>	200 – 4000	mg/Nm <sup>3</sup>
rapport NO/NO <sub>2</sub>	environ 1/1	rapport molaire
N <sub>2</sub> O	600 – 3000	mg/Nm <sup>3</sup>
O <sub>2</sub>	1–4	% V/V
H <sub>2</sub> O	0.3 – 0.7	% V/V
Pression	3 – 12	bar
Température après absorption	20 – 30	°C
Température après réchauffage	200 – 500	°C
Flux de volume	20000 – 100000	Nm <sup>3</sup> /heure
	3100 – 3300 x	Nm <sup>3</sup> /tonne 100 % HNO <sub>3</sub>

Tableau 3.3 : Propriétés du gaz de fin après l'étape d'absorption [94, Austrian UBA, 2001], [112, Gry, 2001]

Les techniques les plus courantes de traitement des gaz de fin des usines d'acide nitrique sont :

- RCS (pour l'abattement du NO<sub>x</sub>, voir Section 3.4.9)
- RNCS (pour l'abattement du NO<sub>x</sub> et du N<sub>2</sub>O, voir Section 3.4.8)

Des stratégies plus récentes pour réduire les émissions de NO<sub>x</sub> et N<sub>2</sub>O comprennent :

- l'optimisation de l'étape d'oxydation (voir les Sections 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 et 3.4.5)
- la décomposition catalytique du N<sub>2</sub>O, déjà appliquée dans le réacteur d'oxydation, directement après le catalyseur d'oxydation (voir la Section 3.4.6)
- l'optimisation de l'étape d'absorption (voir Section 3.4.4)
- combinaison de l'abattement catalytique du NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O avec l'injection directe de NH<sub>3</sub>, appliqué au gaz de fin en face de la turbine du détenteur (voir Section 3.4.7).

### 3.2.6 Exportation d'énergie

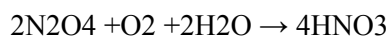
Le processus d'acide nitrique a subi des améliorations énergétiques importantes lors des dernières décades provenant des usines atmosphériques, via des unités de M/M jusqu'à des usines M/F. La réaction du NH<sub>3</sub> en HNO<sub>3</sub> rejette en théorie 6,3 GJ/tonne 100 % HNO<sub>3</sub>. Cependant, les pertes d'énergie dans les compresseurs de gaz et le refroidissement (eau) réduisent l'exportation nette de vapeur. Si toute l'énergie thermique est convertie en électricité dans une turbine à vapeur, l'exportation de l'énergie nette sera réduite d'environ 65%.

	GJ/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>	Remarque
Usine moderne M/F	2.4	sous forme de vapeur HP
Exportation nette moyenne des usines européennes	1.6	
Meilleures usines il y a 30 ans	1.1	

**Tableau 3.4 : Aperçu des exportations d'énergie à partir de la production de HNO<sub>3</sub> [94, Austrian UBA, 2001, 107, Kongshaug, 1998]**

### 3.2.7 Production d'acide nitrique concentré

*Les processus directs* pour la production d'acide nitrique concentré sont basés sur la production de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liquide, qui réagit sous pression avec l'oxygène et dilue l'acide nitrique sous forme de HNO<sub>3</sub>.



Les oxydes d'azote, qui sont formés dans une unité de combustion d'ammoniaque exploitée à basse pression, sont complètement oxydés en NO<sub>2</sub> (étape d'oxydation et de post oxydation). Le NO<sub>2</sub> est lavé avec l'acide nitrique concentré (étape d'absorption) et par le condensât de processus et de l'acide nitrique dilué (étape finale de l'absorbeur). Le NO<sub>2</sub> (ou son dimère N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) est séparé de l'acide concentré (blanchi) et liquéfié. L'acide concentré est formé à partir de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liquide, d'oxygène et d'acide nitrique dilué (depuis l'étape finale absorption) dans un réacteur à une pression d'environ 50 bar. L'acide nitrique concentré est recirculé vers les étapes d'absorption et d'oxydation, une partie de l'acide nitrique est retiré sous forme d'acide produit. L'effluent gazeux est évacué de l'étape finale d'absorption. La concentration de NO<sub>x</sub> de l'effluent gazeux dépend de la température de l'étape d'absorption finale. Les condensâts de processus et l'acide nitrique dilué provenant de l'oxydation catalytique de l'ammoniaque, de l'étape d'oxydation et de post-oxydation sont réutilisés. Cependant, davantage de condensâts sont formés qu'on ne peut en utiliser dans la production d'acide concentré. Une partie des condensâts de processus doit être réutilisée pour d'autres production ou traiter comme eaux usées.

*Les processus indirects* sont basés sur la distillation extractive et la rectification d'acide nitrique faible. L'acide sulfurique ou le nitrate de magnésium est utilisé comme agent déshydratant. Avec les processus à l'acide sulfurique, l'acide nitrique faible est préchauffé et distillé avec du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Avec les processus du nitrate de magnésium, une solution de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est utilisée pour extraire l'eau de l'acide nitrique. Les agents déshydratants sont restaurés sous vide. Les condensâts de processus qui demandent un traitement approprié de l'eau usée proviennent de la concentration de l'agent déshydratant. La vapeur retirée de la tête de la colonne de distillation ou d'extraction est condensée pour former de l'acide nitrique. Les gaz perdus contiennent de la vapeur d'acide nitrique et sont épurés avec de l'acide nitrique dilué.

## 3,3 Émissions actuelles et niveaux de consommation

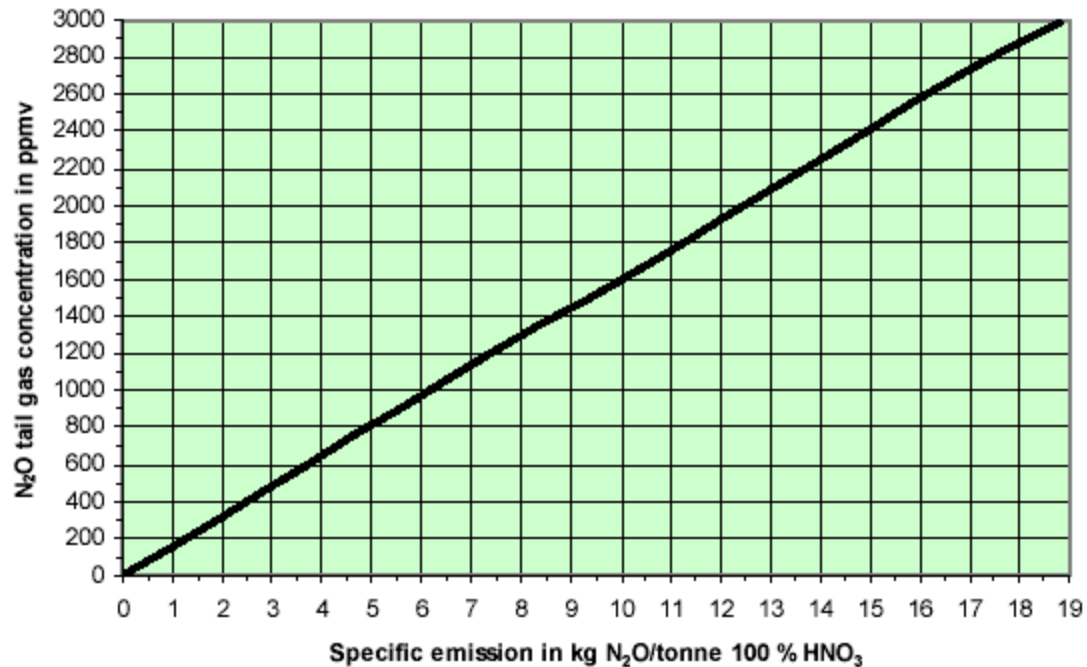
Le Tableau 3.5 et le Tableau 3.6 donnent un aperçu/des exemples des niveaux de consommation de la production de HNO<sub>3</sub>. La Figure 3.3 montre la corrélation empirique entre les niveaux d'émission spécifiques de N<sub>2</sub>O et les concentrations de N<sub>2</sub>O dans les gaz de fin. Le Tableau 3.7 montre les niveaux de N<sub>2</sub>O rapportés et le Tableau 3.8 les niveaux de NO<sub>x</sub> rapportés.

	M/M	F/F	M/F	Unité
Pression de fonctionnement	6	10	4.6/12	bar
Ammoniaque	286	290	283	kg/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>
Électricité	9	13	8.5	kWh/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>
Pertes primaires de platine	0.15	0.26	0.13	g/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>
Vapeur de chauffage à 8 bar, saturée	0.05	0.35	0.05	tonnes/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>
Surplus de vapeur, 40 bar, 450 °C	0.75	0.58	0.65	tonnes/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>
Eau x de refroidissement	100	125	105	tonnes/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>
x ΔT = 10 K, y compris l'eau pour le condenseur de la turbine à vapeur				

**Tableau 3.5 : Exemples de niveaux de consommation pour les usines à turbines à vapeur entraînées par du HNO<sub>3</sub> et du gaz de fin contenant <50 ppm NO<sub>x</sub> [94, Austrian UBA, 2001]**

Consommation d'énergie	M/F	F/M	Unité
Capacité	30000 0	18000 0	tonnes/an
Compression avec sollicitation électrique	5		MWh/heure
Compression avec sollicitation de vapeur		20 xx	tonnes de vapeur/heure
Autre consommation d'énergie	0.55	0.60	MWh/heure
Production de vapeur	43 x	25 xx	tonnes de vapeur/heure
x 42 bar/520 °C xx 23 bar/350 °C			

**Tableau 3.6 : Exemples de consommation d'énergie et de production de vapeur pour une usine M/F et F/M [94, Austrian UBA, 2001]**



**émissions spécifiques en Kg kg N<sub>2</sub>O/tonne 100 % HNO<sub>3</sub>**  
**concentration de N<sub>2</sub>O du gaz de fin en ppmv**

Figure 3,3 : Corrélation empirique entre les niveaux d'émission spécifiques de N<sub>2</sub>O et les concentrations de N<sub>2</sub>O dans les gaz de fin [96, Maurer and Groves, 2004]

type de processus	niveau d'émission de N <sub>2</sub> O		Remarque	Référence
	kg/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>	ppmv		
Avec RNCS		300		[96, Maurer and Groves, 2004]
Variation dans une campagne jusqu'à l'échange du tamis métallique	5.6 – 9	900 – 1500	Avec brûleur à moyenne pression Corrélation avec la production de N <sub>2</sub> O de 1,5 – 2,5 %	
Toutes les usines	1.9 – 21.6	300 – 3500		[102, EFMA, 2000]

Norsk Hydro	2.5	400	Usine moderne intégrée	[86, IPCC, 2000]
Oxydation à basse pression	4 – 5	650 – 810		
Oxydation à moyenne pression	6 – 7.5	970 – 1220		
Usines de l'UE conçues à double pression	8–10	1300 – 1620		
Quelques usines dépassées	10 – 19	1620 – 3080		
19 usines Yara	3 – 9	490 – 1500		[80, Jenssen, 2004]
Usines atmosphériques	5	810		
Oxydation à moyenne pression	7	1140		
Usines à hautes pressions	5 – 9	810 – 1500		
Moyenne de l'UE	6	970		
Selon les conditions de processus	3.1 – 12.3	500 – 2000		[98, ADEME, 2003]
Niveau représentatif de l'UE	6 – 8	970 – 1300		[99, IRMA, 2003]
Moyenne de l'UE	7	1140		[87, infoMil, 2001]
Usine double M/F	0.12 – 0.25	20 – 40	Système combiné d'abatement du gaz de fin depuis 2003	[100, AMI, 2006]

type de processus	niveau d'émission de N <sub>2</sub> O		Remarque	Référence
	kg/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>	ppmv		
	4.9 – 8.6	800 – 1400	Avant 2003, 3,3/8 bar	[94, Austrian UBA, 2001]
Usine double F/M	3.4 – 4.9	550 – 800	0/3,8 bar	[94, Austrian UBA, 2001] [100, AMI, 2006]
Usine mono M/M	4.9	800	Moyenne de campagne. Catalyseur d'oxydation amélioré par Heraeus (voir Section 3.4.2) ; 4,5 bar, 250 °C en face du détendeur	SKW Piesteritz
Usine mono M/M	6.2 – 7.4	1000 – 1200	230 °C en face du détendeur	Sasol Nitro, Afrique du Sud
Usine double M/F	7.7	1250	Capacité : 584 000 tonnes/an, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Usine double M/F	9	1500	Capacité : 500 000 tonnes/an, 5/11 bar, 500 °C en face du détendeur	DSM Geleen

Usine mono M/M	7.1	1150	Capacité : 210 000 tonnes/an, 5/450 bar, 500 °C en face du détenteur	DSM Geleen [103, Brink, 2000]
Usine double M/F	7.7	1250	Capacité : 730000 tonnes/an, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Usine mono M/M	5.7	920	Capacité : 255000 tonnes/an, 4/400 bar, 500 °C en face du détenteur	DSM IJmuiden [103, Brink, 2000]
Usine double M/F	9	1500	Capacité : 245000 tonnes/an, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Usine mono M/M	3.8	613	Capacité : 80 000 tonnes/an, 2,6/3,6 bar	Kemira Agro Pernis x
Usine mono H/H	0.2	27	Capacité : 400 000 tonnes/an, 9/10 bar	Kemira Agro Pernis x
Usine double M/F	5.3	860	Capacité : 1 100 tonnes/jour, 3,5/12,8 bar, tamis métallique lors de la prise de mesure: 5 mois	Agropolychim, Devnia
Usine à pression moyenne	1.9	300	Deuxième catalyseur d'Heraeus	GP Rouen AN6
Double M/M (KD6)	5.5		Deuxième catalyseur d'Heraeus	Lovochemie, Lovosice
			Deuxième catalyseur d'Heraeus	Agropolychim
double M/F (Uhde 2)	7.2	1350	Capacité 750 tonnes/jour	Kemira GrowHow, Tertre



type de processus	niveau d'émission de N <sub>2</sub> O		Remarque	Référence
	kg/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>	ppmv		
Double M/M (Uhde 3)	7.1	1150	Capacité 550 tonnes/jour	
Double F/F (Dupont)	0.2	33	Capacité 850 tonnes/jour, RNCS	
Double M/F (SZ2)	1.8	285	Deuxième catalyseur de BASF, 12 cm (6,7 kg avant réduction)	BASF, Anvers
Double M/F (SZ3)	1.7	272	Deuxième catalyseur de BASF, 12 cm (6,7 kg avant réduction)	
Double M/F	6.7			
Double F/F	0.01		RNCS	
M/F	2.0	325	Deuxième catalyseur Yara, 50 % de remplissage (7 kg avant réduction)	YARA, Ambès
	3.3	535	Deuxième catalyseur Yara, 40% de remplissage (7 kg avant réduction)	
M/F	2.8	445	Deuxième catalyseur Yara, 25% de remplissage (5,2 kg avant réduction)	YARA, Montoir
	0.8	130	Deuxième catalyseur Yara, 75% de remplissage (5,2 kg avant réduction)	
x Usine fermée				

**Tableau 3.7 : Niveaux d'émission de N<sub>2</sub>O rapportés à partir de la production de HNO<sub>3</sub>**

type de processus	niveau d'émission de NO <sub>x</sub>		Système de dé-NO <sub>x</sub>		Remarque	Référence
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppmv	Type	% d'efficacité		
Ligne E de l'usine à double M/F		5	Combiné	99	Système d'abattement de gaz de fin combiné depuis 09/2003, 3,3/8 bar, 300 000 tonnes/an, pas de glissement de NH <sub>3</sub>	[100, AMI, 2006] [108, Groves, 2006]
	180 – 190	90	RCS	82	Avant 2003, 3,3/8 bar, 300 000 tonnes/an, glissement de NH <sub>3</sub> , 0,26 – 2,6 mg/Nm <sup>3</sup>	[94, Austrian UBA, 2001]
Ligne F de l'usine à double F/M	320 – 330	155 – 160	RCS	92 – 95	0/3,8 bar, 180 000 tonnes/an, glissement de NH <sub>3</sub> 0,05 – 0,1 mg/Nm <sup>3</sup>	[94, Austrian UBA, 2001] [100, AMI, 2006]
	158	90			Optimisation de la RCS en 2006	
Usine double M/F	164 – 185	80 – 90			5/11 bar, 2 000 tonnes/jour, températures basses de l'eau de refroidissement	YARA, Porsgrunn
Usine double M/F	410	200			Capacité : 584 000 tonnes/an, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Usine double M/F	348	170			Capacité : 500 000 tonnes/an, 5/11 bar, 500 °C en face du détendeur	DSM Geleen
Usine mono M/M	154	75	RCS	97	Capacité : 210 000 tonnes/an, 5/450 bar, 500 °C en face du détendeur	DSM Geleen
Usine double M/F	369	180			Capacité : 730000 tonnes/an, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Usine mono M/M	410	200	RCS	87	Capacité : 255000 tonnes/an, 4/400 bar, 500 °C en face du détendeur	DSM IJmuiden
Usine double M/F	410	200			Capacité : 245000 tonnes/an, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Usine mono M/M	492	240	RCS	87	Capacité : 75000 tonnes/an, 2,6/3,6 bar	Kemira Agro Pernis x
Usine mono H/H	205	100	RNCS	95	Capacité : 400 000 tonnes/an, 8,4 bar	Kemira Agro Pernis x

Usine double F/M	205	100	RCS	80	Capacité : environ 73 000 tonnes/an, 0/3,5 bar	Kemira Agro Danemark
		<200	RCS	90	Capacité : 500 tonnes/jour, absorption à 3,67 bar, RCS mise en service en 1990	Kemira Agro, Willebroek x

type de processus	niveau d'émission de NOx		Système de dé-NOx		Remarque	Référence
	mg/Nm <sub>3</sub>	ppmv	Type	% d'efficacité		
Usine double M/F	145 – 161	70	RCS	50 – 67	Capacité : 650 tonnes/jour, 5/10 bar, 350 °C en face du détendeur (moyenne annuelle)	BASF, Anvers
Deux usines double M/F	145 – 161	<100	RCS	70 – 76	Capacité : 2 x 945 tonnes/jour, 5/10 bar, glissement de NO <sub>3</sub> <10 ppm, 350 °C en face du détendeur (moyenne annuelle)	
Usine mono H/H	156	75	RNCS		Mono 9,5 bar, température après la RNCS est d'environ 620 °C (moyenne annuelle)	
Quatre usines F/M		<150	RCS	67 – 81	Capacité : 4 x 270 tonnes/jour, pression d'oxydation 1,3 bar, absorption à 7,3 bar, RCS mise en service en 1975/1977	BASF Ludwigshafen
		165	RCS	87	Capacité : 225 tonnes/jour, absorption à 3,3 bar, RCS mise en service en 1976	CFK Cologne
		<200	RCS	60	Capacité 270 tonnes/jour, absorption à 4,5 bar, RCS mise en service en 1979	GUANO, Krefeld
		<200	RCS	83	Capacité : 180 tonnes/jour, absorption à 7,0 bar, RCS mise en service en 1983	GUANO, Nordenham
Deux usines		200	RCS	90 – 92	Capacité : 225 tonnes/jour, absorption à 3,4 bar et 3,2 bar, RCS mise en service en 1979/1980	SUPRA Landskrona x
		<200	RCS	64	Capacité : 300 tonnes/jour, absorption à 4,5 bar, RCS mise en service en 1982	SUPRA, Koeping

		<500	RCS	75 – 83	Capacité : 390 tonnes/jour, absorption à 1,5 bar, RCS mise en service en 1982	SUPRA, Koeping
		<200	RCS	60	Capacité : 360 tonnes/jour, absorption à 4,9 bar, RCS mise en service en 1982	Quimigal, Alverca

type de processus	niveau d'émission de NOx		Système de dé-NOx		Remarque	Référence
	mg/Nm <sub>3</sub>	ppmv	Type	% d'efficacité		
		<200	RCS	60	Capacité : 360 tonnes/jour, absorption à 4,9 bar, RCS mise en service en 1982	Quimigal, Lavradio
		<500	RCS	41	Capacité : 920 tonnes/jour, absorption à 7,0 bar, RCS mise en service en 1982	PEC, Ottmarsheim
		<200	RCS	60	Capacité : 450 tonnes/jour, absorption à 4,7 bar, RCS mise en service en 1983	YARA, Rjukan x
		<200	RCS	71 – 80	Capacité : 900 tonnes/jour, absorption à 4,7 bar, RCS mise en service en 1985	YARA, Ravenna
		<200	RCS	80	Capacité : 170 tonnes/jour, absorption à 6,26 bar, RCS mise en service en 1988	YARA, Ravenna
		<200	RCS	92	Capacité : 172 tonnes/jour, absorption à 6,35 bar, RCS mise en service en 1987	YARA, Ravenna
		300	RCS	88	Capacité : 670 tonnes/jour, absorption à 3,7 bar, RCS mise en service en 1985	YARA, IJmuiden
		<170	RCS	76	Capacité : 500 tonnes/jour, absorption à 4,6 bar, RCS mise en service en 1986	DuPont, Orange (USA)
		<200	RCS	80	Capacité : 300 tonnes/jour, absorption à 3,8 bar, RCS mise en service en 1987	Lonza, Visp.
		<200	RCS	90	Capacité : 500 tonnes/jour, absorption à 3,57 bar, RCS mise en	RADICI, Novara

					service en 1990	
		<100	RCS	80	Capacité : 225 tonnes/jour, absorption à 11,2 bar, RCS mise en service en 1991	FCC, Pascagoula (USA)

type de processus	niveau d'émission de NOx		Système de dé-NOx		Remarque	Référence
	mg/Nm <sub>3</sub>	ppmv	Type	% d'efficacité		
		<100	RCS	90	Capacité : 245 tonnes/jour, absorption à 11,2 bar, RCS mise en service en 1992	BP Lima (USA)
Usine mono M/M	410	200	RCS	83	Capacité : 65 000 tonnes par an, 4,5 bar	SMX Sasolburg
Usine double M/F		170 – 200			Capacité : 1 100 tonnes/jour, 3,5/12,8 bar, absorption à 20-40°C	Agropolychim, Devnia
3 usines		70	RCS			Hu-Chems, Korea
Usines Mono F/F/ UKL-7 (GIAP)	103	50	RCS ou RNCS	95	Capacités : 120 000 tonnes par an, 7 bar, glissement de NH <sub>3</sub> d'environ 50 ppm	[88, infoMil, 1999]
Usines à double M/F, AK-72 (GIAP)	103	50	RCS ou RNCS	93	Capacités : 380 000 tonnes par an, 4/10 bar, glissement de NH <sub>3</sub> d'environ 50 ppm	
double M/F (Uhde 2)		190 – 200			Capacité 750 tonnes/jour	Kemira GrowHow, Tertre
double M/M (Uhde 3)		150 – 180	RCS	75 – 90	Capacité 550 tonnes/jour	
F/F (Dupont)		150 – 180	RNCS	75 – 90	Capacité 850 tonnes/jour	
x Usine fermée						

**Tableau 3.8 : Niveaux d'émission de NO<sub>x</sub> rapportés à partir de la production de HNO<sub>3</sub>**



## 3.4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD

### 3.4.1 Performance du catalyseur d'oxydation et longueur de campagne

#### Description

La performance du catalyseur est affectée de manière négative par :

- ←• empoisonnement par la pollution de l'air et la contamination par l'ammoniaque
- ←• mélange pauvre ammoniaque-air
- ←• pauvre distribution du gaz dans le catalyseur

Ceci peut réduire la production de NO jusqu'à 10 %. De plus, les surplus locaux d'ammoniaque dans le brûleur représentent un risque pour la sécurité de l'usine (basé sur la LEI) et pourraient aussi causer la surchauffe du tamis métallique du catalyseur. Pour minimiser les effets, certaines usines utilisent des filtres magnétiques pour retirer toute rouille de l'ammoniaque, des mélangeurs statiques pour donner un mélange de haute qualité et une étape supplémentaire de filtration appliquée au mélange ammoniaque/air. Les têtes des brûleurs contiennent souvent une plaque perforée ou une grille alvéolée pour assurer une bonne distribution. La vitesse du gaz sur le tamis métallique du catalyseur doit être stable.

**Composition du tamis métallique.** Du platine est généralement allié à du rhodium pour améliorer sa résistance et pour réduire la perte catalytique. Dans le passé, le rhodium était plus cher que le platine, ce qui augmentait le coût. Une teneur en rhodium de 5 – 10 % a été prouvée comme étant optimale. Si une faible température de réaction, c'est-à-dire <800 °C, est sélectionnée, un catalyseur au platine pur devrait être utilisé. Autrement, de l'oxyde de rhodium (III) pourrait s'accumuler à la surface du catalyseur et diminuer l'activité catalytique. Du palladium est aussi utilisé dans les alliages de catalyseur pour réduire des coûts. Jusqu'à 5 % de palladium, n'ayant aucune différences importantes dans la production de monoxyde d'azote, et a l'avantage que le coût du palladium est inférieur à celui du platine ou du rhodium.

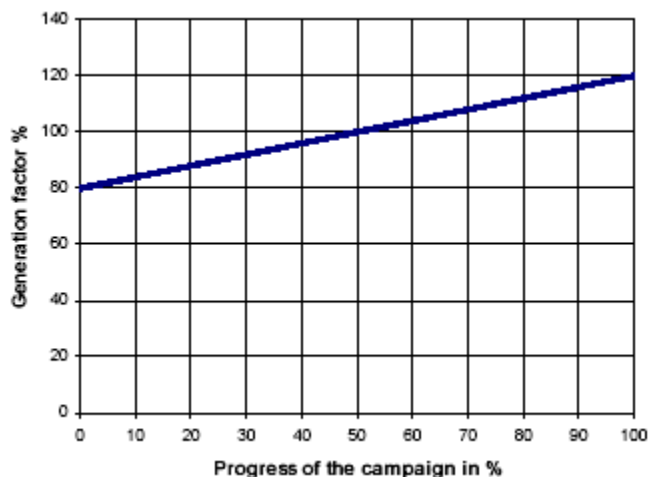
#### Effet de la longueur de la campagne sur la formation de N<sub>2</sub>O

Une partie du platine et du rhodium vaporise lors du processus de réaction et, dans la plupart des cas, un système de recyclage du platine est installé en dessous du catalyseur. Dans ce système, un alliage de palladium parfois utilisé avec de l'or et connu comme un « attrapeur » ou capteur permet un recyclage de 60 à 80 % des pertes totales du catalyseur. Cependant, la perte du catalyseur est inévitable et le tamis métallique du catalyseur doit être changé de manière périodique. Le Tableau 3.9 donne un aperçu des divers paramètres en relation avec la pression appliquée. Les longueurs de la campagne variant de 1,5 à 12 mois.

Pour un brûleur à moyenne pression, un tamis neuf produit <1.5 % de N<sub>2</sub>O résultant en une concentration du gaz de fin <1000 ppm. Ceci peut monter à 1 500 ppm en fin de campagne, correspondant à 2,5 % d'ammoniaque converti en N<sub>2</sub>O [96, Maurer and Groves, 2004]. La Figure 3.4 présente la génération de N<sub>2</sub>O en relation avec le progrès d'une campagne selon [118, French Standardisation, 2003].

Une augmentation soudaine des niveaux de  $\text{N}_2\text{O}$  peut indiquer que le tamis du catalyseur a été endommagé, permettant ainsi à l'ammoniaque de contourner les tamis. Les conséquences potentielles comprennent la formation de AN dans des parties du refroidisseur de l'usine et la surchauffe de l'équipement en aval.

De ce fait, la surveillance des performances du catalyseur (par ex. par la surveillance des niveaux de  $\text{N}_2\text{O}$ ) est essentielle et la longueur de la campagne peut être choisie en conséquence.



% du facteur de génération  
Progrès de la campagne en %

Figure 3.4 : Génération de  $\text{N}_2\text{O}$  en rapport avec le progrès d'une campagne [118, French Standardisation, 2003]

Pression de l'oxydation du $\text{NH}_3$	1	3 – 7	8 – 12	bar
Couche de catalyseur	3 – 5	6 – 10	20 – 50	
Vélocité du gaz	0.4 – 1.0	1 – 3	2 – 4	Mètre/seconde
Température	840 – 850	850 – 900	900 – 950	°C
Perte du catalyseur	0.04 – 0.06	0.10 – 0.16	0.25 – 0.32	g/tonne $\text{HNO}_3$
Longueur de la campagne	8 – 12	4 – 7	1.5 – 3	Mois

Tableau 3.9 : Paramètres de l'oxydation de l'ammoniaque liés aux pressions appliquées [88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

### Avantages environnementaux réalisés

- production optimisée de NO
- minimisation de la formation de N<sub>2</sub>O

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

voir Tableau 3,9

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

La prise en compte des développements récents en matière de fabrication de catalyseur d'oxydation, les tamis du catalyseur sont remplacés régulièrement environ 1 à 4 fois par an [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

### **Données économiques**

- ←• coûts supplémentaires pour la surveillance
- ←• coûts supplémentaires pour le remplacement du catalyseur si les campagnes sont raccourcies
- ←• bénéficie d'une production améliorée de NO.

### **Force motrice pour l'exécution**

Production accrue de NO et émissions réduites de N<sub>2</sub>O

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[87, infoMil, 2001, 96, Maurer and Groves, 2004, 102, EFMA, 2000]

### 3.4.2 Optimisation de l'étape d'oxydation

#### Description

Le but de l'optimisation de l'étape d'oxydation est d'obtenir une production accrue de NO. Ceci signifie que la formation d'autres produits non souhaités tels que le  $N_2O$  est plus faible. La production de NO lors de l'étape d'oxydation est à son taux le plus élevé dans une proportion de  $NH_3$ /air de 9.5 – 10.5 % d'ammoniaque. De plus, une forte production de NO est encouragée par une basse pression (aussi basse que possible) et une température optimum (750 – 900 °C).

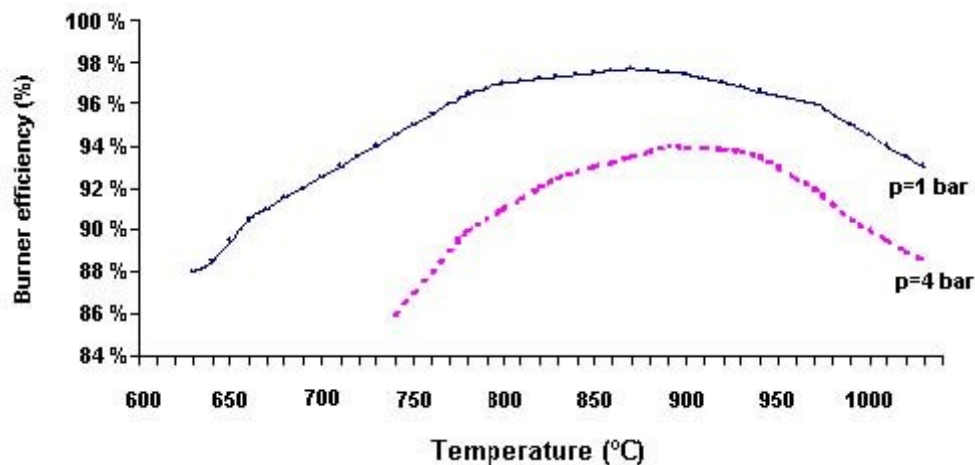


Figure 3,5 : Relation indicative de l'efficacité du brûleur d'ammoniaque et de la température à 1 et 4 bar [88, infoMil, 1999]

**Rapport Ammoniaque/air.** Du point de vue de l'ingénierie, la combustion de l'ammoniaque est une des réactions catalytiques industrielles les plus efficaces (la conversion maximum théorique serait de 98% dans une usine à 1 bar). Le mélange de réaction ammoniaque-air devrait contenir 14,38% d'ammoniaque selon l'équation stoechiométrique. Cependant, un rapport  $NH_3$ /air plus faible est utilisé pour des raisons diverses, la plus importante étant que l'efficacité de conversion diminue à des rapports  $NH_3$ /air plus élevés. De plus, l'ammoniaque et l'air peuvent former un mélange explosif. La « limite inférieure d'explosivité » (LEI) chute avec la pression, donc des brûleurs à haute pression peuvent uniquement fonctionner de manière sûre avec jusqu'à 11% d'ammoniaque, alors que 13,5% d'ammoniaque est possible dans des systèmes à basse pression. Une marge de sécurité est nécessaire pour traiter des rapports plus élevés localement suite à un mélange imparfait, donc de nombreuses usines ajoutent  $\pm 10$  % d'ammoniaque.

Fonctionner à **basse pression** augmente la conversion du  $NH_3$  en NO selon les lois de la thermodynamique.

Une **température** de réaction élevée améliore la combustion de l'ammoniaque, mais diminue l'efficacité de conversion à cause de la génération accrue de  $N_2$  et  $N_2O$ . En général, l'oxydation a lieu à des températures situées entre 850 et 950 °C, résultant en des productions de NO supérieures à 96 %. Les températures supérieures à 950 °C sont possibles, mais les pertes du catalyseur, essentiellement à cause de la vaporisation, augmentent alors. Le mécanisme de réaction tend à être plus sélectif quant à la formation d'azote et de  $N_2O$  à une température de catalyseur plus faible. L'oxyde nitreux ( $N_2O$ ) est instable à ces températures (c-à-d 850 – 950 °C) et est partiellement réduit en  $N_2$  et  $O_2$ . Un temps de résidence long et une température élevée dans le réacteur catalytique encouragent cette réduction. La température de réaction est directement liée au rapport ammoniaque/air. Une augmentation d'1% dans la proportion d'ammoniaque augmente la température d'environ 68 °C.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- production optimisée de NO
- minimisation de la formation de  $N_2O$

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Voir Description.

### **Applicabilité**

Généralement applicable. Il y a des limites aux modifications dans les usines existantes mais dans les nouvelles usines l'adaptation est plus aisée. Les paramètres mentionnés plus hauts, le rapport  $NH_3$ /air, la température et la pression affectent les taux de production et la qualité du produit. Par conséquent, ces paramètres sont généralement fixés pour être le plus près possible des paramètres optima dans les limites techniques de l'usine.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Production accrue de NO et émissions réduites de  $N_2O$

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[88, infoMil, 1999]

Toutes les usines dans le monde entier sont supposées optimiser les conditions de fonctionnement pour maximiser la production de NO. La production de NO affecte la production : par conséquent, la production de NO doit être aussi élevée que possible selon les possibilités techniques et économiques de l'usine, cependant, la conversion en NO est limitée à 98 % au maximum, avec une conversion restante en N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>.

### 3.4.3 Autres catalyseurs d'oxydation

#### Description

- **catalyseurs au platine améliorés** montrent que des modifications de composition et de géométrie des catalyseurs peuvent conduire à une conversion accrue de l'ammoniac en NO et/ou à une réduction de la production de N<sub>2</sub>O. Simultanément, une extension de la longueur de la campagne est possible. Il y a des exemples de catalyseurs FTC et FTC plus par Heraeus ou de catalyseur d'oxydation par Umicore [87, infoMil, 2001, 105, Müller, 2003, 145, Nitrogen2003, 2003]
- par ailleurs, des **catalyseurs à base de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** ont été disponibles pendant 30 ans. Certaines sources déclarent des efficacités de conversion d'ammoniac plus élevées (94 – 95 %), alors que d'autres disent qu'il ne s'agit que de 88 - 92 % dans une usine à forte pression. Normalement, la production de NO dans une usine existante d'acide nitrique sera approximativement entre 93 et 97 %. De plus, la durée de vie du catalyseur est plus longue, réduisant le nombre d'arrêts de l'usine et on observe une chute de pression plus basse. Les températures élevées et la réduction de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en CoO conduisent à la désactivation du catalyseur
- dans les Républiques de la CEI, **des catalyseurs à deux étapes** sont utilisés de manière extensive. Un ou plusieurs tamis de platine sont utilisés comme première étape, et un bain de catalyseur sans oxyde de platine est utilisé comme deuxième étape.

#### Avantages environnementaux réalisés

- l'exemple de l'usine qui a réalisé une réduction de 30 – 50 % de N<sub>2</sub>O avec un catalyseur à base de platine amélioré de chez Heraeus [105, Müller, 2003]. Un exemple d'usine en M/M réalise, avec ce catalyseur, des niveaux d'émissions de N<sub>2</sub>O de 500 – 1 000 ppm au cours de campagne de 6 mois, en moyenne environ 800 ppm. L'autre exemple d'une usine (M/M) réalise 600 – 700 ppm de N<sub>2</sub>O
- une réduction allant jusqu'à 30 % du N<sub>2</sub>O peut être réalisée avec un catalyseur amélioré à base de platine [87, infoMil, 2001]
- il a été démontré que d'autres catalyseurs d'oxydation produisent jusqu'à 80 – 90 % moins de N<sub>2</sub>O que les catalyseurs à base de platine, cependant les avantages pourraient être contrebalancés par une production moindre de NO et par conséquent augmenter la consommation de NH<sub>3</sub>
- l'utilisation de catalyseurs à deux étapes réduit la quantité de platine utilisée de 40 – 50 % et les pertes de platine sont réduites de 15 – 30 % dans des conditions similaires.

#### Effets cross média

Improbable.

## **Données opérationnelles**

Voir Description.

## **Applicabilité**

Alors que les catalyseurs optimisés au platine ou les autres catalyseurs deviennent disponibles sur le marché, on peut anticiper que ces catalyseurs seront appropriés pour toutes les usines d'acide nitrique, tant les nouvelles que les existantes, fonctionnant à toute pression.

## **Données économiques**

Pour les nouvelles usines, les autres catalyseurs peuvent être une option. Pour les usines existantes, les coûts de mise à niveau sont rapportés comme étant en 1999 de USD 1,5 – 2 millions (environ EUR 1 425 000 – 1 900 000 en 2001). La production la plus faible de NO devrait aussi être prise en compte car elle a un effet important en termes de coût.

Des économies de EUR 0,50 – 2,00 par tonnes de HNO<sub>3</sub> ont été réalisées [145, Nitrogen2003, 2003].

## **Force motrice pour l'exécution**

Optimisation du processus et formation minimisée de N<sub>2</sub>O.

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[87, infoMil, 2001, 94, Austrian UBA, 2001, 105, Müller, 2003]

- ←• SKW Piesteritz GmbH: catalyseur de Heraeus à base de platine amélioré
- ←• Grande Paroisse, Rouen: catalyseur de Heraeus à base de platine amélioré
- ←• Incitec (Australie) et Simplot (Canada) utilisent un catalyseur à oxyde de cobalt
- ←• des catalyseurs à deux étapes sont énormément utilisés dans les républiques de la CEI.

## **3.4.4 Optimisation de l'étape d'absorption**

### **Description**

Voir aussi la section 3.4.10 « Ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la dernière étape d'absorption ».

Optimiser l'étape d'absorption conduit à une formation efficace d'acide nitrique et minimise les émissions de NO et de NO<sub>2</sub> dans l'air. Dans cette section, l'oxydation du monoxyde d'azote (NO) en dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>), l'absorption du NO<sub>2</sub> dans l'eau sous forme de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et la réaction du N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en HNO<sub>3</sub> sont une étape (c-à-d « l'étape d'absorption »). Des paramètres variés ont un effet sur l'efficacité de l'absorption, surtout :

**01. la Pression** L'étape d'absorption, dans la production d'acide nitrique, est favorisée par la

forte pression. L'avantage de la forte pression est la formation efficace d'acide nitrique et la minimisation des émissions de NO<sub>x</sub>. L'étape d'absorption est effectuée à des pressions supérieures à celle de l'atmosphère, et au moins une pression moyenne

1(1,7 – 6,5 bar) est préférable dans les usines d'acide nitrique modernes, et est considéré comme optimale. L'effet de la pression sur l'étape d'absorption est illustré dans le Tableau 3.10. La Figure 3.6 présente des pressions d'absorption appliquées en relation avec les niveaux de gaz de fin.

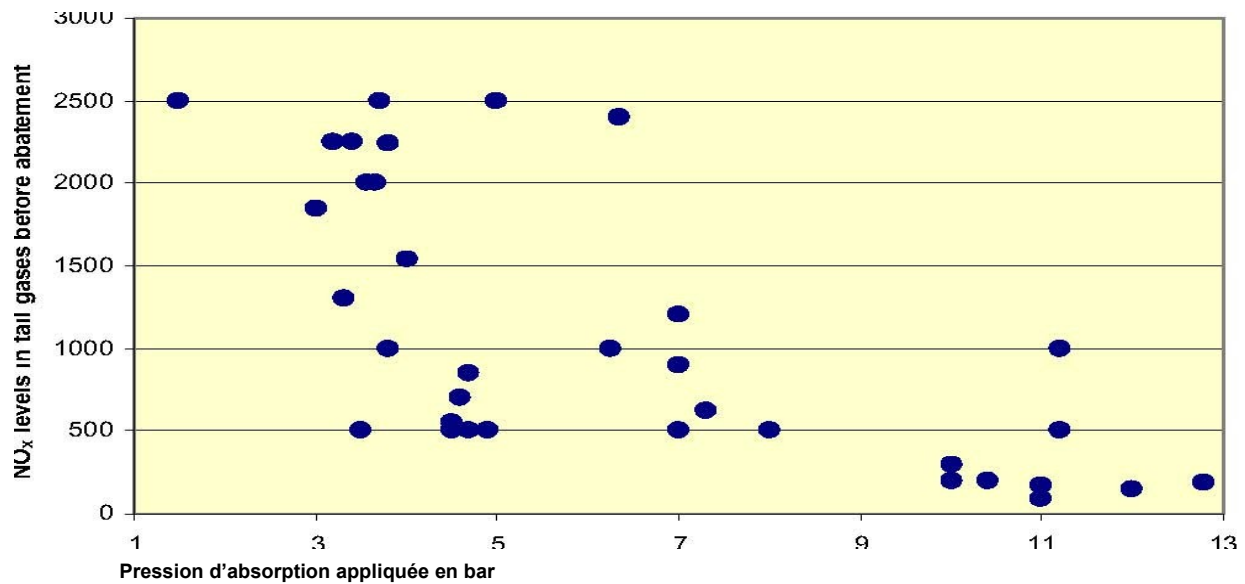
**2. La température.** L'étape d'absorption en particulier dans la formation d'acide nitrique a lieu dans le tiers inférieur de la colonne d'absorption et est exothermique, ainsi le refroidissement est nécessaire pour extraire la chaleur. Ceci est réalisé par l'application du refroidissement avant la colonne d'absorption pour optimiser l'absorption.

**3. Contact optimal entre le NO<sub>x</sub>, l'O<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>O**  
Le contact optimal dépend essentiellement de la conception de la tour d'absorption. Plusieurs paramètres contribuent à une conception optimale, par ex. le volume, le nombre et le type de réservoirs utilisés, la distance entre les plateaux et le nombre de colonnes. De plus, un temps de résidence long assurera un recyclage élevé pour former du HNO<sub>3</sub>, et aussi pour minimiser les émissions de NO<sub>x</sub>. La plupart des usines d'acides nitriques ont une seule tour d'absorption avec des tamis ou des plateaux à calotte. L'espace entre les plateaux augmente progressivement jusqu'en haut de l'absorbeur.

	<b>M/F</b>	<b>F/M</b>	<b>Unité</b>
Pression d'absorption	8	3.8	bar
Température d'absorption	25	25	°C
Efficacité d'absorption	99.6	98.2	%
Concentration de NO <sub>x</sub> avant RCS	≤ 500	2000 – 3000	ppm

**Tableau 3.10 : Paramètres des étapes d'absorption dans une usine M/F et une usine F/M [94, Austrian UBA, 2001]**





Niveaux de NO<sub>x</sub> dans les gaz de fin avant abattement

Figure 3,6 : Pressions d'absorption appliquées et liées aux niveaux de NO<sub>x</sub> dans les gaz de fin. Cette figure est basée sur les données fournies dans le Tableau 3.8

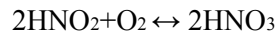
Optimiser ces paramètres pour la production d'acide nitrique minimise l'émission de NO non oxydé et de NO<sub>2</sub> non absorbé. Des systèmes variés sont disponibles, optimisant un ou plusieurs des paramètres spécifiés.

**Systèmes à forte pression.** Les réactions d'absorption sont améliorées par l'optimisation de la formation de HNO<sub>3</sub> et la réduction des émissions de NO<sub>x</sub>. Dans les processus à mono pression, l'oxydation de l'ammoniac et l'absorption du NO<sub>2</sub> se produisent à la même pression. En général, trois types d'usines à mono pression sont possibles : faible pression (<1,7 bar), moyenne pression (1,7 – 6,5 bar) et forte pression (6,5 – 13 bar). Les usines à double pression, par contre, utilisent une pression plus élevée pour l'étape d'absorption que pour l'étape d'oxydation. La plupart des usines à double pression utilisent une combinaison de pression faible et moyenne ou une combinaison de pression moyenne et forte.

L'**absorption étendue** réduit les émissions de NO<sub>x</sub> en augmentant l'efficacité. Ceci est accompli soit par l'installation d'une seule et grande tour, en étendant la longueur d'une tour d'absorption existante, ou en ajoutant une deuxième tour en série. Augmenter le volume et le nombre de plateaux dans l'absorbeur conduit à davantage de NO<sub>x</sub> recyclé comme l'acide nitrique et à des niveaux d'émissions réduits. L'absorption étendue est parfois combinée à un refroidissement variable. Les 40 – 50 % de la partie inférieure de l'absorbeur sont refroidis par de l'eau de refroidissement normale. L'équilibre des plateaux (50 – 60%) dans l'absorbeur utilise de l'eau réfrigérée ou un agent de refroidissement à environ 2 – 7 °C. Ceci est réalisé soit par un système de réfrigération à boucle fermée en utilisant un réfrigérant approprié soit par la réfrigération du système d'évaporation de l'ammoniac.

**Absorption à haute efficacité (HEA)** Lors de l'absorption du NO<sub>2</sub>, de l'acide nitrique (HNO<sub>2</sub>) peut se

former comme suit :



Le processus de HEA permet au  $\text{HNO}_3$  d'être fabriqué sans la formation de NO. Les contacts gaz-liquide dans la colonne d'absorption sont conçus pour augmenter la charge d'oxygène dans l'acide qui circule. Par conséquent, l'oxydation du  $\text{HNO}_2$  dans la phase liquide est améliorée, favorisant ainsi la première réaction ci-dessus plutôt que la seconde.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- les niveaux du gaz de fin de 40 – 50 ppm  $\text{NO}_x$  (82 – 103 mg  $\text{NO}_x/\text{m}^3$ ) sont techniquement faisables (15 bar, production d'un acide nitrique à faible résistance typique, colonnes d'absorption complètement optimisée)
- la combinaison de la viabilité technique et économique d'une nouvelle colonne d'absorption, combinée avec la forte pression d'absorption, peut conduire à des valeurs de 100 – 150 ppm (210 – 308 mg de  $\text{NO}_x/\text{m}^3$ ).

La conception de la colonne existante de l'absorbeur limite la possibilité de réaliser des chiffres, car les colonnes d'absorption ont besoin de mise à niveau ou d'être remplacées par une conception plus moderne.

#### **Effets cross média**

- des pressions d'absorption élevées peuvent conduire à l'exportation de vapeur
- on peut s'attendre à ce que l'absorption étendue avec une forme ajustée de refroidissement utilise plus d'énergie. Des systèmes de refroidissement sont nécessaires pour atteindre les températures les plus basses, par conséquent les pertes de chaleur dans l'environnement peuvent augmenter, l'évacuation d'eau chaude peut avoir un effet négatif sur les corps recevant l'eau.
- les systèmes F/F montrent une production plus faible de NO et génèrent plus de  $\text{N}_2\text{O}$ .

#### **Données opérationnelles**

Voir Description.

#### **Applicabilité**

**Systèmes à forte pression.** Dans les usines existantes, la pression de l'unité d'absorption peut être augmentée dans les limites techniques. Généralement applicable pour les nouvelles usines, habituellement conçus comme usine M/F.

**L'Absorption étendue** peut être appliquée aux usines existantes et nouvelles. Dans les usines existantes, des applications de mise à niveau impliquent l'ajout d'une deuxième colonne d'absorption en série avec une colonne existante, ou le remplacement de(s) ancienne(s) colonne(s) par une colonne d'absorption de conception nouvelle. Les usines nouvelles sont généralement conçues avec une seule grande colonne qui est un composant intégral de la nouvelle conception de l'usine. L'abattement de l'absorption étendue utilisant une forme différente de refroidissement existe pratiquement que dans les usines d'acide nitrique

fonctionnant avec une pression d'absorbeur supérieure à 9 bar. Aussi l'équipement de réfrigération et la tuyauterie associée nécessitera des dépenses supplémentaires. Haifa Chemicals Ltd. a ajouté une deuxième colonne d'absorption dans le dispositif existant (7 bar).

La colonne **HEA** peut être appliquée tant dans les usines d'acide nitrique existantes que nouvelles. Dans les usines existantes, la colonne HEA peut être placée en série avec la tour d'absorption existante.

**ZAK, Tarnow** a décidé de remplacer ses huit lignes de production existantes par une ligne M/F (5/15 bar) de 700 tonnes de HNO<sub>3</sub>/jour. L'Institut Nawozow Sztucznych (INS) – qui est un institut académique travaillant pour cette usine – a développé un programme informatique pour optimiser la conception de cette nouvelle colonne d'absorption. Ce programme pouvait aussi simuler les performances de la colonne d'absorption. Le Tableau 3.11 présente les résultats de la forte pression d'absorption et de la conception optimum (structure des plaques de tamis, distance entre les plaques de tamis, taille de la colonne).

	Option 1	Option 2		Option 3
	Valeurs de conception faible exportation de vapeur	Faible concentration de HNO <sub>3</sub> , faible exportation de vapeur		option la plus économique, forte exportation de vapeur
Pression d'absorption en bar	15	15		12
Concentration de HNO <sub>3</sub> produite en %	65	56		60
niveau de NO <sub>x</sub> du gaz de fin	ppm	100	40	130 – 170
	mg/Nm <sup>3</sup>	205	82	267 – 349

**Tableau 3.11 : Étude théorique de l'optimisation de la conception de l'étape d'absorption à ZAK, Tarnow [88, infoMil, 1999]**

L'usine d'acide nitrique de **Yara, Porsgrunn** a été construite en 1992 et a une capacité de 2 000 tonnes de HNO<sub>3</sub>/jour. C'est une usine M/F (5/11 bar). Grâce à la conception de la colonne d'absorption et de la température de l'eau de refroidissement (dû au climat à Porsgrunn, la température de l'eau et de 4 – 6 °C sans refroidissement), les émissions de NO<sub>x</sub> à 80 – 90 ppm (164 – 185 mg/Nm<sup>3</sup>) ont été réalisées sans utiliser de système supplémentaire d'abattement.

L'usine d'acide nitrique de **Agropolychim, Devnia** a été construite en 2003, a une capacité de 1 100 tonnes/jour et est conçue comme une usine M/F (3.5/12.8 bar). À des températures d'absorption de 20 – 40 °C, des niveaux de NO<sub>x</sub> de 170 – 200 ppm sont réalisés.

### Données économiques

- le fonctionnement à mono pression a montré dans le passé qu'il fournissait des avantages

économiques spéciaux. Les coûts d'infrastructure sont plus faibles, car seule une unité de compression est nécessaire. Lorsque les coûts de charges d'alimentation et d'énergie sont faibles : de faibles coûts d'investissement assurent un remboursement rapide. Si les prix de la charge d'alimentation et de l'énergie sont élevés, l'efficacité de la production et de l'énergie doivent être maximisées, ainsi des coûts d'investissement plus élevés sont acceptables. La taille de l'usine joue aussi un rôle important. Pour une grande capacité de production (>1 000 tonnes 100 % de  $\text{HNO}_3$ /jour) il est plus réaliste de construire une usine à double pression.

- dans un système à double pression, des unités de compresseur en acier inoxydable sont nécessaires pour compresser le  $\text{NO}_x$ . Par conséquent, les usines à double pression requièrent des investissements qui sont environ 15 – 20 % plus élevés que l'investissement pour une usine à mono pression. D'un autre côté, une usine à double pression optimise la production de  $\text{NO}$  et le recyclage de l'énergie, recouvrant ainsi les coûts d'investissement plus élevés. Comme mentionné plus haut, une usine à double pression est plus viable si une capacité de production importante est désirée (>1000 tonne 100 % de  $\text{HNO}_3$ /jour)
- le coût total pour l'extraction du  $\text{NO}_x$  en utilisant le système HEA était en 1998 de USD 0.6/tonne  $\text{HNO}_3$  produit (environ EUR 0.55/tonne de  $\text{HNO}_3$  produit, chiffres basés sur une usine de 365 tonnes 100 %  $\text{HNO}_3$ /jour).

### **Force motrice pour l'exécution**

Production optimisée de  $\text{HNO}_3$  et émissions plus faibles de  $\text{NO}_x$ .

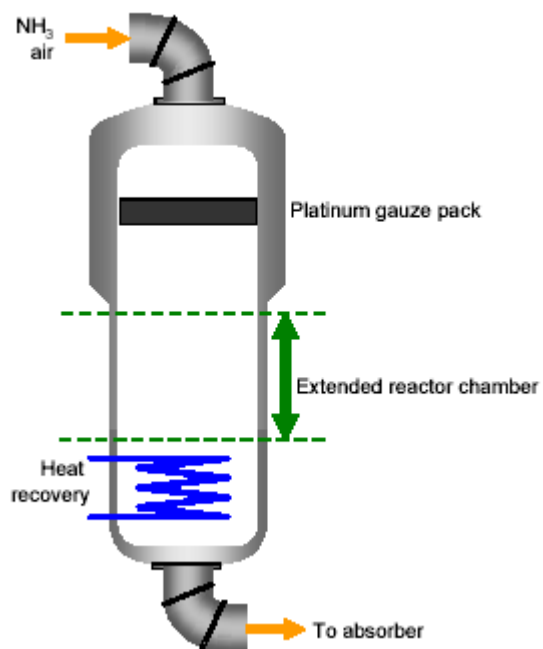
### **Ouvrage de référence et exemples d'usines**

[88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001], ZAK, Tarnow; Yara, Porsgrunn, Agropolychim, Devnia, Haifa Chemicals Ltd.

## **3.4.5 Décomposition du $\text{N}_2\text{O}$ par extension de la chambre du réacteur**

### **Description**

Yara a développé et breveté une technologie qui réduit la production de  $\text{N}_2\text{O}$  par l'augmentation du temps de résidence dans le réacteur à fortes températures (850 – 950 °C). Cette technologie comprend une chambre de réaction 'vide' d'environ 3,5 m de long entre le catalyseur de platine et le premier échangeur de chaleur. Pour une illustration, voir la Figure 3.7. Grâce à un temps de résidence plus long de 1 – 3 secondes, une réduction de  $\text{N}_2\text{O}$  de 70 – 85 % peut être obtenue, puisque le  $\text{N}_2\text{O}$  est métastable à températures élevées et se décompose en  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ .



NH <sub>3</sub> Air	Lot de tamis métallique de platine
recyclage de chaleur	Chambre de réacteur étendue
	vers l'absorbeur

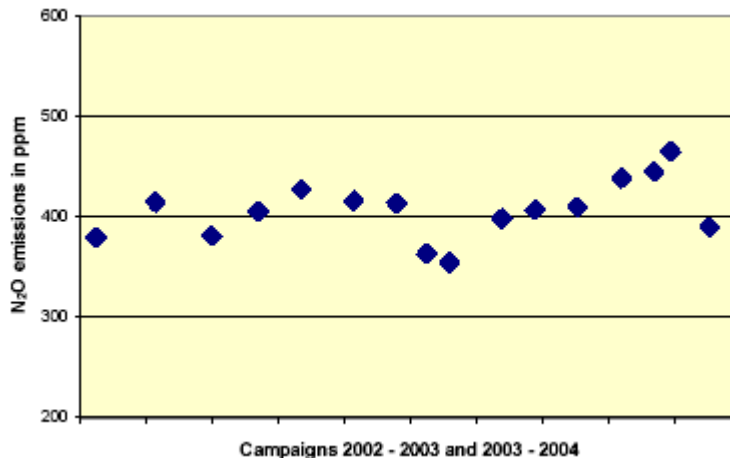
**Figure 3,7 : Décomposition du N<sub>2</sub>O par extension de la chambre du réacteur .**  
 Figure basée sur [87, infoMil, 2001]

#### **Avantages environnementaux réalisés**

L'usine en exemple réalise un niveau d'émission de N<sub>2</sub>O de 2 – 3 kg/tonne 100 % HNO<sub>3</sub> [80, Jenssen, 2004, 104, Schöffel, 2001] ou environ 400 ppm [17, 2nd TWG meeting, 2004].

#### **Effets cross média**

Improbable.



**Campagnes de 2002 - 2003 et 2003 - 2004**

#### émissions de N<sub>2</sub>O en ppm

**Figure 3,8 : Niveaux d'émission de N<sub>2</sub>O réalisé dans l'usine en exemple [17, 2nd TWG meeting, 2004]. L'usine en exemple emploie une oxydation à 5 bar avec une température de tamis de 890 °C. La chambre du réacteur est étendue de 4 mètres.**

#### Données opérationnelles

Pour une usine moderne à double pression, une corrélation entre l'extension de la chambre en mètres et le taux de décomposition en % est fournie dans [104, Schöffel, 2001], en supposant un gradient de température le long de la chambre de décomposition. Par exemple, un taux de décomposition de 80% est prévu de se réaliser avec une extension d'environ 7 mètres.

#### Applicabilité

Applicable aux nouvelles usines. Pas applicable aux usines à faible pression. Hydro Agri (Yara) a installé ce système avec succès sans effets mesurables sur la production de NO à Porsgrunn (Norvège).

Mettre à niveau la technique dans les usines existantes n'est pas considéré à cause des coûts trop « importants » [104, Schöffel, 2001].

L'applicabilité est restreinte en réalité à un diamètre maximum de réacteur inférieur à 4 mètres, à cause du manque de support mécanique du catalyseur d'oxydation [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

#### Données économiques

- ←• coûts d'investissement supplémentaires faibles pour les nouvelles usines
- ←• coût d'investissement bien plus élevé pour les usines existantes
- ←• coûts de fonctionnement supplémentaires négligeables

#### Force motrice pour l'exécution

Réduction des émissions de N<sub>2</sub>O.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 80, Jenssen, 2004, 87, infoMil, 2001, 104, Schöffel, 2001], Yara, Porsgrunn (1991).

### 3.4.6 Décomposition catalytique du $N_2O$ dans le réacteur d'oxydation

#### Description

Le  $N_2O$  peut être décomposé juste après s'être formé, par un catalyseur sélectif de dé- $N_2O$  dans une zone de température élevée (entre 800 et 950 °C). Ceci est réalisé en plaçant le catalyseur juste en dessous du tamis de platine. La plupart des brûleurs d'acide nitrique sont installés avec un panier rempli d'anneaux de Raschig fournissant un support structurel aux tamis, et le catalyseur de dé- $N_2O$  peut être introduit par remplacement partiel des anneaux de Raschig. Par conséquent, généralement, aucunes modifications du panier ne sont nécessaires et le lot de tamis peut être installé comme d'habitude.

Selon le [109, Lenoir, 2006], une couche de catalyseur de 50 – 200 mm réalise un taux de décomposition élevé avec une légère chute de pression supplémentaire. Cependant, avec l'augmentation de la pression d'oxydation, la chute de pression sur le catalyseur augmentera.

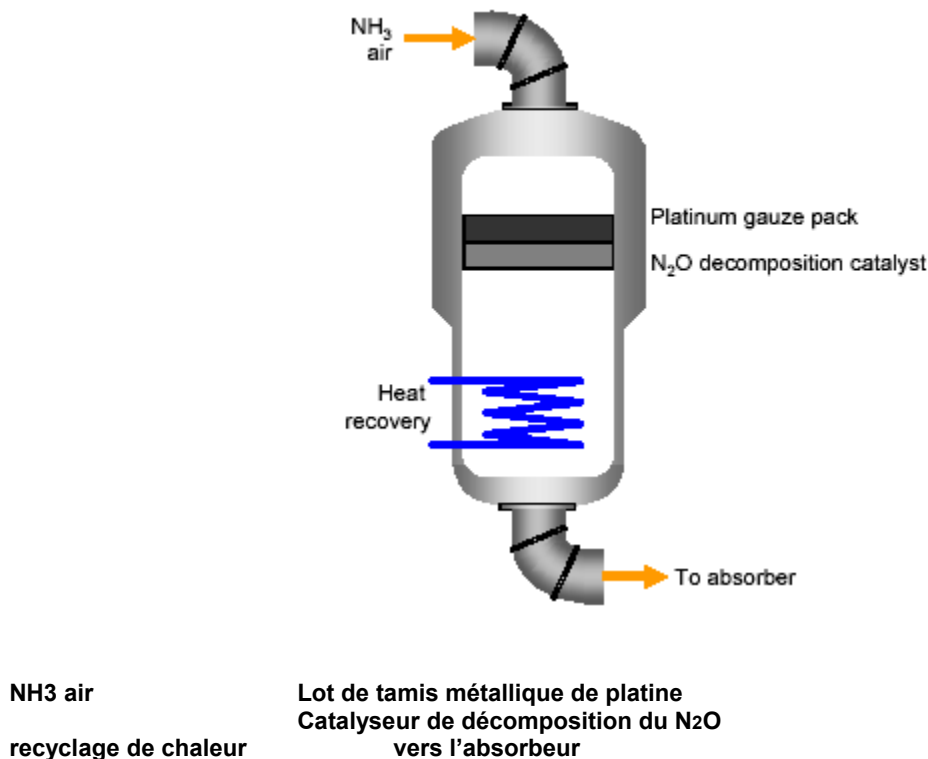


Figure 3,9 : Décomposition catalytique du  $N_2O$  dans le réacteur d'oxydation. La Figure est basée sur [87, infoMil, 2001]

## Avantages environnementaux réalisés

Selon la hauteur de remplissage du catalyseur et l'intervalle de temps évalué, des niveaux émissions moyens de N<sub>2</sub>O de 130 – 325 ppm sont réalisés, voir le Tableau 3.12.

## Effets cross média

Improbable.

## Données opérationnelles

En fait, divers catalyseurs sont disponibles, par exemple :

1. Le catalyseur développé par Yara [109, Lenoir, 2006]:
  - catalyseur à base d'oxyde de cérium avec du cobalt comme composant actif
  - pastilles cylindriques multi cœur de 9 x 9 mm
  - densité en vrac de 1,1 – 1,3 g/m<sup>3</sup>
  - résistance radiale à l'écrasement >20 Newton
  - efficacité accrue avec augmentation de la pression et de la température
  - aucune perte de production de NO
2. Catalyseur développé par BASF [111, NCIC, 2004, 149, BASF, 2006] :
  - divers types disponibles, types « O3-85 »
  - composition (w/w) : composition (M/M) CuO 20 %, ZnO 16 %, plus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et activateurs
  - silhouettes différentes
    - opérationnel pour l'oxydation à faible, moyenne et forte pression
  - aucune perte mesurable de production de NO
3. Catalyseur développé par Heraeus [113, Sasol, 2006, 116, Jantsch, 2006] :
  - métal précieux déposé sur la céramique
  - pas d'effet mesurable sur la production de NO
  - niveau ajustable de N<sub>2</sub>O par variation de l'épaisseur de la couche du catalyseur

## Applicabilité

Applicable aux usines nouvelles et existantes Le Tableau 3.12 présente les usines en exemple.

Dans les usines à pression atmosphérique, la chute de pression supplémentaire dans le réacteur réduit la capacité de l'usine [149, BASF, 2006].

Selon les cas, les limites de l'application du catalyseur de décomposition du N<sub>2</sub>O peuvent surgir eu égard des facteurs suivants [149, BASF, 2006] :

- certaines usines peuvent nécessiter des modifications pour incorporer un panier
- conception du panier et condition réelle du panier
- hauteur disponible dans le panier du brûleur pour le remplissage avec le catalyseur de dé-N<sub>2</sub>O, les hauteurs peuvent varier d'environ 5 – 14 cm.
- potentiel pour le glissement du gaz au niveau de la paroi du réacteur
- température, pression et vitesse du gaz



- chute de pression supplémentaire, selon la taille du catalyseur et la silhouette
- charge supplémentaire sur la statique du réacteur à travers le poids ajouté et la chute de pression supplémentaire

### Données économiques

- ←• coûts supplémentaires pour le catalyseur
- ←• facile et rentable à installer, en utilisant le panier existant sans d'autres modifications
- ←• un système d'abattement du NO<sub>x</sub> reste nécessaire dans la plupart des cas.

D'après le [89, Kuiper, 2001], une comparaison des stratégies variées pour la réduction du N<sub>2</sub>O (y compris l'approche de Yara, BASF et Uhde) ne montre pas de différences importantes dans la rentabilité et le coût par tonne de HNO<sub>3</sub>. Les coûts sont estimés à EUR 0,71 – 0,87 par tonne de CO<sub>2</sub>-eq. réduit et à EUR 0,98 – 1,20 par tonne de HNO<sub>3</sub> produit.

### Références à des ouvrages et usines exemples

[87, infoMil, 2001, 104, Schöffel, 2001, 106, Yara, 2006, 109, Lenoir, 2006, 110, F&C, 2005, 111, NCIC, 2004, 113, Sasol, 2006], pour les usines en exemple, voir le Tableau 3.12.

Usine	Type	niveau d'émission de N <sub>2</sub> O		N <sub>2</sub> O de base en kg/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>	Remarque
		kg/tonne	ppm		
YARA, Ambès	M/M	2.0	325	7	Mise en œuvre de mai 2002 à juin 2003. réalisée avec 50% de remplissage du catalyseur
	M/M	3.3	535		Mise en œuvre de janvier 2004 à mars 2006. Réalisée avec 40 % de remplissage du catalyseur
YARA, Montoir	M/F	2.8	445	5.2	Mise en oeuvre en août 2003, 25 % de remplissage du catalyseur
	M/F	0.8	130		Mise en oeuvre en août 2005, nouveau catalyseur, 75 % de remplissage
YARA, Pardies	M/M				
BASF Ludwigshafen	F/M				Mise en œuvre en 1999. Le catalyseur de dé-N <sub>2</sub> O fut retiré en 2002 pour cause de perte de capacité. À présent en voie de développement
BASF, Antwerp SZ2	M/F	1.8	285	6.7	Mise en œuvre en 2005/2006, 12 cm de remplissage du catalyseur, nouveau catalyseur
BASF, Antwerp SZ3	M/F	1.7	272		Mise en œuvre en 2005/2006, 12 cm de remplissage du catalyseur, nouveau catalyseur
Lovochemie KD6	M/M	5.5	890		Réalisé avec le catalyseur de Heraeus

Grande Paroisse, Rouen:	M/F	1.9	300		Réalisé avec le catalyseur d'Heraeus combiné avec un catalyseur d'oxydation amélioré (FTCplus)
Ube Industries, Yamaguchi					Catalyseur de BASF, 2001
F&C Ltd, Israel	F/F				Catalyseur YARA, en planification
NCIC Ltd, Chine	M/?				Catalyseur BASF, en planification
NFL Ltd, Inde	M/?				Catalyseur BASF, en planification
Sasol					Catalyseur Heraeus , en planification

**Tableau 3.12: Exemple d'usines appliquant la décomposition catalytique du N<sub>2</sub>O dans le réacteur d'oxydation 87, infoMil, 2001, 106, Yara, 2006, 109, Lenoir, 2006, 110, F&C, 2005, 111, NCIC, 2004, 113, Sasol, 2006, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**

### 3.4.7 Abatement combiné du $\text{NO}_x$ et $\text{N}_2\text{O}$ dans les gaz de fin

#### Description

Le processus comprend un réacteur d'abattement combiné du  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_x$  qui est installé entre le chauffage du gaz de fin et la turbine des gaz de fin et fonctionne aux températures des gaz de fin situées à environ 420 – 480 °C. Le réacteur d'abattement combiné du  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_x$  consiste en deux couches de catalyseurs (Fe zéolite) et une injection intermédiaire de  $\text{NH}_3$ . Dans la première couche de catalyseur (étape de dé- $\text{N}_2\text{O}$ ) la décomposition du  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  est effectuée à pleine charge de  $\text{NO}_x$ , car le  $\text{NO}_x$  active davantage la décomposition du  $\text{N}_2\text{O}$  (co-catalyseur). Dans la deuxième couche de catalyseur (étape de dé- $\text{N}_2\text{O}$ /dé- $\text{NO}_x$ ) le  $\text{NO}_x$  est réduit par injection de  $\text{NH}_3$ . Le  $\text{N}_2\text{O}$  se décompose davantage.

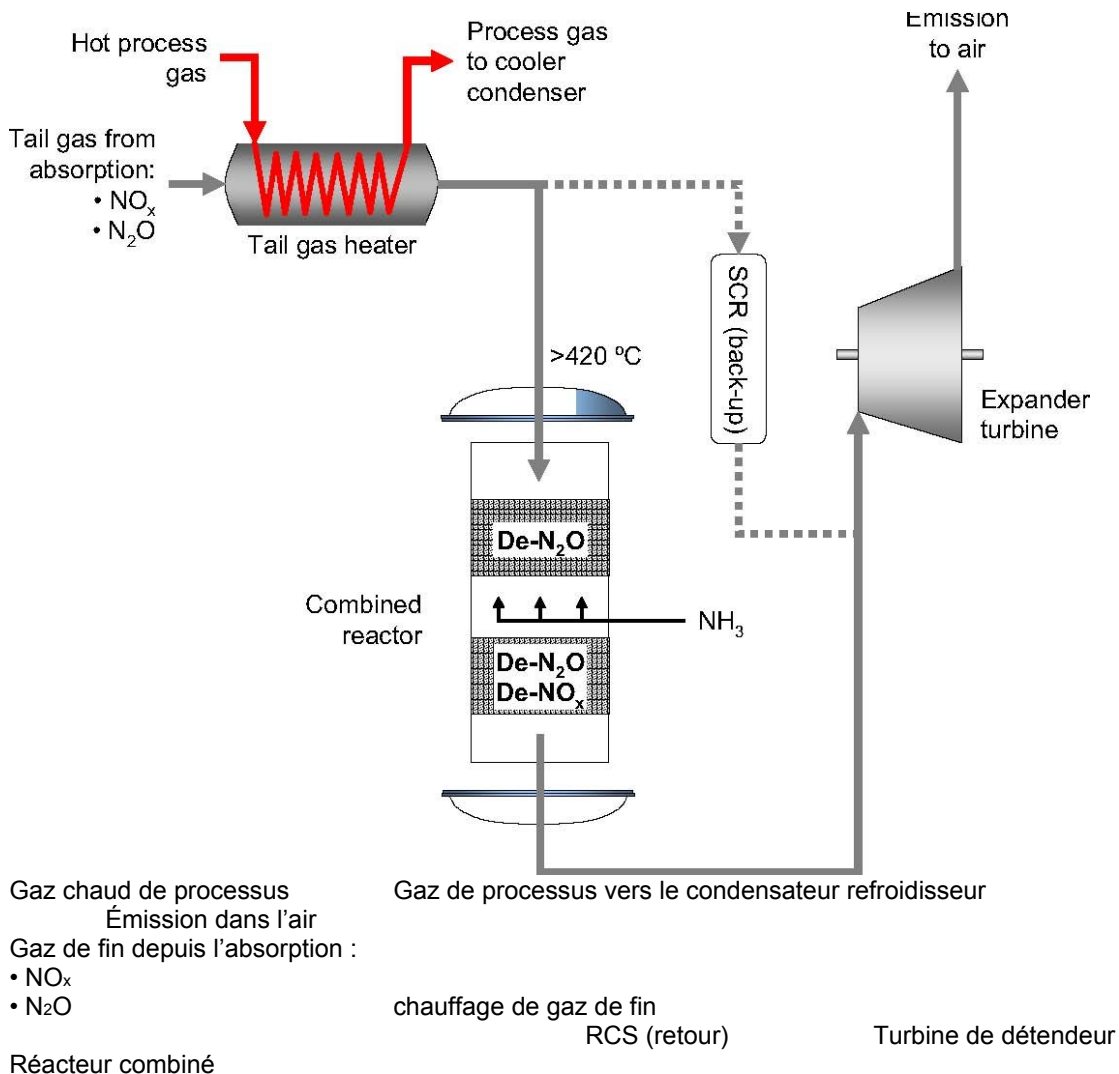
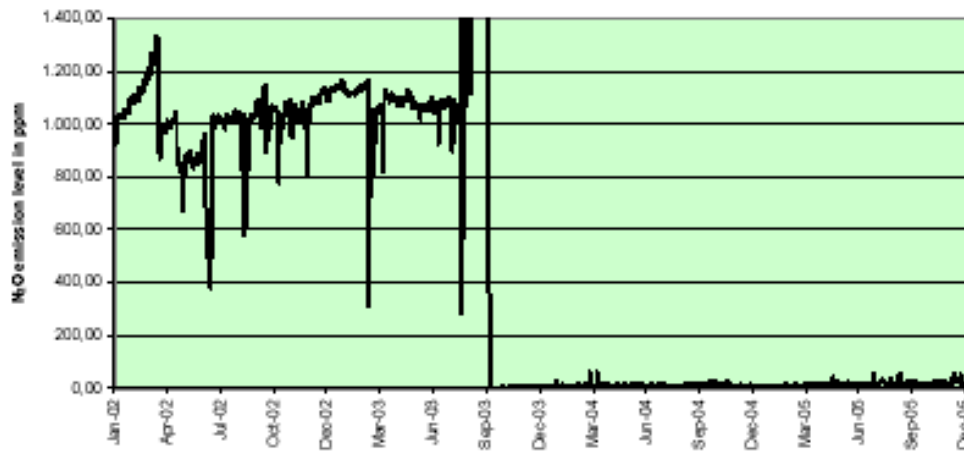


Figure 3,10 : Abatement combiné de  $\text{NO}_x$  et  $\text{N}_2\text{O}$  [82, Uhde/AMI, 2004]

### Avantages environnementaux réalisés

- ←• abattement simultané de  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_x$
- ←• efficacité de retrait du  $\text{N}_2\text{O}$  de 98 – 99 %
- ←• niveaux d'émission réalisable de 0,12 – 0,25 kg  $\text{N}_2\text{O}$  par tonne 100 %  $\text{HNO}_3$  ou 20 – 40 ppm
- ←• efficacité de retrait du  $\text{NO}_x$  de 99 %
- ←• niveaux d'émission de  $\text{NO}_x$  <5 ppm [108, Groves, 2006]
- ←• pas de glissement de  $\text{NH}_3$

Pour une illustration de la réduction d'émission réalisée dans les années 2003 – 2005 dans l'usine en exemple, voir la Figure 3.11.



émissions de  $\text{N}_2\text{O}$  en ppm

Figure 3,11 : émission de  $\text{N}_2\text{O}$  avant et après la mise en service du traitement combiné du gaz de fin [100, AMI, 2006]

### Effets cross média

Consommation d'ammoniaque.

### Données opérationnelles

Données de l'usine en exemple :

- ←• type : usine M/F (3,3/8 bar)
- ←• capacité : 1 000 tonnes/jour
- ←• Flux de volume : 120 000  $\text{Nm}^3$ /heure
- ←•  $\text{NO}_x$  dans le gaz de fin :  $\leq 500$  ppm
- ←•  $\text{N}_2\text{O}$  dans le gaz de fin : 800 – 1 400 ppm, typiquement de 1 000 – 1 100 ppm
- ←• les tamis sont changés environ deux fois par an, étape d'absorption à 25 °C.

### Applicabilité

Généralement applicable aux nouvelles usines d'acide nitrique. Applicable aux usines existantes d'acide

nitrique avec des températures de gaz de fin  $\geq 420$  °C sans reconstruction majeure de l'usine. D'après le [104, Schöffel, 2001], les types d'usines suivants présentent les températures de gaz de fin requises (ou supérieures) :

- usines *M/F* de construction récente
- usines *F/F* (seulement quelques unes en Europe)

0

1 Des exemples avec une température élevée de gaz de fin sont donnés dans [88, infoMil, 1999, 103, Brink, 2000] :

2

- l'usine *M/M* de DSM à Geleen (450 °C, mise en service en 1968)
- l'usine *M/M* de DSM à IJmuiden (400 °C, mise en service en 1966)
- l'usine *M/F* de DSM à IJmuiden (500 °C, mise en service en 1987)
- l'usine *M/F* de DSM à Geleen (500 °C, mise en service en 1989)

D'après le [119, Hu-Chems, 2006], les températures de gaz de fin peuvent être augmentées dans certaines limites, dans l'exemple de 387 °C à 435 °C, en retirant de la surface de transfert de chaleur depuis le refroidisseur de processus et en installant une dérivation interne.

### Données économiques

**Coûts d'investissement** Le coût de l'unité AMI était de EUR 2 100 000. Grâce à l'expérience gagnée avec l'unité AMI, on s'attend à une réduction du coût d'investissement des futures unités en ce qui concerne cette capacité de l'usine d'acide nitrique pour atteindre environ EUR 1 700 000 en faisant des économies sur les pièces de l'équipements.

**Coûts de fonctionnement.** Environ zéro coût d'énergie supplémentaire, car la plus grande chute de pression (env. +50 mbar) est compensée par l'augmentation de la température du gaz de fin (env. +10K ; la décomposition du  $N_2O$  est une réaction exothermique). Les coûts spécifiques du catalyseur et de la durée de vie du catalyseur ne sont pas disponibles, ainsi on ne connaît pas le total du coût d'exploitation et du coût spécifique.

D'après le [89, Kuiper, 2001], une comparaison des stratégies variées pour la réduction du  $N_2O$  (y compris l'approche de Yara, BASF et Uhde) ne montre pas de différences importantes dans la rentabilité et le coût par tonne de  $HNO_3$ . Les coûts sont estimés à EUR 0,71 – 0,87 par tonne de  $CO_2$ -eq. réduit et à EUR 0,98 – 1,20 par tonne de  $HNO_3$  produit.

### Force motrice pour l'exécution

Réduction des émissions de  $N_2O$ .

### Références à des ouvrages et usines exemples

[82, Uhde/AMI, 2004, 83, Maurer and Groves, 2005, 84, Schwefer, 2005, 85, Uhde, 2004, 92, Maurer and Merkel, 2003, 93, Uhde, 2005, 94, Austrian UBA, 2001, 95, Wiesenberger, 2004, 96, Maurer and Groves, 2004, 100, AMI, 2006, 108, Groves, 2006],

AMI, Linz (est passé de la RCS au traitement combine en 09/2003)

### 3.4.8 Réduction catalytique non sélective du NO<sub>x</sub> et du N<sub>2</sub>O dans les gaz de fin

#### Description

La réduction catalytique non sélective du NO<sub>x</sub> permet la réaction d'un agent de réduction (carburant) avec les oxydes d'azote, pour produire de l'azote et de l'eau. Bien que développé comme un système de dé-NO<sub>x</sub>, la RNCS réduit aussi considérablement les émissions de N<sub>2</sub>O. Ce processus est appelé non sélectif, car le carburant appauvrit d'abord tout l'oxygène libre présent dans le gaz de fin et ensuite il extrait le NO<sub>x</sub> et N<sub>2</sub>O. Les carburants les plus utilisés sont le gaz naturel ou le méthane (CH<sub>4</sub>), l'hydrogène (H<sub>2</sub>) ou le gaz de purge d'usine d'ammoniaque (essentiellement de l'H<sub>2</sub>). Un surplus d'agent de réduction est nécessaire pour réduire les oxydes d'azote et l'oxyde nitreux en azote. Les catalyseurs pour la RNCS sont généralement à base de platine, d'anhydride vanadique, d'oxyde de fer ou de titane ; les supports du catalyseur sont typiquement fabriqués à partir de pastilles d'alumine ou d'un substrat de céramique alvéolée. Le besoin en carburant est la quantité stœchiométrique nécessaire pour réduire tout l'oxygène présent (libre et dans les oxydes d'azote) plus un surplus (environ 0,5 vol-% CH<sub>4</sub>). Alors que le catalyseur vieillit, la quantité de carburant est accrue pour maintenir les mêmes valeurs de réduction du NO<sub>x</sub> et du N<sub>2</sub>O dans les gaz de fin.

Le gaz de fin doit être préchauffé avant que la réaction ne se produise sur le catalyseur. La température requise dépend du carburant choisi, variant de 200 – 300 °C (H<sub>2</sub>) à 450 – 575 °C (gaz naturel). À cause des réactions exothermiques dans l'installation RNCS, la température du gaz de fin peut devenir très élevée (>800 °C), dépassant le maximum pour l'admission vers l'unité du détendeur de gaz. Pour gérer ces températures élevées, deux méthodes de RNCS ont été développées : la réduction à une seule étape et à deux étapes

Les unités à une seule étape peuvent seulement être utilisées quand la teneur en oxygène du gaz de fin de l'absorbeur est inférieure à

2,8 % (une teneur en oxygène de 2,8 % aura pour résultat une température de gaz de fin de ±800 °C après l'équipement de RNCS). Le gaz émis à partir des unités doit être refroidi par un échangeur de chaleur ou trempé pour respecter la limite de température acceptée par l'unité du détendeur de gaz.

Les unités à **deux étapes** avec une section de trempe interne sont utilisées quand la teneur en oxygène est supérieure à 3%. Deux systèmes de réduction à deux étapes sont utilisés. Un système utilise deux étapes de réacteur avec une extraction intermédiaire de la chaleur. L'autre système implique le préchauffage de 70% du gaz de fin à ±480 °C, en ajoutant du carburant, et ensuite en la faisant passer vers le catalyseur de première étape. L'ajout de carburant vers la première étape est ajusté pour obtenir la température de sortie désirée. Les 30 % restants du gaz de fin, préchauffés seulement à ±120 °C, sont mélangés à l'effluent de la première étape. Les deux flux, plus le carburant pour la réduction totale, passent vers le catalyseur de deuxième étape. Après le deuxième catalyseur, le gaz de fin passe vers le détendeur de gaz.

#### Avantages environnementaux réalisés

- ←• abatement simultané de N<sub>2</sub>O et NO<sub>x</sub>
- ←• réduction de N<sub>2</sub>O jusqu'à au moins 95%, réduisant les émissions bien en deçà de 50 ppm N<sub>2</sub>O
- ←• réduction de l'émission de NO<sub>x</sub> à 100 – 150 ppm (205 – 308 mg/m<sup>3</sup>).

#### Effets cross média

←• quand les carburants d'hydrocarbures sont utilisés, des émissions de monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et d'hydrocarbures (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) se produiront. Normalement, l'émission de monoxyde de carbone sera inférieure à 1 000 ppm (1 250 mg/m<sup>3</sup>), mais les émissions d'hydrocarbures peuvent atteindre les 4 000 ppm. Les émissions de CO<sub>2</sub> peuvent être supérieures à 6 300 ppm (env. 12 g/m<sup>3</sup>)

←• le gaz de fin a besoin d'une température de préchauffage élevée, surtout quand les carburants d'hydrocarbures sont utilisés. Le gaz de fin doit être chauffé de ±50 °C à ±250–300 °C(H<sub>2</sub>) ou à 450 – 550 °C(gaz naturel). L'énergie pour utiliser cette technique d'abattement peut être obtenue à partir du processus, mais réduit la quantité possible de vapeur exportable.

### **Données opérationnelles**

Voir Description.

### **Applicabilité**

Généralement applicable. L'application dans une usine existante demandera des ajustements importants, rendant l'installation d'une RNCS moins viable.

### **Données économiques**

D'après le [87, infoMil, 2001], le prix d'un catalyseur de RNCS varie de USD 106 000 à 143 000/m<sup>3</sup> (EUR 98 000 – 131 000/m<sup>3</sup>). Les coûts techniques et de maintenance sont exclus. Il faut un volume de catalyseur de 1,20 m<sup>3</sup> pour traiter un débit de 48 235 m<sup>3</sup>/heure. Dans l'usine en exemple, 290 m<sup>3</sup> de gaz naturel sont nécessaires pour réduire la concentration en NO<sub>x</sub> de 2 000 à 150 ppm (de 4100 à 308 mg/m<sup>3</sup>). La réduction de N<sub>2</sub>O est inconnue, mais sera considérable. Par conséquent, les coûts de fonctionnement en carburant sont de USD 29,0/heure (EUR 26,8/heure) ou USD 1,95/tonne 100 % HNO<sub>3</sub> produit (EUR 1,80). Notez que ceci ne couvre que les coûts du catalyseur et du carburant. L'installation, la maintenance et la dépréciation sont exclues. Une partie des coûts du gaz naturel peut être compensée par le recyclage énergétique accru. Par contre, les températures élevées (T > 800 °C) réduisent la durée de vie du catalyseur de 3 – 5 ans.

### **Force motrice pour l'exécution**

Réduction des émissions de NO<sub>x</sub> et N<sub>2</sub>O.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[80, Jenssen, 2004, 87, infoMil, 2001, 88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

Usine F/F de BASF, Anvers.

Kemira Agro Rozenburg (Pays-Bas) utilisait une RNCS comme un dispositif de dé-NO<sub>x</sub>. L'usine avait une capacité de 400 000 tonnes 100% de HNO<sub>3</sub>/an et fonctionnait à 9 bar (F/F). L'usine était conçue pour être combinée avec une RNCS, réduisant l'émission de N<sub>2</sub>O à 27 ppm (53 mg/m<sup>3</sup>). Kemira Agro Rozenburg a fermé en décembre 2000 [87, infoMil, 2001]. La RNCS a montré les caractéristiques suivantes :

- ←• NO<sub>x</sub> avant abattement, 2 000 ppm (4 100 mg/m<sup>3</sup>)
- ←• NO<sub>x</sub> après abattement, 100 ppm (205 mg/m<sup>3</sup>)
- ←• carburant utilisé, gaz naturel
- ←• émissions de CH<sub>4</sub>, 0,4 tonnes/an
- ←• émissions de CO, 0,7 tonnes/an
- ←• émissions de CO<sub>2</sub>, 6 216 tonnes/an
- ←• émissions de COV (pas de méthane), 0,3 tonnes/an.

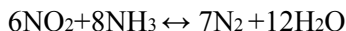
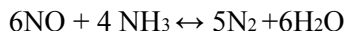
Après la fermeture de Kemira Rozenburg, l'équipement de RNCS a été réinstallé à Tertre, Belgique [33, VITO, 2005] :

- ←• NO<sub>x</sub> avant abattement, 2 000 ppm
- ←• NO<sub>x</sub> après abattement, 150 – 190 ppm
- ←• carburant utilisé, gaz naturel.

### 3.4.9 Réduction catalytique sélective de NO<sub>x</sub> (RCS)

#### Description

Pour une description plus détaillée de la RCS, voir [11, European Commission, 2003]. La réduction catalytique sélective de NO<sub>x</sub> utilise la réaction de l'ammoniaque avec les oxydes d'azote, produisant de l'azote et de la vapeur d'eau selon les équations suivantes :



De l'ammoniaque ou une solution d'ammoniaque (é vaporée) est injectée, dans les quantités stoechiométriques requises, dans le flux d'effluent gazeux. L'ammoniaque réagit de préférence avec les oxydes d'azote dans le gaz de fin en utilisant un catalyseur pour initier la réaction. Le gaz de fin doit être chauffé à la température opérationnelle selon le catalyseur qui doit être utilisé, c-à-d entre 120 et 400 °C. Ceci est normalement effectué en faisant passer le gaz de fin à travers un échangeur de chaleur utilisant la chaleur recyclée de l'unité d'oxydation de l'ammoniaque. Un dispositif de RCS peut être utilisé aussi bien avant qu'après le détendeur.

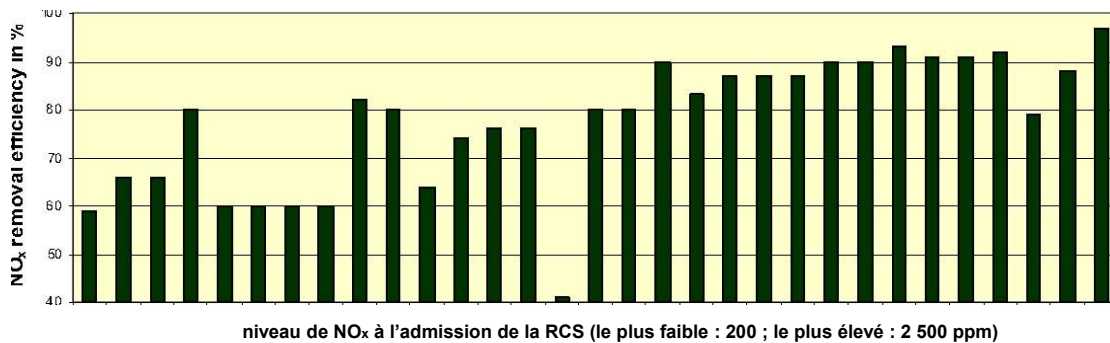
Le retrait du NO<sub>x</sub> des usines d'acide nitrique utilisant la RCS présente des différences importantes comparé au retrait de ce contaminant des centrales électriques par exemple, essentiellement à cause des compositions différentes des gaz non traités. La forte concentration en NO<sub>2</sub> dans les gaz de fin d'une usine d'acide nitrique, c-à-d le pourcentage de NO<sub>2</sub> dans le NO<sub>x</sub>, varie entre 50 – 75 %, et ceci affecte de manière importante le comportement du catalyseur. Par conséquent, certains catalyseurs utilisés dans des centrales électriques ne peuvent pas être utilisés dans des usines d'acide nitrique.

#### Avantages environnementaux réalisés



- une conversion de NO<sub>x</sub> de 80 – 97 % peut être réalisée [11, European Commission, 2003]
- les niveaux d'émissions réalisables sont de 74 – 100 ppm [11, European Commission, 2003]
- l'ammoniaque réagit de préférence avec les oxydes d'azote donc le besoin en agent de réduction est moins important comparé à la RNCS, cependant, de l'énergie peut être recyclée dans le cas de la RNCS.

Pour les niveaux d'émissions atteints, voir aussi le Tableau 3.8. Voir aussi la Section 3.4.7 « Abatement combiné du NO<sub>x</sub> et du N<sub>2</sub>O dans les gaz de fin ».



efficacité de retrait du NO<sub>x</sub> en %

**Figure 3.12 : Efficacité de retrait du NO<sub>x</sub> des unités de RCS appliqués dans les usines de HNO<sub>3</sub>. Les efficacités sont associées aux concentrations en NO<sub>x</sub> à l'admission de l'usine. Cette figure est basée sur les données fournies dans le Tableau 3.8**

### Effets cross média

- la consommation d'ammoniaque dépend de la quantité de NO<sub>x</sub> réduit
- le glissement d'ammoniaque, généralement inférieur à 10 ppm (7,6 mg/Nm<sup>3</sup>)
- les catalyseurs plus vieux, en particulier, pourraient produire un peu de N<sub>2</sub>O.

### Données opérationnelles

- température de fonctionnement optimum variant de 200 à 350 °C
- chute de pression avant l'unité de détenteur de 0,01 – 0,1 bar
- température du gaz de fin après réduction de 200 – 360 °C est largement plus basse que dans les cas de la RNCS (650 – 800 °C), permettant l'utilisation de matériaux de construction plus simples et moins chers.

### Applicabilité

Généralement applicable. En principe, les dispositifs de RCS peuvent être appliqués tant dans les usines neuves que dans les usines existantes d'acide nitrique et peuvent fonctionner à toutes les pressions.

Pour des raisons de sécurité, un dispositif de RCS n'est généralement pas exploité aux températures d'admission des gaz inférieures à 180 °C [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

### Données économiques

En se basant sur une usine M/F avec une production en sortie de 1 000 tonnes 100 %  $\text{HNO}_3$ /jour et une période de fonctionnement de 8 400 heures/an, les coûts d'une RCS sont comme suit :

- ←• coûts d'infrastructure : EUR 2000000
- ←• coûts annuels : EUR 300000
- ←• coût total : environ USD 1,3/tonne de  $\text{HNO}_3$  produit en 1998 (en 1998 environ EUR 1,16/tonne de  $\text{HNO}_3$  produit).

En estimant le prix d'un catalyseur entre USD 35 000 et 53 000 per  $\text{m}^3$  (environ EUR 32 000 – 49 000 par  $\text{m}^3$ ), sans compter les coûts techniques et de maintenance, un volume de catalyseur de 3,75  $\text{m}^3$  à un débit de 48 235  $\text{m}^3$ /heure, une consommation d'ammoniacque de 77 kg  $\text{NH}_3$ /heure et une réduction de  $\text{NO}_x$  de 2 000 à 150 ppm (de 4 100 à 308  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ), on peut calculer les coûts suivants :

- coûts de carburant de fonctionnement : USD 15,40/heure  
(environ EUR 14,20/heure)
- ou USD 1,03/tonne 100 %  $\text{HNO}_3$  produit (environ EUR 0,95).

(en se basant sur un prix de USD 200/tonne  $\text{NH}_3$  (= EUR 185/tonne  $\text{NH}_3$ ) et sur un flux moyen de 3 230  $\text{m}^3$ /tonne 100 %  $\text{HNO}_3$  et 8 640 heures de fonctionnement/an à un flux de 48 235  $\text{m}^3$ /heure = 129 ktonne 100 %  $\text{HNO}_3$ /an).

### Force motrice pour l'exécution

Réduction des émissions de  $\text{NO}_x$ .

### Références à des ouvrages et usines exemples

[11, European Commission, 2003, 88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

### 3.4.10 Ajout de $\text{H}_2\text{O}_2$ lors de la dernière étape d'absorption

## Description

Haifa Chemicals doit réduire les émissions de NO<sub>x</sub> de leurs usines d'acide nitrique d'ici à 2006. Pour un aperçu des lignes d'acide nitrique de la société, voir le Tableau 3.13. Après le rejet de l'application de la RCS sur la ligne 2 pour des raisons de sécurité, l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la dernière étape d'absorption a été testé et mise en application à pleine échelle.

Des soucis de sécurité surgissent quand les gaz de fin se refroidit dans le détendeur à des niveaux <85 °C et du NO<sub>x</sub> (niveaux restants après la RCS) et du NH<sub>3</sub> (glissement potentiel depuis la RCS) sont présents. Avec cette basse température, la formation d'une couche de nitrate/nitrite d'ammoniaque sur les pales du détendeur et dans le conduit de la cheminée doit être considérée.

Au lieu d'appliquer une RCS, du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est ajouté dans la deuxième tour d'absorption sur la ligne 2 afin d'augmenter l'efficacité d'absorption, mais en même temps pour conserver la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à des niveaux économiques.

	ligne 1	ligne 2
Pression d'absorption	4 bar	7 bar
Température avant le détendeur	210 °C	175 °C
Température après de détendeur	120 °C	35 °C
Niveau de NO <sub>x</sub> avant des mesures supplémentaires	2 000 ppm <sub>x</sub>	500 ppm <sub>xx</sub>
Niveau de NO <sub>x</sub> comprenant les mesures supplémentaires	80 ppm (SCR) <sub>x</sub>	150 ppm (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Référence Haifa Chemicals Ltd. (Israel) <sub>x</sub> à cause de la variation de la température de l'eau de refroidissement (en Israël), les niveaux varient de environ 1 400 ppm (en hiver) à environ 2 500 ppm (en été). Cependant, la RCS freine le niveau d'émission par le contrôle du dosage de l'ammoniaque de manière convenable <sub>xx</sub> avant l'ajout d'une deuxième tour d'absorption, le niveau était de 1 000 ppm		

**Tableau 3.13: Aperçu des deux lignes d'acide nitrique de l'usine en exemple.**

### Avantages environnementaux réalisés

- dans l'usine en exemple, les niveaux d'émission NO<sub>x</sub> de 150 ppm sont réalisables
- production accrue de HNO<sub>3</sub>.

### Effets cross média

- consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### Données opérationnelles

HNO<sub>3</sub> dans la première tour d'absorption : 60 – 62 % HNO<sub>3</sub> dans la deuxième tour d'absorption : environ 8%

### Applicabilité

Généralement applicable.

### **Données économiques**

Coûts d'investissement : USD 500 000 pour 384 tonnes/jour 100%  $\text{HNO}_3$  (127 000 tonnes/an). Coût spécifique : USD 2,5 par tonne de  $\text{HNO}_3$ .

### **Force motrice pour l'exécution**

Réduction des émissions de  $\text{NO}_x$  dans les usines avec des températures de gaz de fin très basses, problèmes de sécurité.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

Roister Clarck Nitrogen, US Agrium Kenewick, US Apach Nitrogen, US (pour les démarrages et arrêt)  
Haifa Chemicals Ltd., Israël

### **3.4.11 Réduction du $\text{NO}_x$ lors du démarrage et arrêt**

Voir aussi la section 3.4.10 « Ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la dernière étape d'absorption ».

## Description

Le processus pour produire de l'acide nitrique est instable au démarrage et à l'arrêt. Au démarrage, les émissions de NO<sub>x</sub> sont plus élevées (variant de 600 – 2 000 ppm/1 230 – 4 100 mg NO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup>) pendant les 10 – 45 premières minutes, produisant une émission supplémentaire de 100 – 1 000 kg NO<sub>x</sub>/an. Les résultats de l'arrêt sont du même ordre car les concentrations de NO<sub>x</sub> (600 – 2 000 ppm/1 230 – 4 100 mg NO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup>) pendant 10 – 30 minutes, produisant une émission maximum supplémentaire de 500 kgNO<sub>x</sub>/an.

Lors de l'opération normale, le pourcentage de NO<sub>2</sub> dans le NO<sub>x</sub> varie entre 50 – 75%. Surtout pendant le démarrage, l'émission de NO<sub>2</sub> est plus importante que l'émission de NO (70 % NO<sub>2</sub>, 30 % NO), colorant le gaz d'échappement d'une couleur rougeâtre-maronnée ou jaune. L'apparence visuelle de ce gaz d'échappement résulte souvent en des plaintes des personnes du voisinage. Ceci est un problème local et donc il ne sera pas décrit en détail ici.

Diverses techniques sont disponibles pour réduire les émissions de NO<sub>x</sub> lors du démarrage et de l'arrêt, mais les investissements sont souvent importants comparé à la quantité de réduction de NO<sub>x</sub> réalisable. Des émissions supplémentaires de NO<sub>x</sub> dues au démarrage et à l'arrêt sont inférieures à 1 % des émissions totales de NO<sub>x</sub> d'une année. Les mesures pourraient être considérées pour réduire l'apparence visuelle de la fumée.

Des mesures potentielles de fin de canalisation lors du démarrage comprennent :

**Chauffage du gaz de fin** Un fourneau, un chauffage de vapeur ou un brûleur séparé pourrait être utilisé pour chauffer le gaz de fin. Exploité entre 180 et 450 °C, à une RCS/RNCS optimum, cette mesure réduira le NO<sub>x</sub> dans une étape en amont et minimisera le délai de démarrage.

**Installation d'une RCS à basse température** L'installation d'un dispositif de RCS ayant un large éventail de température permettra la réduction du NO<sub>x</sub> à des températures plus faibles (de 180 °C et plus) et par conséquent, les temps d'arrêt pour la RCS réduiront.

**Installation d'un épurateur** Des émissions excessives au démarrage peuvent être minimisées par l'utilisation d'épurateur d'agent corrosif, de carbonate de sodium ou d'ammoniaque alcalin.

**Installation d'une tour avec un matériau sec adsorbant** La réduction de NO<sub>x</sub> au démarrage peut être réalisée en utilisant un absorbant sec, par ex. du gel de silice ou des tamis moléculaires.

Les procédures susmentionnées sont moins appropriées lors des arrêts, car la pression et la température réduisent rapidement.

## Avantages environnementaux réalisés

**Chauffage du gaz de fin** Les chiffres exacts sont inconnus, mais une réduction de NO<sub>x</sub> d'au moins 70 % lors d'une partie du démarrage peut être escomptée.

**Installation d'une RCS à basse température** Les chiffres exacts sont inconnus. Malgré la température plus faible (de 180 °C et plus), des émissions supplémentaires auront lieu lors du démarrage, mais sur une période de temps plus courte. Pendant la phase de fonctionnement du dispositif de RCS, on peut obtenir une réduction de NO<sub>x</sub> de 80 – 95 %.

**Installation d'un épurateur** Les chiffres exacts sont inconnus, mais une réduction de NO<sub>x</sub> d'au moins 70

% lors du démarrage peut être escomptée.

**Installation d'une tour avec un matériau sec absorbant** Les chiffres sont inconnus, mais une réduction de NO<sub>x</sub> d'au moins 70 % lors du démarrage peut être escomptée.

## Effets cross média

**Chauffage du gaz de fin** De l'énergie est nécessaire pour faire monter la température au niveau optimum nécessaire pour le dispositif de RCS ou de RNCS.

**Installation d'une RCS à basse température** Le NH<sub>3</sub> ajouté à la RCS et les gaz nitreux dans le gaz de fin pourraient réagir pour former du nitrate d'ammoniaque ou du nitrite d'ammoniaque quand le gaz de fin passe à travers une RCS suite à ces conditions de processus instables et à ces températures basses lors du démarrage. Les dépôts de ces sels pourraient potentiellement causer une explosion. La température du gaz de fin doit être de 180 °C ou plus quand la RCS est démarrée, pour minimiser le risque.

**Installation d'un épurateur** Une grande quantité de vapeur d'eau s'échappera du liquide de l'épurateur dû à température élevée du gaz de fin quand la RCS est utilisée à une température entre 200 et 350 °C. Par conséquent, la consommation d'eau est élevée. Le fluide usé de l'épurateur ne peut pas être réutilisé, et il doit être éliminé comme un déchet.

**Installation d'une tour avec un matériau sec adsorbant** Le matériau adsorbant usagé est un déchet à éliminer.

## Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

## Applicabilité

**Chauffage du gaz de fin** Une unité de chauffage du gaz de fin nécessite beaucoup d'espace, en particulier lorsqu'il est dans un espace clos, mais il peut être appliqué dans des usines d'acide nitrique nouvelles et existantes avec une RCS ou une RNCS. De l'énergie est nécessaire pour faire monter la température au niveau optimum pour le dispositif de RCS ou RNCS, c-à-d de 180 à 450 °C.

**Installation d'une RCS à basse température** Suffisamment d'espace devrait être disponible pour installer ce dispositif. Lors du remplacement de l'ancien catalyseur, le nouveau devrait s'incorporer dans le dispositif.

**Installation d'un épurateur** Il doit y avoir assez d'espace pour placer le dispositif plutôt grand de l'épurateur.

**Installation d'une tour avec un matériau sec adsorbant** De l'espace libre doit être disponible et suffisant pour installer un dispositif d'adsorbeur. Les températures élevées qui sont nécessaires avant que la RCS ne puisse être démarrée, c-à-d 200 – 350 °C, pourraient endommager l'adsorbant.

## Données économiques

Généralement, la plupart des technologies de fin de canalisation pour réduire les émissions du démarrage et de l'arrêt sont assez chères comparées à la réduction de NO<sub>x</sub>.

***Chauffage du gaz de fin*** Les coûts d'équipement pour un brûleur sont approximativement de NLG 200 000 (environ EUR 91 000). L'installation d'un fourneau (équipement et ingénierie) coûtera au moins NLG 1 000 000 (EUR 450 000). D'autres données économiques ne sont pas connues.

***Installation d'une RCS à basse température*** Les coûts d'infrastructure d'un dispositif complet de RCS sont au moins de NLG 1 000 000 (environ EUR 450 000). Pour réduire seulement les émissions au démarrage, les coûts d'une RCS ne sont pas acceptables dans la plupart des cas. D'autres données économiques ne sont pas connues.

***Installation d'un épurateur*** Puisqu'on ne peut pas utiliser d'eau comme fluide épurateur (le NO<sub>x</sub> rend les gaz de fins acides, donc un liquide épurateur alcalin est nécessaire), on pense que les coûts annuels de l'épurateur sont considérables, bien que les chiffres exacts ne soient pas connus.

***Installation d'une tour avec un matériau sec absorbant*** Les coûts annuels seront sûrement considérables, puisque le matériau absorbe doit être remplacé régulièrement. Les chiffres exacts sont inconnus.

## Force motrice pour l'exécution

Réduction de l'apparence visuelle du gaz de conduit rougeâtre-maronné ou jaune.

## Ouvrage de référence et exemples d'usines

[88, infoMil, 1999]

## 3.5 MTD pour l'acide nitrique

MTD consiste à appliquer les MTD communes présentées en Section 1.5.

MTD pour le stockage consiste à appliquer les MTD présentées dans [5, European Commission, 2005].

MTD consiste à utiliser de l'énergie renouvelable : vapeur cogénérée et/ou de l'énergie électrique.

MTD consiste à réduire les émissions de N<sub>2</sub>O et réaliser les facteurs d'émission ou des niveaux de concentrations d'émission donnée en Tableau 3.14 en appliquant une combinaison des techniques suivantes :

- optimisation de la filtration des matériaux bruts, voir Section 3.4.1
- optimisation du mélange des matériaux bruts, voir Section 3.4.1
- optimisation de la distribution du gaz sur le catalyseur, voir Section 3.4.1
- ←• surveillance des performances du catalyseur et ajustement de la longueur de la campagne, voir Section 3.4.1
- ←• optimisation du rapport NH<sub>3</sub>/air , voir Section 3.4.2
- ←• optimiser la pression et la température de l'étape d'oxydation, voir Section 3.4.2
- ←• Décomposition du N<sub>2</sub>O par extension de la chambre du réacteur dans les nouvelles usines, voir Section 3.4.5
- ←• décomposition catalytique du N<sub>2</sub>O dans la chambre du réacteur, voir Section 3.4.6
- ←• Abattement combiné du NO<sub>x</sub> et N<sub>2</sub>O dans les gaz de fin, voir Section 3.4.7

		niveau d'émission x de N <sub>2</sub> O	
		kg/tonne 100 % HNO <sub>3</sub>	ppmv
M/M, M/F et F/F	Nouvelles usines	0.12 – 0.6	20 – 100
	Usines existantes	0.12 – 1.85	20 – 300
Usines F/M		Pas de conclusions de tirées	
x les niveaux reposent sur les moyennes des niveaux d'émission réalisés dans une campagne du catalyseur d'oxydation			

**Tableau 3.14 : Niveaux d'émission de N<sub>2</sub>O associés à l'application des MTD pour la production de HNO<sub>3</sub>**

**Points de vue divergents:** L'industrie et un État Membre ne sont pas d'accord avec les niveaux d'émission de N<sub>2</sub>O associés avec l'application des MTD *pour les usines existantes* dues à l'expérience limitée avec les techniques de de-N<sub>2</sub>O présentées dans les Sections 3.4.6 et 3.4.7, la variance des résultats obtenus par les installations pilotes présélectionnées, et les nombreuses contraintes techniques et opérationnelles pour l'application des ces techniques dans les usines d'acides nitriques en fonctionnement en Europe aujourd'hui. Selon ces derniers, les catalyseurs appliqués sont toujours en développement, bien que déjà en place sur le marché. L'industrie réclame aussi que les niveaux devraient se baser sur les moyennes réalisées au cours de la durée de vie du catalyseur de DeN<sub>2</sub>O, bien qu'elle ne soit pas encore connue. L'industrie et un État Membre réclament que la gamme des MTD devrait inclure 2,5 kg N<sub>2</sub>O/tonne 100 % HNO<sub>3</sub> pour les usines existantes.

MTD consiste à réduire les émissions de N<sub>2</sub>O et réaliser les niveaux d'émission donnés en Tableau 3.15 en appliquant une ou plusieurs combinaisons des techniques suivantes :

- optimisation de l'étape d'absorption, voir Section 3.4.4
- ←• Abattement combiné du NO<sub>x</sub> et N<sub>2</sub>O dans les gaz de fin, voir Section 3.4.7



- ←• RCS, voir Section 3.4.9
- ←• Ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de la dernière étape d'absorption, voir Section 3.4.10.

MTD consiste à réduire les émissions lors des conditions de démarrage et d'arrêt (par ex. voir Sections 3.4.10 et 3.4.11)

	<b>niveau d'émissions de NO<sub>x</sub> sous forme de NO<sub>2</sub></b>	
	<b>kg/tonne 100 % HNO<sub>3</sub></b>	<b>ppmv</b>
Nouvelles usines		5 – 75
Usines existantes		5 – 90 <sub>x</sub>
glissement de NH <sub>3</sub> depuis la RCS		<5
<sub>x</sub> jusqu'à 150 ppmv, où les aspects de sécurité dus aux dépôts de AN limitent l'effet de la RCS ou avec l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> au lieu d'appliquer la RCS		

**Tableau 3.15 : Niveaux d'émission de NO<sub>x</sub> associés à l'application des MTD pour la production de HNO<sub>3</sub>**

## **3.6 Techniques émergentes pour l'acide nitrique**

### **3.6.1 Abattement combiné du NO<sub>x</sub> et N<sub>2</sub>O avec l'ajout d'hydrocarbures**

## Description

Voir aussi la Section 3.4.7. En contraste avec la technique décrite ici, le  $\text{NO}_x$  est éliminé par réaction avec l'ammoniaque au cours d'une première étape (comparable à un système de RCS). Au cours d'une seconde étape, le  $\text{N}_2\text{O}$  est retiré par réduction catalytique avec de l'hydrocarbure, tel que du gaz naturel ou du propane tel que présenté dans la Figure 3.13.

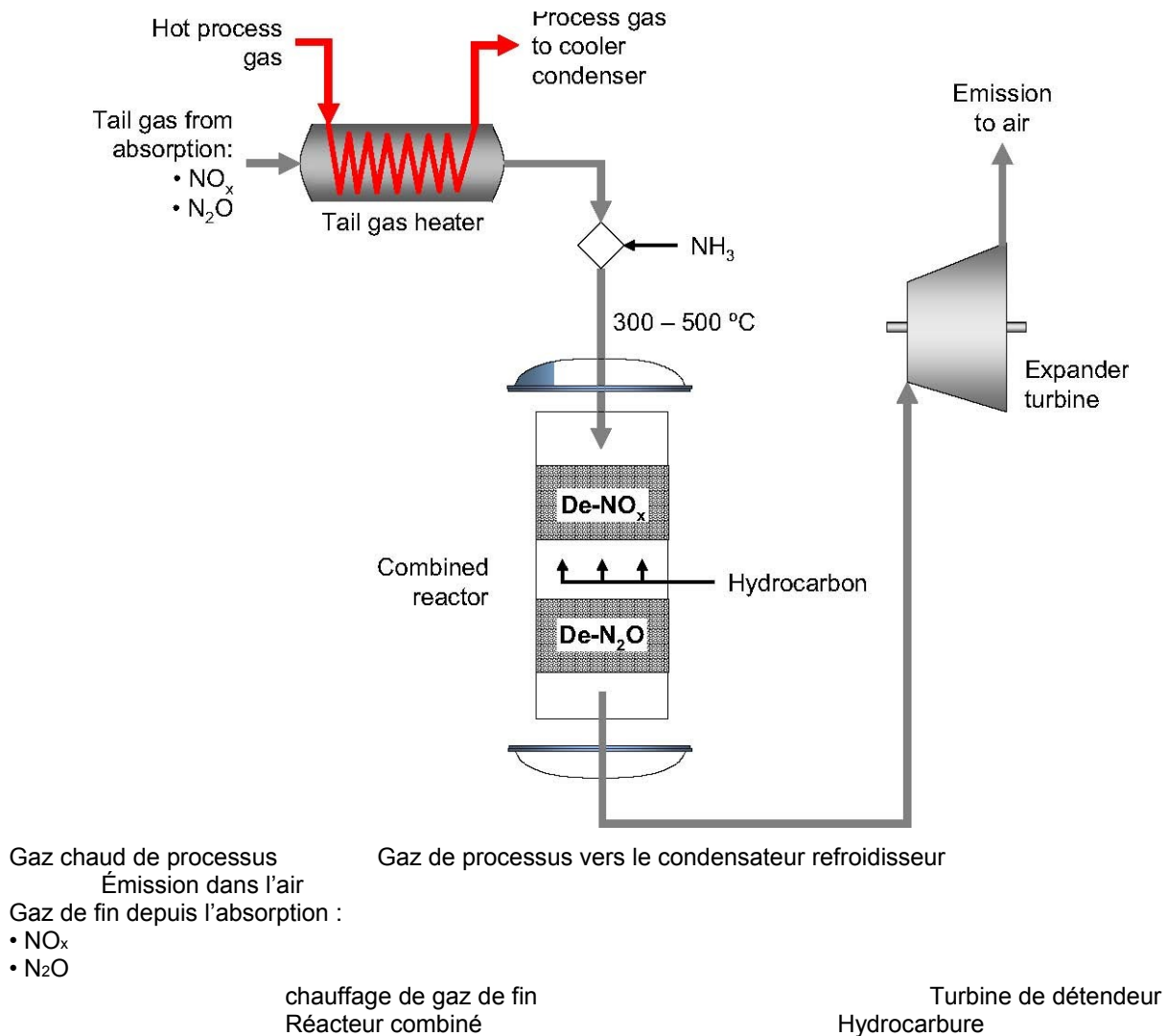


Figure 3.13 : Aperçu du traitement combiné du  $\text{NO}_x$  et  $\text{N}_2\text{O}$  avec les hydrocarbures

## Avantages environnementaux réalisés

←• abattement simultané de  $\text{N}_2\text{O}$  et de  $\text{NO}_x$  à des niveaux escomptés similaires à ceux donnés en section 3.4.7.

- ←• réduction escomptée de N<sub>2</sub>O d'environ 97%.

#### **Effets cross média**

- ←• consommation d'hydrocarbures et de NH<sub>3</sub>
- ←• pas d'information disponible sur les autres polluants potentiels (par ex. le CO).

#### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

#### **Applicabilité**

Applicable aux usines avec des températures de gaz de fin de l'ordre de 300 – 500 °C. Les développements actuels cherchent à élargir le créneau de température. Dans certaines limites, les températures du gaz de fin peuvent être ajustées en retirant de la surface de transfert de chaleur du refroidisseur de processus et/ou en installant des dérivations internes.

#### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Réduction des émissions de N<sub>2</sub>O.

#### **Ouvrage de référence et exemples d'usines**

[146, Uhde, 2006]

Abu Qir Fertilizer Company, Égypte, sera terminée en septembre 2006

Hu-Chems Fine Chemical Cooperation, Corée du Sud, sera terminée en 2007

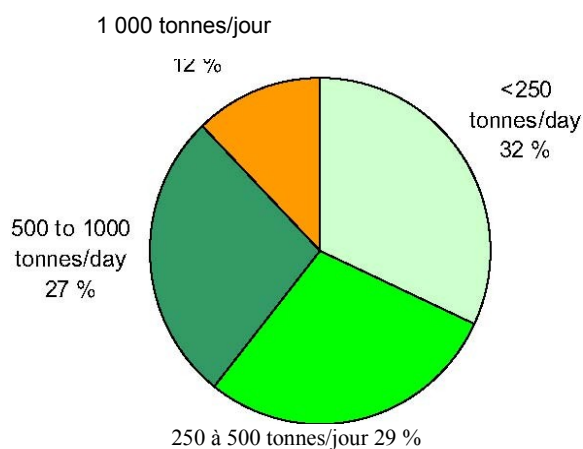
## **4 ACIDE SULFURIQUE**

### **4,1. Information Générale**

Le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est le produit chimique le plus produit au monde. En Europe occidentale, en 1997, plus de 19 Mtonnes étaient produites, la production mondiale totale étant estimée à environ 150 Mtonnes. Environ la moitié de la production mondiale est produite en Amérique du Nord, Europe Occidentale et au Japon. Le Tableau 4.1 présente les niveaux de production pour certains pays européens. Pour l'Europe des 25, la capacité de production d'acide sulfurique est estimée en 2004 à environ 22 Mtonnes par an [17, 2nd TWG meeting, 2004]. Dans l'Europe des 25, l'acide sulfurique était produit dans 95 usines en 2004. La Figure 4.1. présente la distribution de la taille des usines. Le Tableau 4.2 dresse la liste des producteurs d'acide sulfurique telle que compilé par l'ESA.

Mtonnes de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1994	1997	2000	2006
Belgique/Luxembourg	1515	2160	2238	1942
Finlande	1373	1570	1655	1760
France	2227	2242	2269	1755
Allemagne	3380	3496	4898	4595
Grèce	630	0675	688	815
Italie	1228	1590	1042	1616
Pays Bas	1073	1040	988	988
Norvège	585	666	569	315
Espagne	2348	2810	2418	3500
Suède	518	630	629	1010
Royaume Uni	1225	1205	1058	447

**Tableau 4.1: Niveaux de production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour certains pays européens [58, TAK-S, 2003]**



**Figure 4,1 : Distribution de la taille des usines dans l'EU des 25 en 2004 [17, 2nd TWG meeting, 2004]**

Pays	Entreprise	Emplacement	Capacité (tonnes)	Source de SO <sub>2</sub>	Produit
------	------------	-------------	-------------------	---------------------------	---------

			par an)		
Autriche	Donau Chemie AG	Pischelsdorf	230000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Lenzing AG	Lenzing	90000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Belgique	BASF Antwerpen NV	Anvers	230000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Lanxess Antwerpen NV	Anvers	340000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Prayon SA	Engis	165000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	PVS Chemicals Belgium NV	Gent	70000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Misa Eco Services Sulfuriqu	Gent (Rieme)	250000	Soufre / acide usage / déchet	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /oléum/Na bisulfite
	Sadaci	Gent	22000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Tessenderlo Group	Ham	365000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Umicore	Hoboken	76000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Balen	384000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Bulgarie	Cumerio	Pirdop	1000000	Gaz de fusion	
	KCM	Plovdiv	110000	Gaz de fusion	
	OCK	Kardjali	35000	Gaz de fusion	
Suisse	SF Chemie	Bale	85000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
Croatie	Petrolkemija	Kutina	495000	Soufre	
République Tchèque	Synthesia	Pardubice	76000	Soufre/acide usagé	
Allemagne	Xstrata Zink GmbH	Nordenham	210000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Berzelius Stolberg GmbH	Stolberg	100000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	BASF	Ludwigshafen	610000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Lanxess AG	Leverkusen	160000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Leverkusen	20000	Régénéré	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Dormagen	94000	Régénéré	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Degussa AG	Marl	50000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Wesseling	120000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Worms	230000	Régénéré	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Mannheim	65000		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Deutsche Steinkohle AG	Bottrop	15000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	DOMO Caproleuna GmbH	Leuna	260000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum

Pays	Entreprise	Emplacement	Capacité (tonnes par an)	Source de SO <sub>2</sub>	Produit
------	------------	-------------	--------------------------	---------------------------	---------

	Grillo-Werke AG	Frankfurt	258000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Tronox	Uerdingen	65000	Pyrite	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
			25000	Soufre	
	Metaleurop Weser GmbH	Nordenham	50000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Norddeutsche Affinerie AG	Hamburg	1300000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	PVS Chemicals Germany GmbH	Kelheim	120000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Ruhr-Zink	Datteln	200000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Sachtleben Chemie GmbH	Duisburg	500000	soufre, pyrites, recyclage de sel de filtre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
Espagne	Atlantic Copper	Huelva	1350000	fusion de cuivre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Asturiana de Zinc	Avilés(Asturias)	730000	fusion de zinc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Fertiberia SA	Huelva	890000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	UBE Chemicals	Castellón	90000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Befesa Desulfuracion SA	Luchana-Barakaldo	320000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
Finlande	Boliden Harjavalta Oy	Harjavalta	660000	fusion de cuivre et de nickel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Kemira Oy	Kokkola	320000	four à grille en zinc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Kemira GrowHow	Siilinjärvi	530000	Pyrite	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Kemira Oy	Pori	220000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
France	Rhodia Eco Services Sulfurique	Les Roches	250000	Soufre/acide usagé	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & régénération
	Lyondell	Le Havre	275000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Thann	45000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Huntsman	Calais	300000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		St. Mihiel	300000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Grand Paroisse	Bordeaux	90000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Albemarle	Port de Bouc	20000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Arkema	Pierre Bénite	165000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
		Pau	35000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Carling	155000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & régénération

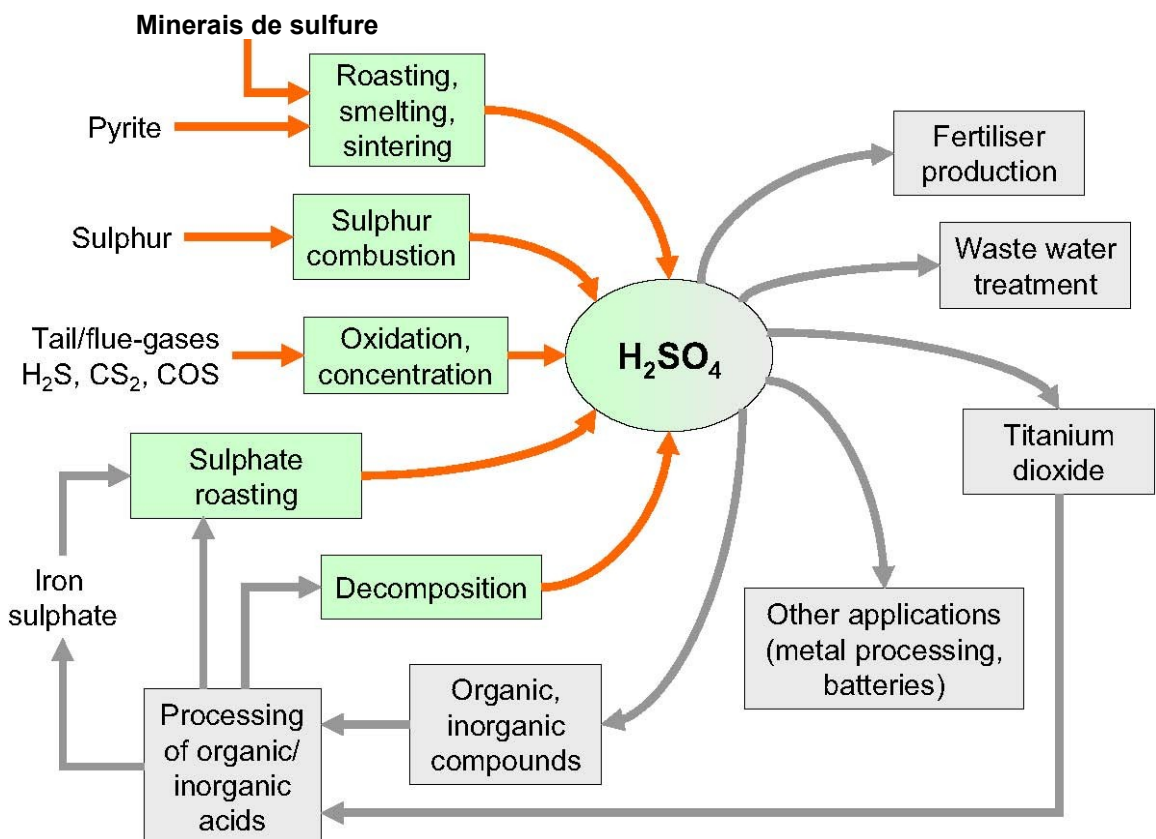
Pays	Entreprise	Emplacement	Capacité (tonnes par an)	Source de SO <sub>2</sub>	Produit
	Umicore	Auby	200000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Clariant	Lamotte	130000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , oléum & SO <sub>2</sub>
Grèce	Phosphoric Fertilizers Industry SA	Kavala	180000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
			280000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Thessaloniki	130000	Soufre	
			225000	Soufre	
Italie	Nuova Solmine S.p.A	Scalino(GR)	600000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Nuova Solmine	Serravalle Scrivia (AL)	60000	Régénéré	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Marchi Industriale	Marano Veneziano(VE)	90000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Portovesme s.r.l.	Porto Vesme(CA)	400000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	ENI S.p.a	Gela(CL)	180000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
			120000	Pas exposé	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	ERG-Priolo	Priolo(SR)	30000	Régénéré	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Ilva-TA	Taranto(TA)	20000	Pas exposé	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Fluorsid	Macchiareddu (CA)	100000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Macédoine	Zletlovo	Titov Veles	132000	Ex frittage	
Les Pays Bas	Zinifex Budel Zink BV	Budel	380000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	DSM Fibre Intermediates B.V.	Geleen	400000	Soufre	Oléum
	Climax	Rotterdam	40000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Corus	Velsen	18000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Norvège	New Boliden	Odda	195000	Gaz de fusion	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Falconbridge Nikkelverk A/S	Kristiansand	110000	Mattes de sulfure Ni	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Portugal	Quimitecnica SA	Barreiro- Lavrado	25000	usine de désulfuration	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Roumanie	Sofert	Bacau	200000	Soufre	
Suède	Kemira Kemi AB	Helsingborg	360000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	New Boliden	Skelleftehamn	640000	cuiivre et plomb	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Pays	Entreprise	Emplacement	Capacité (tonnes par an)	Source de SO <sub>2</sub>	Produit
				fusion	
Serbie	RHMK Trepca	Mitrovica		fusion de plomb et zinc	
	Sabac	Sabac		plomb et fusion	
Slovénie	Cinkarna Celje d.d.	Celje	150000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Royaume Uni	Degussa	Knottingley(Yorks)	30000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	INEOS Enterprises	Runncorn Site	280000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
	Rhodia Eco Services Ltd	Staveley	117000	Soufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & oléum
Turquie	Bagfas	Bandyрма	500000	Soufre	
	Tugsas	Samsun	214000	Pyrite	
	Etibor	Bandyрма	240000	Pyrite	
	Black Sea Copper	Samsun	282000	Gaz de fusion	

**Table 4.2: Producteurs d'acide sulfurique organisés dans l'ESA ou associés à l'ESA [154, TWG on LVIC-AAF]**

La Figure 4.2 donne un aperçu de la charge d'alimentation principale, des consommateurs et des cycles de l'économie du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le Tableau 4.3 présente la distribution de la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> selon la source de SO<sub>2</sub>. L'industrie de l'engrais phosphaté est de loin l'utilisateur le plus important. D'autres applications du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> résident dans le raffinage pétrolier, la production de pigment, le décapage de l'acier, l'extraction de métaux non ferreux et la fabrication d'explosifs, de détergents (processus de sulfonation organique), de plastiques et de fibres fabriquées par l'homme. L'industrie chimique utilise aussi des quantités variées de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans des applications de production spécialisées pour les colorants, les produits chimiques pharmaceutiques et fluorés.





Pyrite	Grillage, fusion, frittage	production d'engrais
Soufre	combustion de soufre	Traitement des eaux usées
gaz de fin/brûlés $H_2S$ , $CS_2$ , $COS$	concentration d'oxydation	dioxyde de titane
sulfate de fer	grillage de sulfate	autres applications (traitement du métal, batteries)
	décomposition	composés organiques, non organiques
		traitement des acides organiques / non organiques

Figure 4,2 : Aperçu de la charge d'alimentation principale, des consommateurs et des cycles de l'économie du  $H_2SO_4$

Cette Figure est basée sur [58, TAK-S, 2003]

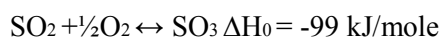
Source de SO <sub>2</sub>	distribution des %
Soufre	43.7
Métaux non ferreux	39.0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> régénération	7.5
Pyrite	4.2
Recyclage et autres	5.6

**Tableau 4.3 : Distribution de la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 2005 selon la source du SO<sub>2</sub> [154, TWG on LVIC-AAF]. Ce tableau présente la production dans l'UE des 25, la Norvège et la Suisse.**

## 4,2 Processus et techniques appliquées

### 4.2.1 Aperçu

Pour un aperçu de la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voir la Figure 4.3. Le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est produit à partir du SO<sub>2</sub>, qui est dérivé de diverses sources (voir la Section 4.2.3), tel que la combustion du soufre élémentaire ou le grillage de sulfures de métal. Le SO<sub>2</sub> est alors converti en SO<sub>3</sub> dans une réaction d'équilibre chimique de phase de gaz, en utilisant un catalyseur.

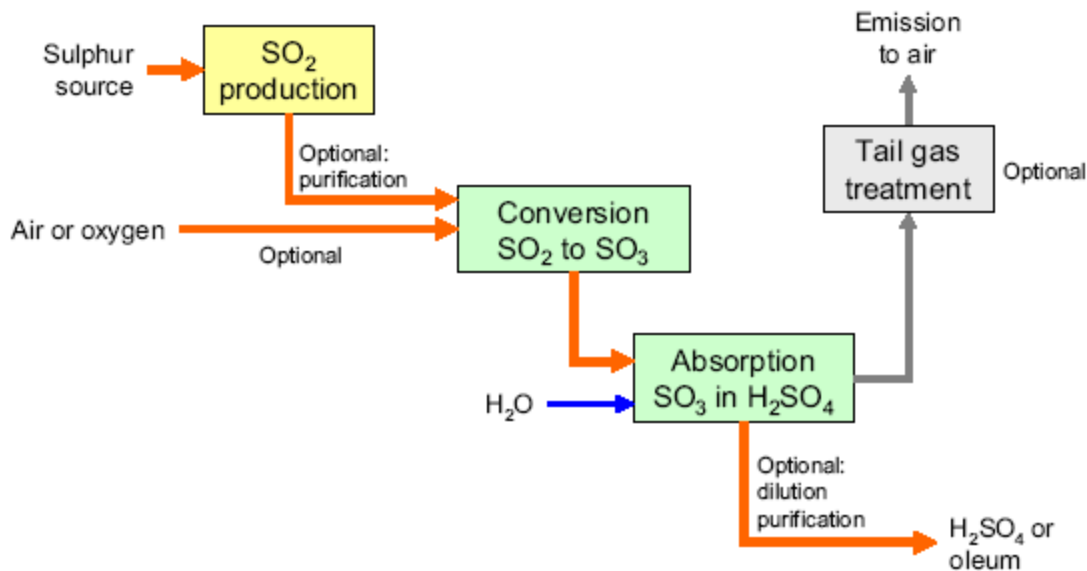


Le taux de conversion est défini comme suit :

$$\text{Taux de conversion} = \frac{\text{SO}_{2\text{in}} - \text{SO}_{2\text{out}}}{\text{SO}_{2\text{in}}} \times 100(\%)$$

Les considérations thermodynamiques et stoechiométriques sont toutes deux prises en compte par la maximisation de la formation du SO<sub>3</sub>. Le principe Lechatelier-Braun, qui établit que lorsqu'un système d'équilibre est sujet à du stress, le système tendra à s'ajuster lui-même de telle sorte qu'il lèvera partiellement le stress, doit être pris en compte pour l'optimisation de l'équilibre. Les stress sont, par exemple, des variations de température, de pression, ou de concentration d'un réactif. Pour les systèmes de SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>, les méthodes suivantes sont disponibles pour maximiser la formation de SO<sub>3</sub> :

- puisque c'est un processus exothermique, une baisse de la température par le retrait de la chaleur favorisera la formation de SO<sub>3</sub>
- concentration d'oxygène accrue
- retrait du SO<sub>3</sub> (comme dans le cas de double processus d'absorption)
- augmentation de la pression
- sélection du catalyseur, pour réduire la température de fonctionnement (équilibre)
- temps de réaction plus long.



source de soufre  
 production de  $\text{SO}_2$   
 purification optionnelle  
 Air ou oxygène  
 optionnel  
 conversion du  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$   
 Absorption du  $\text{SO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 Purification dilution optionnelle  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou oléum

émissions dans l'air  
 traitement du gaz de fin optionnel

**Figure 4,3 : Aperçu de la production de  $\text{H}_2\text{SO}_4$**   
 Cette figure est basée sur [58, TAK-S, 2003]

Optimiser le comportement d'ensemble du système requiert un équilibre entre la vitesse de la réaction et de l'équilibre. Cependant, cet optimum dépend aussi de la concentration en  $\text{SO}_2$  dans le gaz brut et de sa variabilité. Par conséquent, chaque processus est plus ou moins spécifique pour une source en  $\text{SO}_2$  particulier.

Deux grands types de convertisseur étaient extensivement utilisés dans le passé.

- le support en voûte de brique et
- la conception de poutres et colonnes en fonte (toujours très populaire en Amérique du Nord)

Les nouveaux types de convertisseurs sont :

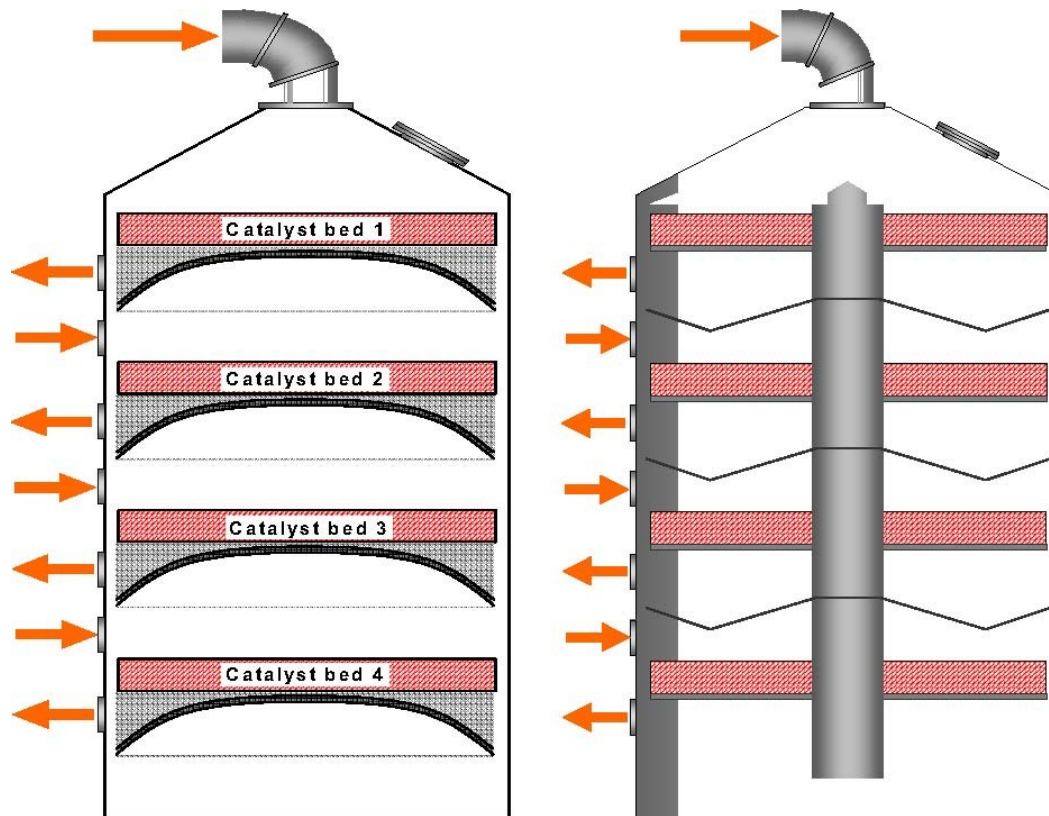
0

- les convertisseurs centraux à tube à noyau
- les convertisseurs avec un ou plusieurs échangeurs de chaleur intégrée (avec l'échangeur de chaleur placé dans le tube à noyau ou « emballé » autour de la coque externe de la cuve du convertisseur).

Dans les convertisseurs conventionnels, la coque est généralement fabriquée en acier de la qualité de celui employé pour les chaudières, avec un revêtement de brique et très généralement la pulvérisation supplémentaire d'aluminium pour protéger le matériau du piquage. Un avantage important du revêtement en brique est sa grande capacité calorifique, qui permet de long temps d'arrêt sans préchauffage.

L'inconvénient est que les anciennes voûtes en briques peuvent être poreuses et, par conséquent, du gaz de processus contourne partiellement l'absorbeur intermédiaire (voir aussi la Section 4.4.6 « Remplacement de convertisseurs de voûte en brique »).

De nouvelles conceptions de convertisseurs sont développées en acier inoxydable de type 304 et 321 pour assurer une stabilité sur le terme. Le coût plus élevé de l'acier inoxydable est compensé par le poids plus léger, simplement par une paroi de moindre épaisseur. La Figure 4.4 illustre la conception des convertisseurs en voûte de brique et en tube à noyau.

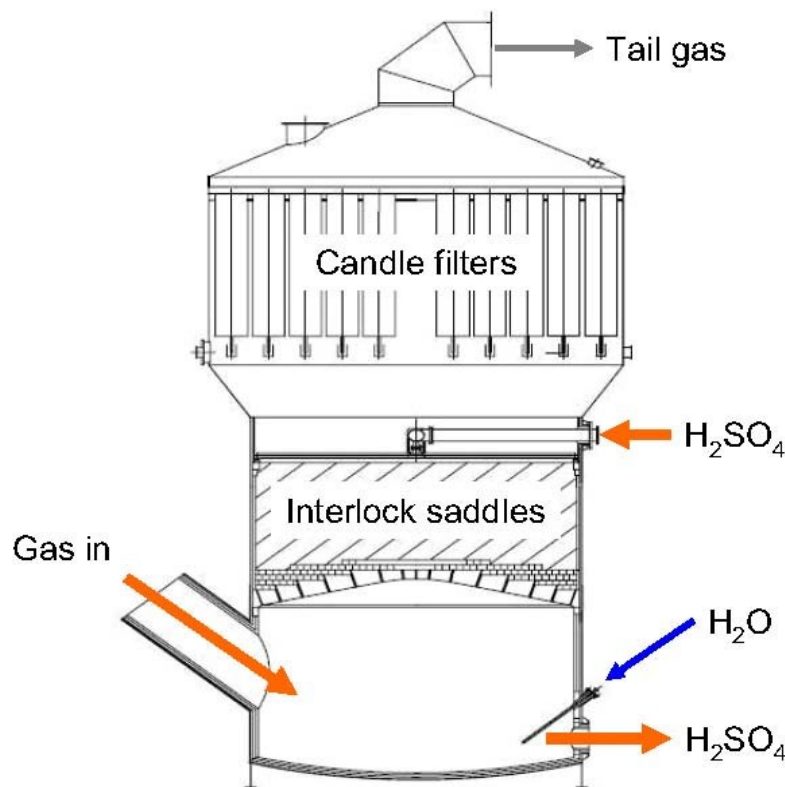


**Figure 4.4 : Schéma d'un convertisseur en voûte de briques (à gauche) et d'un convertisseur à tube à noyau (à droite). Ces figures sont basées sur [67, Daum, 2000]**

Enfin, l'acide sulfurique est obtenu à partir de l'absorption du  $\text{SO}_3$  et de l'eau dans le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (avec une concentration d'au moins 98%). Pour avoir un exemple d'un absorbeur final, voir la Section 4.5. L'efficacité de l'étape d'absorption est liée à :

- la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  du liquide d'absorption (98,5 – 99,5%)
- l'étendue de la température du liquide (normalement de 70 – 120 °C)
- la technique de distribution de l'acide
- l'humidité du gaz brut (la buée passe par l'équipement d'absorption)
- le filtre à buée
- la température du gaz entrant
- le caractère co-fluctuant et à contre-courant du flux de gaz dans le liquide absorbant

Pour la corrélation entre les niveaux de SO<sub>2</sub>, les charges spécifiques de SO<sub>2</sub> et les taux de conversion, voir la Section 4.3.



**Figure 4,5 : Exemple d'un absorbeur final. Cette figure est basée sur [68, Outukumpu, 2006]**

Les émissions de SO<sub>3</sub> dépendent de :

- ←• la température du gaz sortant de l'absorption
- ←• la construction et l'exploitation de l'absorbeur final
- ←• l'équipement pour la séparation des aérosols de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- ←• la buée de l'acide formée en aval de l'absorbeur à travers la pression de la vapeur d'eau
- ←• l'efficacité d'ensemble de l'étape d'absorption

La Figure 4.6 donne une impression d'une usine d'acide sulfurique. L'exemple présente une usine à double contact/double absorption basée sur la combustion du soufre :

1. le stockage du soufre solide
2. la fusion du soufre
3. la filtration du soufre liquide
4. le stockage du soufre liquide
5. le filtre à air et le silencieux
6. le sécheur à l'air
7. la combustion du soufre, deux brûleurs avec alimentation individuelle d'air
8. fût de vapeur, réservoir d'eau d'alimentation et chaudière de récupération de chaleur

- 9. convertisseur
- 10. absorbeur intermédiaire
- 11. absorber final
- 12. conduit
- 13. échangeurs de chaleur, économiseur et surchauffeur

De nombreux processus pour la production de l'acide sulfurique ont été développés au cours des dernières années. Ces développements dépendaient du grand nombre de sources de la matière première qui génère du SO<sub>2</sub>. Pour une description plus détaillée sur les processus individuels, voir :

- ← la section 4.4.1 « Processus d'absorption à simple contact/simple absorption »
- ← la Section 4.4.2 « Processus d'absorption à double contact/double absorption »
- ← la Section 4.4.8 « Processus de catalyse humide »
- ← la Section 4.4.9 « Processus combiné de catalyse humide/sèche ».

Pour le traitement du gaz de fin, voir les Sections 4.4.19 à 4.4.22.

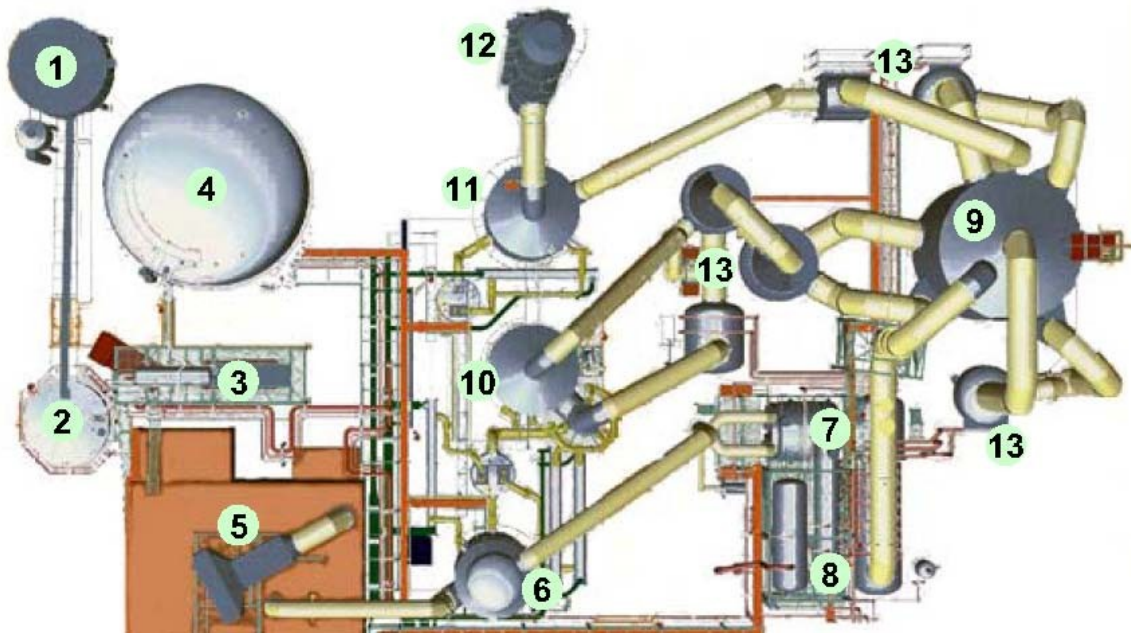


Figure 4.6: Exemple d'une usine d'acide sulfurique (vue supérieure) [68, Outukumpu, 2006]

## 4.2.2 Catalyseurs

Uniquement des composés de vanadium, de platine et d'oxyde de fer ont démontré être techniquement satisfaisants lorsqu'ils furent testés pour l'activité catalytique sur l'oxydation du dioxyde de soufre. Aujourd'hui, l'anhydride vanadique est utilisé presque exclusivement :

Les catalyseurs commerciaux contiennent 4 – 9 % M/M d'anhydride vanadique (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) comme le composant actif, avec les activateurs alcalins de sulfate de métal. Dans des conditions de fonctionnement,

ils forment une fusion de liquide dans lequel on pense que la réaction se produit. Normalement, le sulfate de potassium est utilisé comme un activateur mais au cours des récentes années le sulfate de césium a aussi été utilisé. Le sulfate de césium abaisse le point de fusion, ce qui signifie que le catalyseur peut être utilisé à des températures plus basses. Le support du catalyseur est de différentes formes de silice.

Le support du catalyseur est mélangé pour former une pâte, puis généralement extrudé en pastilles cylindriques solides. Les catalyseurs à anneau (ou anneau étoilé), qui sont essentiellement utilisés aujourd'hui, donnent une chute de pression plus basse et sont moins sensibles à la formation de poussière.

Dans la pratique industrielle, la gamme de température plus faible est de 410 – 440 °C pour des catalyseurs conventionnels et 380 – 410 °C pour les catalyseurs traités au césium. La gamme de température supérieure est de 600 – 650 °C, au delà, l'activité catalytique peut être perdue de façon permanente à cause de la réduction interne de la surface. La durée de vie en fonctionnement moyenne du catalyseur est environ de 10 ans. La durée de vie en fonctionnement est généralement déterminée suite aux pertes du catalyseur lors de la surveillance du catalyseur, qui doit être effectué périodiquement pour retirer la poussière.

Voir aussi la Section 4.4.4 « Application d'un catalyseur activateur de Cs » et 4.4.12 « Prévention de perte d'activité du catalyseur ».

### **4.2.3 Sources de soufre et production de SO<sub>2</sub>**

Le Tableau 4.5 donne un aperçu des sources principales de soufre pour la fabrication de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et certaines caractéristiques du gaz contenant du SO<sub>2</sub> provenant de ces sources.

#### **4.2.3.1 Combustion du soufre**

Le soufre élémentaire est dérivé de la désulfurisation du gaz naturel ou du pétrole brut par le processus Claus. Le soufre élémentaire est livré à l'usine de préférence sous forme liquide mais aussi solide (à des températures de 140 – 150 °C) et, si nécessaire, filtré avant combustion.

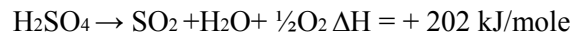
La combustion est effectuée dans des unités à une ou deux étapes entre 900 et 1 500 °C. L'unité de combustion comprend une chambre de combustion suivie d'une chaudière de récupération de chaleur. La teneur en SO<sub>2</sub> des gaz de combustion est généralement égale à 18 % M/M et la teneur en O<sub>2</sub> est faible (mais plus supérieure à 3%). La teneur des gaz d'admission vers le processus de conversion est généralement située entre 7 – 13 % de SO<sub>2</sub>, si nécessaire elle est ajustée par dilution avec de l'air.

#### **4.2.3.2 Régénération des acides usagés**

Les acides usages provenant des processus où du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou oléum est utilisé comme catalyseur (alkylation, nitration, sulfonation, etc.) ou provenant d'autres processus où du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est utilisé pour nettoyer, sécher, ou éliminer l'eau.

La **décomposition thermique** d'acides sulfuriques usagés en dioxyde de soufre est effectuée dans des conditions oxydantes dans un fourneau à une température d'environ 1 000°C. Le processus est décrit par

l'équation suivante :



Les acides usages sont atomisés en de petites gouttelettes pour réaliser la décomposition thermique. L'énergie nécessaire est fournie par injection de gaz brûlés chauds. Le volume supplémentaire conduit à la dilution de la teneur en SO<sub>2</sub>. Cette dilution peut être réduite par préchauffage de l'air de combustion ou par l'enrichissement à l'O<sub>2</sub>

La **décomposition réductrice** de l'acide sulfurique usage en dioxyde de soufre est effectuée par le chauffage de l'acide sulfurique usagé et des résidus contenus dans un four rotatif sur un lit de coke à des températures de 400 – 1 000 °C. L'acide sulfurique usagé est décomposé en SO<sub>2</sub>. Les composés organiques sont partiellement réduits en coke mais prennent part, à cause des conditions réductrices, comme CO et COV aux gaz d'échappement. Les matériaux non organiques, tels que le Mg, Fe, Pb et les composés de métaux lourds restent dans la coke. Les gaz d'échappement sont traités par l'oxydation thermique à des températures de 1 000 – 1 300 °C avec des temps de résidence suffisants.

La teneur en SO<sub>2</sub> des gaz de combustion dépend essentiellement de la composition des acides usages (teneur en eau et en produits organiques), et peut varier de 2 à 15%. Du soufre peut être alimenté pour ajuster la teneur en SO<sub>2</sub> et minimiser les variations. La plupart de l'énergie provenant des gaz de combustion est recyclée sous forme de vapeur dans une chaudière de récupération de chaleur. Les gaz d'échappement sont nettoyés en aval, séparés de l'eau, séchés et réchauffés avant de passer dans le convertisseur.

Une autre option est la production de SO<sub>2</sub> liquide ou de bisulfite de sodium comme coproduits de l'usine d'acide sulfurique.

#### **4.2.3.3 Grillage de la pyrite**

Les grilleurs à bain fluidisé sont l'équipement de prédilection pour le grillage de la pyrite. Ils sont supérieurs à d'autres types d'équipement en termes de technologie de processus, de taux de débit et d'économie. Lorsque l'on grille de la pyrite pour obtenir du gaz de SO<sub>2</sub>, deux sous produits, l'oxyde de fer et de l'énergie, sont produits. Une tonne d'acide requiert 0,5 tonne de pyrite.

Dû au caractère hétérogène de la pyrite brute, la teneur en SO<sub>2</sub> dans les gaz est légèrement variable dans le temps (généralement 6 – 14%, sans O<sub>2</sub>). Les gaz sont toujours traités en trois ou quatre étapes de nettoyage avec des cyclones, des filtres à manchon, des épurateurs et des précipitateurs électrostatiques. L'eau usée provenant de l'épuration est traitée avec évacuation. Le gaz propre est dilué avec de l'air à 6 – 10 % et séché avant d'entrer dans le processus de conversion.

#### **4.2.3.4 Acide usage de la production de TiO<sub>2</sub> et grillage des sulfates de métal**

L'**acide usage issu de la production de TiO<sub>2</sub>** est reconcentré par l'application de vide et de chauffage, en utilisant la chaleur provenant de l'usine de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suivante. Alors que le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré est recyclé vers la production de TiO<sub>2</sub>, les sulfates de métal précipités sont décomposés.

La **décomposition des sulfates**, par exemple le sulfate de fer, est effectuée dans des fours à soles



multiples, un four rotatif ou des fourneaux à bain fluidisé à plus de 750 °C avec l'ajout de soufre élémentaire, de pyrite, de coke, de plastique, de goudron, de lignite, de charbon anthraciteux ou d'huile comme compensateur de carburant. La teneur en SO<sub>2</sub> des gaz obtenus dépend du type de carburant; après nettoyage et séchage, la teneur en SO<sub>2</sub> sera approximativement de 6 %. La variabilité du SO<sub>2</sub> sur une période de temps est élevée.

Le heptahydrate est déshydraté à 130 – 200 °C par les gaz brûlés dans des séchoirs à pulvérisation ou des séchoirs à bain fluidisé en monohydrate ou hydrate mélangé lors de la première étape. Dans la deuxième étape, le matériau est décomposé à environ 900 °C. Les gaz issus de ce processus contiennent environ 7% M/M de SO<sub>2</sub>. Aujourd'hui, il est courant pour le sulfate ferreux d'être décomposé dans un fourneau à bain fluidisé pour griller la pyrite à 850 °C ou plus. Le soufre élémentaire, la houille ou l'huile de carburant peuvent être utilisés comme carburants complémentaires. Le gaz contenant du SO<sub>2</sub> quittant le fourneau est refroidi dans une chaudière de récupération de chaleur à environ 350 °C – 400 °C puis il passe dans le système de nettoyage. Les gaz nettoyés sont alimentés vers l'usine d'acide sulfurique.

Un mélange de sulfates métalliques ou d'ammoniaque et éventuellement d'acide sulfurique résultant de la concentration de déchets acides de la production d'oxyde de titane ou des sulfonations organiques peut aussi être traité dans un réacteur ou un fourneau à bain fluidisé. Dans certains cas précis, le sulfate de fer est aussi décomposé dans des fours à soles multiples avec des gaz brûlés issus de la combustion du fuel ou du gaz naturel.

#### 4.2.3.5 Production de métal non ferreux

Les exemples sont des processus métallurgiques comme le grillage, la fusion ou le frittage des minerais afin de produire des métaux, tels que le Cu, Zn, ou Pb. Pour une description détaillée de la production de métal non ferreux, voir [61, European Commission, 2003].

La fusion du métal non ferreux assure 39% de la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (voir le Tableau 4.3). De nombreux sulfures de métal une fois grillés lors des processus métallurgiques, produisent des gaz contenant du SO<sub>2</sub>. La concentration de SO<sub>2</sub> dans les gaz entrant dans une usine d'acide, détermine la quantité de gaz qui doit être traitée par tonne de soufre fixé. Souvent, les fusions doivent être conçues au-delà des normes en terme de capacité de flux pour ajuster le flux de gaz métallurgique élevé et fluctuant provenant de la fusion. De plus, il y a une concentration minimum de SO<sub>2</sub> qui peut être traitée sans augmenter le nombre d'étapes dans l'usine. Le Tableau 4.4 présente certaines caractéristiques des processus métallurgiques et les effets sur la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Variation de la concentration de SO <sub>2</sub> par heure	Effet sur le taux de conversion en % absolus	Fluctuation du SO <sub>2</sub> et/O <sub>2</sub>
>4 % M/M	-0.4	extrêmement élevée
2–4% M/M	-0.3	très élevée
1–2% M/M	-0.2	forte
<1 % M/M	-0.1	légère
	-0.2 % pour la période de nettoyage et de contrôle	

	-0.2 % pour la période de variation du flux du volume du gaz >10 %
--	--

**Tableau 4.4 : Certaines caractéristiques des processus métallurgiques et leurs effets sur la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [154, TWG on LVIC-AA F, 2006]**

Pour les usines de cuivre, il est courant de trouver non seulement des fluctuations dans la concentration du SO<sub>2</sub> dans les convertisseurs, mais aussi des fluctuations dans le flux de gaz. La raison est qu'environ 30 % de la période de fonctionnement du convertisseur est utilisée pour l'enfournage et le captage des scories. L'extraction pyrométallurgique du cuivre est basée sur la décomposition de minéraux complexes de sulfites de fer et cuivre dans des sulfures de cuivre, suivi par une oxydation sélective, la séparation de portion de fer sous forme de scorie, et l'oxydation finale du sulfure restant de cuivre. Ces étapes sont connues sous les noms de grillage, fusion et conversion (la tendance actuelle est d'effectuer les deux premières étapes en un seul et même processus). Le processus de fusion flash est actuellement un des processus de pyrométallurgie les plus utilisés.

Des convertisseurs sont utilisés de manière extensive pour souffler de l'air ou de l'air enrichi en oxygène dans la matte de cuivre pour produire du cuivre blister. Pratiquement tout le soufre issu des concentrés finit sous la forme de SO<sub>2</sub>. Un concentré de CuFeS<sub>2</sub> produit presque une tonne de soufre (2 tonnes de SO<sub>2</sub>) par tonne de cuivre extraite.

Le développement des processus du cuivre a été dominé par deux objectifs. Le premier est d'économiser l'énergie, en utilisant au maximum la chaleur de réaction obtenue à partir du processus. L'autre a été la nécessité de faire diminuer le volume du gaz et augmenter la concentration du SO<sub>2</sub> dans les gaz métallurgiques en utilisant l'enrichissement en oxygène, pour améliorer les contrôles environnementaux. Le gaz est purifié par refroidissement, épuration et nettoyage électrostatique afin de retirer la poussière et le SO<sub>3</sub>.

#### **4.2.3.6 Autres sources de gaz brut**

Une variété de gaz contenant du soufre peut être utilisée directement ou après traitement approprié comme des gaz bruts pour produire du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ces gaz comprennent:

- des gaz variés provenant de la combustion et de la conversion catalytique du H<sub>2</sub>S et/ou du CS<sub>2</sub> ou COS

Par exemple, il y a les gaz de fin riches en H<sub>2</sub>S provenant des **fours à coke, la production de gaz de synthèse, les gazéificateurs et les unités de HDS des raffineries, les gaz de fin des unités Claus** ou la fabrication de **viscose**. Les gaz bruts de SO<sub>2</sub> qui en résultent contiennent aussi de l'eau, ce qui nécessite une étape de séchage avant la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou des processus de catalyse humides spécifiques (voir les Sections 4.4.8 et 4.4.9).

- les gaz brûlés issus de la combustion des carburants contenant du soufre [10, European Commission, 2005]

Un exemple est le processus de « **Wellman-Lord** » qui retire le SO<sub>2</sub> des gaz brûlés et produit un gaz riche en SO<sub>2</sub> pour la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le processus est basé sur l'absorption et la désorption du SO<sub>2</sub> dans les solutions de NaSO<sub>3</sub>.

Un autre exemple est le processus « **Bergau-Forschung** » ou « **carbone activé** », aussi pour le retrait du SO<sub>2</sub> des gaz brûlés. Le processus est basé sur l'adsorption et la désorption du SO<sub>2</sub> sur le carbone activé et produit un mélange de SO<sub>2</sub>/vapeur, qui est utilisé en aval par l'usine de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à catalyse

humide (voir les Sections 4.4.8 et 4.4.9).

- les gaz contenant jusqu'à 90 % de SO<sub>2</sub> issus de la production de composés organiques tels que les sulfonâtes ou les sulfites peuvent aussi être utilisés, après le retrait des composés organiques, comme une source de SO<sub>2</sub>.

Dans ces cas, la force motrice pour la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> peut être comprise comme le recyclage de composés de soufre depuis les gaz de fin ou comme une technique d'abattement des émissions.

Processus de production de source de soufre/SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> dans le gaz brut % v/v		SO <sub>2</sub> avant processus de contact %v/v	Variation de la teneur en SO <sub>2</sub> dans le temps	Caractéristiques
Soufre élémentaire	9 – 12		9 – 12	Très faible	Nettoyage des gaz bruts pas nécessaire
Pyrite	<15		8–10	Faible	Nettoyage des gaz bruts nécessaire ; grandes quantités de résidus de brûlage, qui ne sont généralement pas utilisés
Produits de métaux non ferreux	Cuivre Plomb (frittage) Grillage du plomb/fusion	1–20 2–6 7–20	1–12 2–6 7–12	Plutôt élevé, à cause des processus discontinus	Nettoyage des gaz bruts requis ; conversion du SO <sub>2</sub> moindre à fluctuations élevées des teneurs en SO <sub>2</sub> or du volume de gaz perdus ; augmentation de la teneur en SO <sub>2</sub> par application d’air enrichi en O <sub>2</sub>
	Zinc	5 – 10	5 – 10	Plutôt faible	Nettoyage des gaz bruts nécessaire
Sulfates de Fe(II)	6–15		6–12	Élevé	FeSO <sub>4</sub> traité avec de l’acide dilué issu de la production de pigments
Acide usagé avec contamination organique, boue d’acide	5–10		5–10	Dépend de l’acide usagé, généralement élevé	Nettoyage du gaz brut nécessaire ; le gaz perdu peut contenir des hydrocarbures non brûlés → post combustion thermique
Gaz de H <sub>2</sub> S <sub>xx</sub>	0,3 – 10 <sub>x</sub>		Dépend du processus	Moyenne, avec une combustion supplémentaire du soufre faible	Gaz bruts humides formés à partir de la combustion du H <sub>2</sub> S ; gaz de four à coke : gaz de H <sub>2</sub> S séparé par processus d’épuration
Gaz d’échappement du carburant fossile sulfureux	0.1 – 6		Dépend du processus	Faible à élevé	Faible teneur en SO <sub>2</sub> , forts volumes de gaz perdus
<sub>x</sub> Teneur plus forte en SO <sub>2</sub> avec le brûlage du soufre					
<sub>xx</sub> gaz de four à coke, gaz perdus des bains tournants, gaz issus du traitement du gaz naturel et du pétrole brut					

**Tableau 4.5 : Source principale de soufre et leurs caractéristiques**  
[57, Austrian UBA, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF]

#### 4.2.4 Traitement des produits H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Traitement	Description	Contaminant s du gaz d'échappement	Applicabilité
------------	-------------	------------------------------------	---------------

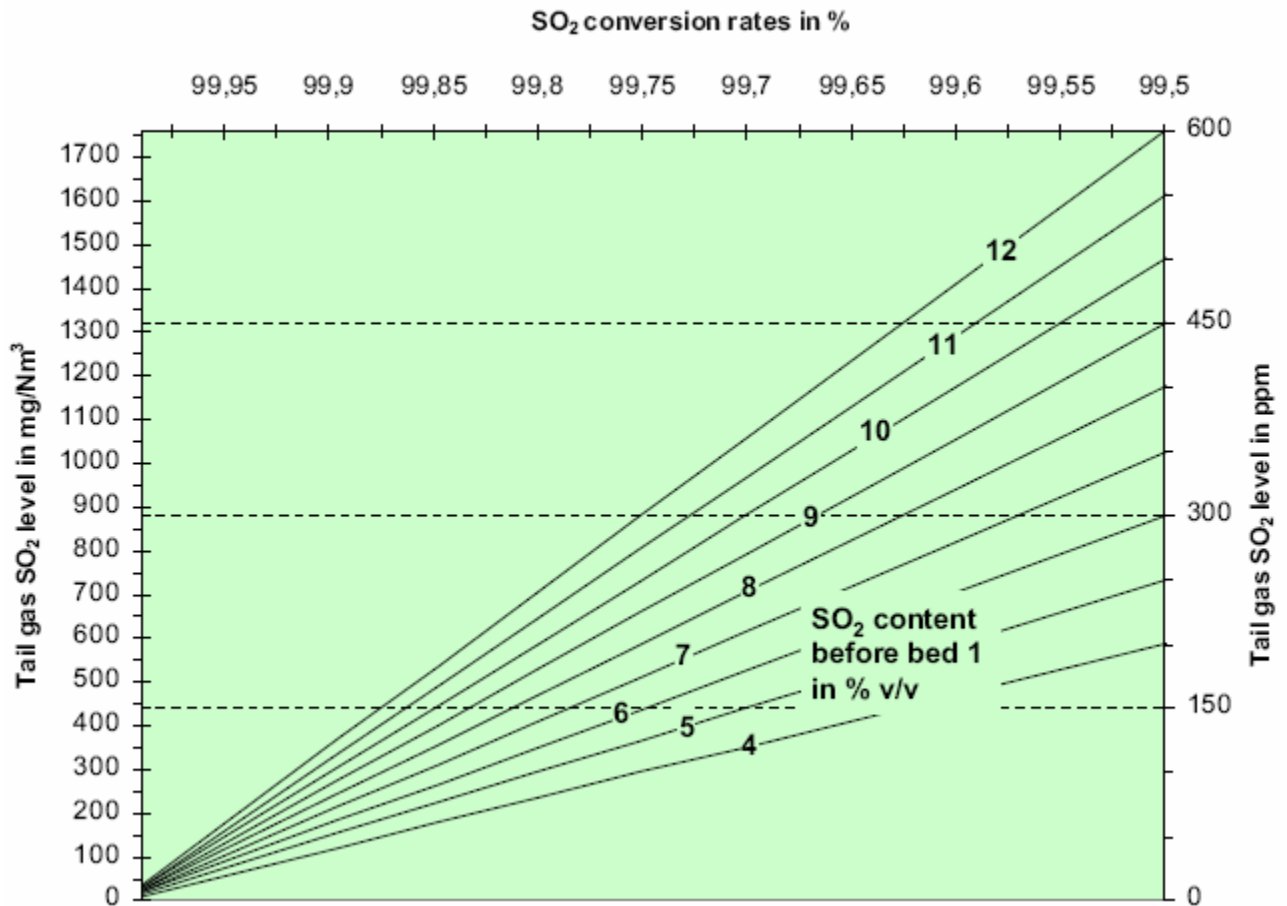
Dilution	L'acide produit, généralement 94 %, 96 % or 98.5 – 99.5 %, est dilué avec de l'eau ou du condensât de vapeur aux concentrations commerciales habituelles/concentrations d'usage (25 to 99 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ). La dilution est effectuée par lot (« acide dans l'eau et pas le contraire ! ») ou en continu par un mélange en ligne.	Aucun			
séparation du SO <sub>2</sub>	L'acide chaud est séparé avec de l'air afin de réduire la concentration du SO <sub>2</sub> dissout à des niveaux inférieurs à 30 mg/kg. Le gaz d'échappement est renvoyé vers le processus de contact.	Aucun			
Retrait de matière particulaire	Après l'arrêt de l'usine pour des raisons de maintenance, l'acide sulfurique peut contenir des contaminants particuliers, provenant de sulfate de fer insoluble ou de silicates des matériaux de revêtement ou de remplissage. Le retrait est effectué avec un équipement conventionnel. La filtration est aussi effectuée dans des lignes de remplissage vers des camions citernes ou des rames automobiles.	Aucun			
Dénitrification	des quantités équivalentes de produits chimiques de réduction sont ajoutées afin de réagir avec le NOHSO <sub>4</sub> (acide sulfurique nitrosyle) en nitrogène ou composés de N <sub>x</sub> O <sub>x</sub>	Urée	Absorbeur/réservoir	N <sub>2</sub>	Limité à <80 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		sulfate de dihydrazine (40 % solution)	Absorber/tank	N <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> O	Pour l'acide et l'oléum
		acide amidosulfonique (15 % solution), sulfate d'hydroxyle d'ammonium	Absorber/tank	N <sub>2</sub>	Limited to 50–99.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Acide saturé avec du SO <sub>2</sub>	78 % de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / tour séparée	N <sub>2</sub> ,NO <sub>x</sub>	Limité par l'équilibre de l'eau
Décoloration « acide de blanchiment »	L'acide des usines de fusion ou de recyclage peut contenir des composés de carbone et résulter en une couleur noire	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Absorbeur/réservoirs	Aucun	Généralement applicable
Retrait du mercure	méthode de Bolchem	Dans de l'acide à 99%, les composés de mercure sont oxydés en HgO. Après dilution à env. 80%, le Hg est précipité avec une solution de thiosulfate sous forme de HgS et retiré avec un filtre presse. Des concentrations de Hg à 0,05 ppm sont réalisées, selon la teneur en NO <sub>x</sub> de l'acide. Selon l'équilibre de l'eau, l'acide purifié est aussi utilisé pour l'acide de blanchiment absorbeur.			
Méthode SuperLig	Absorption du Hg dans les échangeurs d'ions contenant des éthers de couronne	Des concentrations de Hg de env. 0,1 ppm sont réalisées.			
Méthode Toho du	Ajout de KI à de l'acide à 93% et précipitation	Nécessite des températures d'acide d'env. 0 °C.			

### 4.3 Émissions actuelles et niveaux de consommation

La figure 4.7 et la Figure 4.8 présentent la corrélation entre les niveaux de SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin et les taux de conversion du SO<sub>2</sub>. La Figure 4.9 présente la corrélation entre les charges spécifiques de SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin et les taux de conversion du SO<sub>2</sub>. Le Tableau 4.7 présente les taux de conversion du SO<sub>2</sub> et

les niveaux d'émission du SO<sub>2</sub> réalisés. Le Tableau 4.8 présente les niveaux d'émission de SO<sub>2</sub> dans l'air réalisé, le Tableau 4.9 donne des exemples de données pour les eaux usées provenant de la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant le traitement des eaux usées et le Tableau 4.10 présente les déchets solides issus de la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Taux de conversion du SO<sub>2</sub> en %

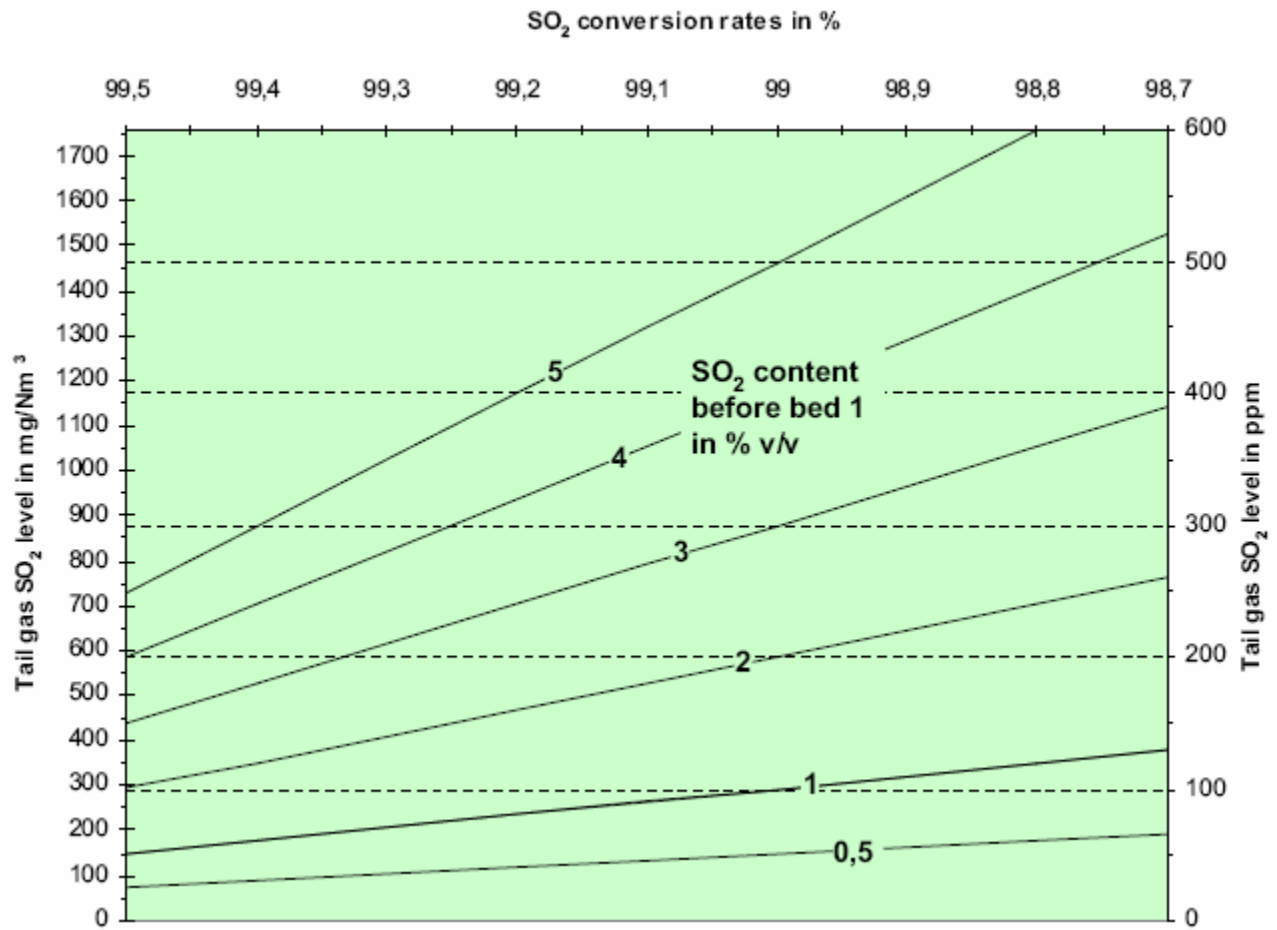


niveaux de SO<sub>2</sub> des gaz de fin en mg/Nm<sup>3</sup>  
niveaux de SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin en ppm

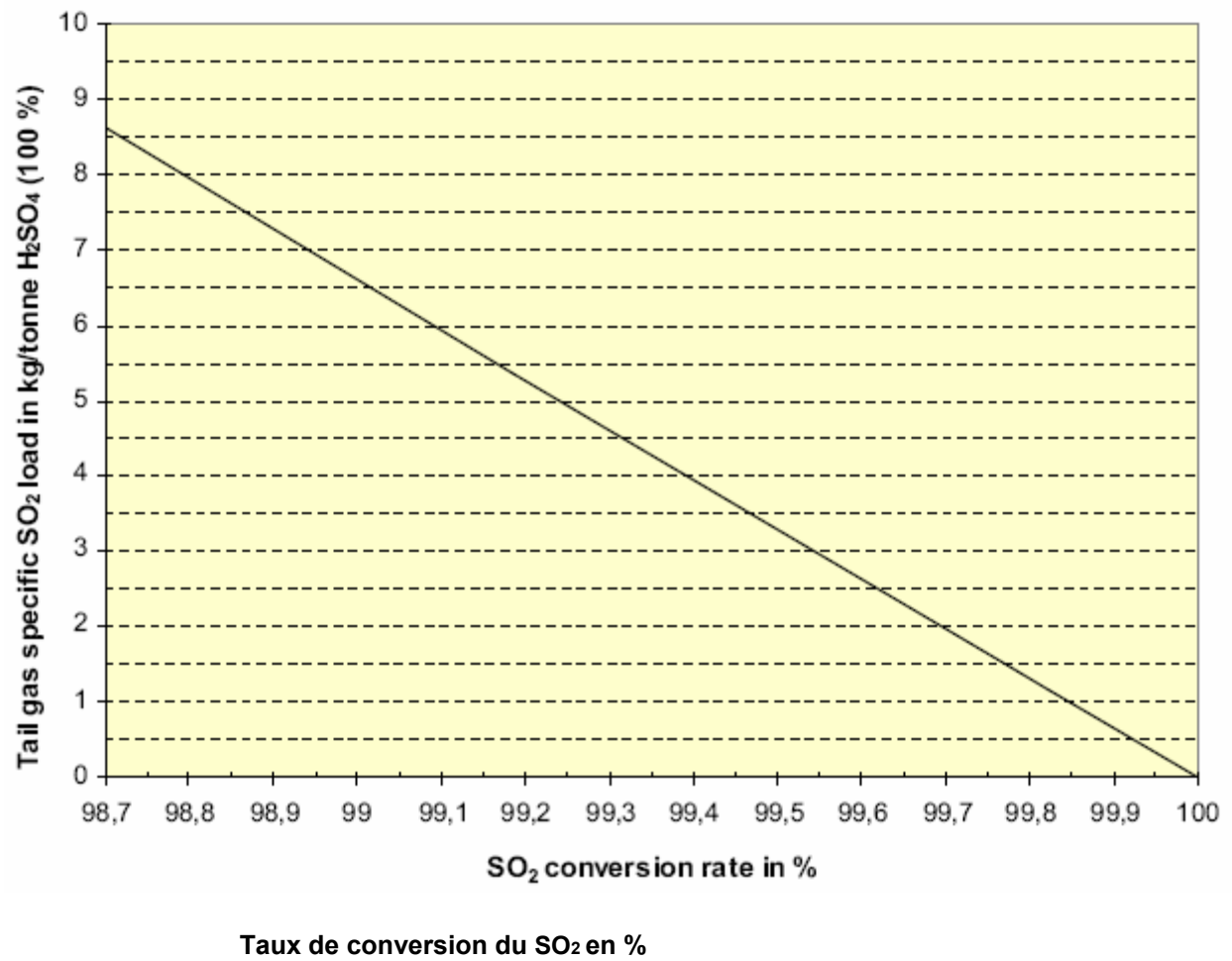
**Figure 4,7 : taux de conversion de 99.5 to 99.9 % et niveaux de SO<sub>2</sub> des gaz de fin par rapport à la teneur en SO<sub>2</sub> avant le bain 1**

Cette figure est basée sur [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003] et présente essentiellement les processus à double contact/double absorption, voir la Section 4.4.2.

Remarque : pour la conversion des ppm en mg/Nm , on utilise un facteur de 2,93



**Figure 4,8 : taux de conversion de 98,7 to 99,5 % et niveaux de SO<sub>2</sub> des gaz de fin par rapport à la teneur en SO<sub>2</sub> avant le bain 1**  
 Cette figure est basée sur [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003] et présente essentiellement les autres processus à double contact/double absorption, voir la Section 4.4.2.



**Figure 4,9 : Corrélation entre les taux de conversion du SO<sub>2</sub> et les charges spécifiques en SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin.**

**Cette figure est basée sur [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003].**

Référence		VOEST Linz	Donau Chemie	Lenzing AG	Lenzing AG (new line)	Lenzing AG	Glanzstof f Austria	INEOS Enterprises	Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg	Norddeutsche Affinerie			Ruhr Zink GmbH	Grillo Werke, Frankfurt	Kerr McGee , Krefel d	Domo Caproleuna GmbH
émission de SO <sub>2</sub>	kg/ton ne de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.5	2.1	1.18		1.4	9	1.7								
	mg/m <sub>3</sub>	430	600 – 700	500	170	810	120									
Taux de conversion en % 99.599.7 – 99.8 99.898.899.9 xxx99.8							99	99.7 – 99.8	99.5 – 99.7 99.8			99.7 – 99.8	99.7 – 99.8	99.7 – 99.8 99.8 – 99.9		
Variation de SO <sub>2</sub> d’admission																
SO <sub>2</sub> d’admission en % v/v		2	9.5	8	5.9	11 – 11.5	8400 mg/Nm <sub>3</sub>	10.5 – 11.5	< 8.0	5–12	5–12	5– 12				
Catalyseur à Cs activé ?		✗						✗		✗	✗	✗	✗			
Nombre de bains		4	4	4	2	4	1	4	4	5	4	4	4	4	5	5



type de processus / système d'abattement	simple contact	double contact	double contact combine sec/humide	processus catalytique humide + épurateur de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	double contact	processus catalytique humide (couche de catalyseur simple), WESP	double contact	double contact	doubl e contact	doubl e contact	dou ble contact	double contact	double contact	double contact	double contact
Source de SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S dans le gaz de four à coke	Soufre élémentaire	soufre élémentaire + gaz riches issus de la production de viscosse	soufre élémentaire + gaz anthraciteux et riches issus de la production de viscosse	Soufre élémentaire	gaz riches issus de la production de viscosse	Soufre élémentaire	acides usagés, grillage de sulfate	mineral de cuivre	mineral de cuivre	mineral de cuivre	mineral de zinc	Soufre élémentaire	acides usagés, FeSO <sub>4</sub> , pyrite	Soufre élémentaire
Capacité en tonnes de 100% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /jour	20	690	66	146	270	17	850	2000	1300	1300	1300	750	750	600	768

capacité en tonnes de 100% de	Source de SO2	type de processus / système d'abattement	Nombre de bains	Catalyseur à Cs activé ?	SO2 d'admission en % v/v	Variation de SO2 d'admission	Taux de conversion en %	émission de SO2	Référence
-------------------------------	---------------	--	-----------------	--------------------------	--------------------------	------------------------------	-------------------------	-----------------	-----------

H/jour										
								mg/m 3	kg/tonne de H2 SO4	
400	acides usagés	double contact + épurateur de H2 O2	4				99.7 – 99.8	<8 (1 100 avant l'épurateur)		Degussa AG (Röhm), Wesseling
650	acides usagés	double contact	5				99.6 – 99.7			Degussa AG (Rhöm), Worms
435	soufre élémentaire, acide usagé	double contact	4				99.83 – 99.87			Lanxess Deutschland GmbH
980	Soufre élémentaire	double contact	4		10 – 11		99.7 – 99.8	400 – 600	0.78 – 1.18	Lanxess, Anvers
330	Soufre élémentaire	double contact	4		8 – 11		99.6 – 99.7		<2.8	Clariant, Lamotte
1750	Soufre élémentaire	double contact	4		10.5 – 11.5		99.7 – 99.8	700 – 800	1.4 – 1.6	Nuova Solmine
250	Soufre, gaz de SO	double contact	4				99.8			SFChem, Pratteln
590	minerai de zinc	double contact	4		5 – 8.5		99.5 – 99.7			Xstrata Zink GmbH
200	Soufre élémentaire	simple contact	4				99.1			PVS Chemicals
	fusion de cuivre	double contact	4		13.1		99.91 (conception)			LG Metals, Corée
	fusion de cuivre	double contact	4		14		99,95 (conception)			Kennecott, Utah
320	grillage de plomb, processus QSL et O	double contact	4	(2 bains)	12		99.6 – 99.7	<480		Berzelius Metallhütten GmbH, Stolberg
910										Boliden, Suède
540	Soufre élémentaire	Simple contact + traitement des gaz de fin								Enichem, Italie
339										Sarlux
1000	minerai de zinc	double contact	5		5–7.2	faible	99.92	<200		Zinifex, Budel



Capacity in tonnes of 100 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /day	SO <sub>2</sub> source	Process type/ abatement system	Number of beds	Cs promoted catalyst?	Inlet SO <sub>2</sub> % v/v	Variation of inlet SO <sub>2</sub>	Conversion rate %	SO <sub>2</sub> emission		Reference
								mg/m <sup>3</sup>	kg/tonne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
1000	Elemental sulphur	Double contact + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> scrubber	5	●	10		99.92 (99.98 with scrubber)	30 (250 before scrubber)	0.15	Kemira Kemi, Helsingborg
1000	Elemental sulphur	Double contact + heat recovery system	4		11.5	Constant	99.73	1083	1.77	Tessenderlo Chemie
		Single contact + NH <sub>3</sub> scrubber					99.94	150		DSM, Geleen
1500	Elemental sulphur, spent acid	Single contact + NH <sub>3</sub> scrubber	4		6 – 10		99.6	685	2.39	Misa Eco
400	Elemental sulphur	Double contact	5				99.9			Fluorsid, Macchiareddu
1250	Copper ore	Double contact	5		5 – 10.2		99.7 – 99.8			Atlantic copper, Huelva
1735	Copper ore	Double contact	5	●	5 – 9		99.7			
600	Copper ore	Double contact	4		5 – 8.5		99.65	<1200		
2400	Elemental sulphur	Double contact	4		10.5 – 11.5		99.75		1.38	Fertiberia, Huelva
612	Elemental sulphur	Double contact	3/1		10	9 – 11	99.8 – 99.85	<500		BASF, Ludwigshafen
490	Elemental sulphur	Double contact	3/1		10	9 – 11	99.85 – 99.9	<500		
370	Spent acid	Double contact	2/2		7	5 – 8	99.5 – 99.6	<1300		
300	Spent acid	Double contact	2/2		7	5 – 8	99.5 – 99.6	<1300		
735	Elemental sulphur	Double contact	3/1		11.6		99.7 – 99.8			BASF, Antwerp
800	Elemental sulphur	Double contact			11.5		99.6		2.6	Millennium, Le Havre
940	Elemental sulphur		5							Rontalde S.A., Bilbao
537	Complex Pb,CuS batch process	Double contact	4	●	0 – 6.5	Strong	99.5 – 99.7	1200		UMICORE, Hoboken
570	Zn ore	Double contact	4		8 – 8.5		99.5 – 99.7	900 – 1200		UMICORE, Auby

Référence		UMICORE, Balen K11	UMICORE, Balen K12	Newmont Gold, USA	CPM, Brazil	OAOKazzinc	ZAO Karabashmed	Molibdenos y Metales in planning	[57, Austrian UBA, 2001]	[57, Austrian UBA, 2001]	Amoniaco de Portugal
émission de SO <sub>2</sub>	kg/tonne de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>										
	mg/m <sup>3</sup>	600 – 900 (avec épurateur)	<1200						210	250	
Taux de conversion en %		98.8 – 99.1 (avec épurateur)	99.5 – 99.6 98 – 99 98 – 99 99.6							99.998	
Variation de SO <sub>2</sub> d'admission										constant	
SO <sub>2</sub> d'admission en % v/v		5–6.5	8.9 – 9.5			6.5	6.5	1.40 – 3.75		11.5	
Catalyseur à Cs activé ?		⌘	⌘							⌘	
Nombre de bains		4	4			2	2	3		4	
type de processus / système d'abattement		simple contact + épurateur de ZnO	double contact	double contact + épurateur de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	double contact + épurateur de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	processus humide	processus humide	processus humide	épurateur de NH <sub>3</sub>	double contact	processus humide
Source de SO <sub>2</sub>		minerai de Zn	minerai de Zn	Métallurgique	Métallurgique	frittage du Pb, grillage du ZnS	fusion du CuS	grillage du MoS <sub>2</sub>		Soufre élémentaire	Gaz de H <sub>2</sub> S issus de la production de gaz de synthèse

Capacité en tonnes de 100% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /jour	320	850	490	400	895	1140	170			84
--	-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	--	--	----

Tableau 4.7 : taux de conversion de SO<sub>2</sub> réalisés et niveaux d’émission de SO<sub>2</sub> dans l’air pour la fabrication de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

	Émission de SO <sub>3</sub> et de buée d'acide sous la forme de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Systèmes d'abattement	mg/m <sup>3</sup>	kg/tonne de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Référence
filtres à bougie de haute performance	25 – 35		Grillo-Werke AG, Frankfurt
	18		VOEST Linz
	10 – 15	0.01 – 0.02	Donau Chemie
	30	0.07	Lenzing AG
	<50	<0.08	Lenzing AG
WESP	pas détectable	pas détectable	Glanzstoff Austria
	20 – 30		[57, Austrian UBA, 2001]
filtre à tamis de fil	<100	<0.14	[58, TAK-S, 2003]
filtres à bougie de haute performance	<50	<0.07	
Épuration du gaz de fin			
ESP	<20	<0.03	
		0.21	[6, German UBA, 2000] (plusieurs usines)
		0.053	
		0.056	
		0.017	
		0.061	
		0.031	
		0.094	
		0.08	
	28		
	35		
	42		

**Tableau 4.8 : niveaux d'émission de SO<sub>3</sub> dans l'air réalisés pour la fabrication de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Source de SO <sub>2</sub>	acide et sels usagés depuis la production de TiO <sub>2</sub>	acide et sels usagés depuis la production de TiO <sub>2</sub>
	g/tonne	g/tonne
SO <sub>4</sub>	2910	2380
Fe	23	90
Pb	0.1	0.38
Ni		0.05
As		0.24
Cd		0.005
Cr		0.38
Zn		1
Cu	0.16	0.1
Hg	0.002	0.02

total N		
COD	445	19

**Tableau 4.9 : Exemple pour les eaux usées issues de la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant traitement des eaux usées [21, German UBA, 2000]**

	Déchets solides	g/tonne 100 % de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Brûlage du soufre/simple contact	catalyseur usagé	10 – 20
brûlage du soufre/double contact		
grillage de la pyrite	catalyseur usagé	environ 40
fusion du Zn et du Pb	catalyseur usagé	20 – 40
traitement complexe par lot du S (Pb, Cu)	catalyseur usagé	20 – 40
fusion du Cu	15 – 35 % du catalyseur installé et opération de pré-triage	20 – 40
décomposition de l'acide usagé	catalyseur usagé	40
	Cendres	400

**Tableau 4.10 : déchets solides issus de la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [62, EFMA, 2000]**

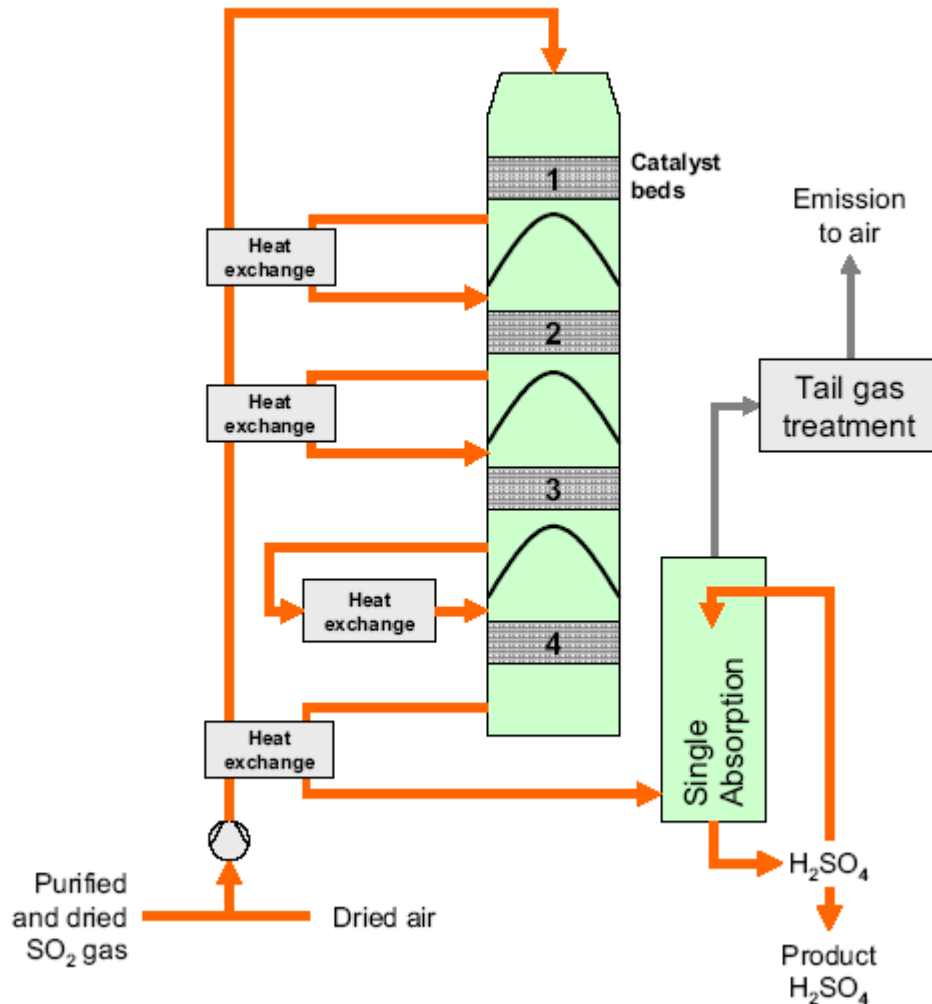
#### **4,4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD**



#### 4.4.1 Processus d'absorption à simple contact/simple absorption

##### Description

Après purification et séchage, le  $\text{SO}_2$  est converti en  $\text{SO}_3$  en utilisant une série de 4 bords catalytiques, contenant de l'alcalin et du  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Après, le  $\text{SO}_3$  est absorbé dans de l'acide sulfurique concentré et, si nécessaire, un absorbeur d'oléum est installé en amont. Le  $\text{SO}_3$  réagit avec l'eau continue dans l'acide absorbeur pour produire du  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L'acide absorbeur est conservé au niveau de concentration désiré à environ 99% M/M par l'ajout d'eau ou de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué.



**Figure 4,10 : Exemple d'un processus à simple contact/simple absorption**  
Cette figure est basée sur [59, Outokumpu, 2005] et [57, Austrian UBA, 2001].

##### Avantages environnementaux réalisés

Remarque : Les taux de conversion, les concentrations de  $\text{SO}_2$  dans les gaz de fin et la charge spécifique de  $\text{SO}_2$  dans les gaz de fin sont corrélés, voir la Figure 4.7, la Figure 4.8 et la Figure 4.9.

Les taux de conversion  $>98\%$  sont difficiles à atteindre dans les usines existantes. Cependant, certaines usines réalisent des taux de conversion de  $98,5\%$  [58, TAK-S, 2003].

Des taux de conversion d'environ  $97,5\%$  sont réalisés sans mesures de réduction primaires ou secondaires [57, Austrian UBA, 2001].

Les nouvelles usines réalisent des taux de conversion de  $98 - 99\%$  [59, Outukumpu, 2005].

### **Effets cross média**

Sans mesure supplémentaires : émissions de  $\text{SO}_2$  relativement élevées à cause des faibles taux de conversion.

### **Données opérationnelles**

Rapport  $\text{O}_2/\text{SO}_2$  typique 1.7.

### **Applicabilité**

Le processus de simple contact/simple absorption est généralement utilisé pour les gaz avec une teneur en  $\text{SO}_2$  allant de  $3$  à  $6\%$ . De nouvelles usines à simple contact sont construites uniquement pour des gaz d'admission à fluctuation substantielle de la teneur en  $\text{SO}_2$  [58, TAK-S, 2003].

Applicable aux gaz d'admission avec des teneurs en  $\text{SO}_2$  typiques  $<4\%$  v/v. Applicable uniquement combiné à une mesure primaire ou secondaire de réduction des émissions (par ex. catalyseur à Cs activé ou épuration du gaz de fin) [57, Austrian UBA, 2001].

À cause de l'équilibre énergétique favorable, une unité à simple absorption peut maintenir l'opération autothermique avec des concentrations d'admission de  $\text{SO}_2 > 2\%$  v/v [59, Outukumpu, 2005].

### **Données économiques**

Coût d'investissement plus faible compare aux usines à double contact.

### **Force motrice pour l'exécution**

Gaz d'admission à teneur en  $\text{SO}_2$  faible et/ou variable.

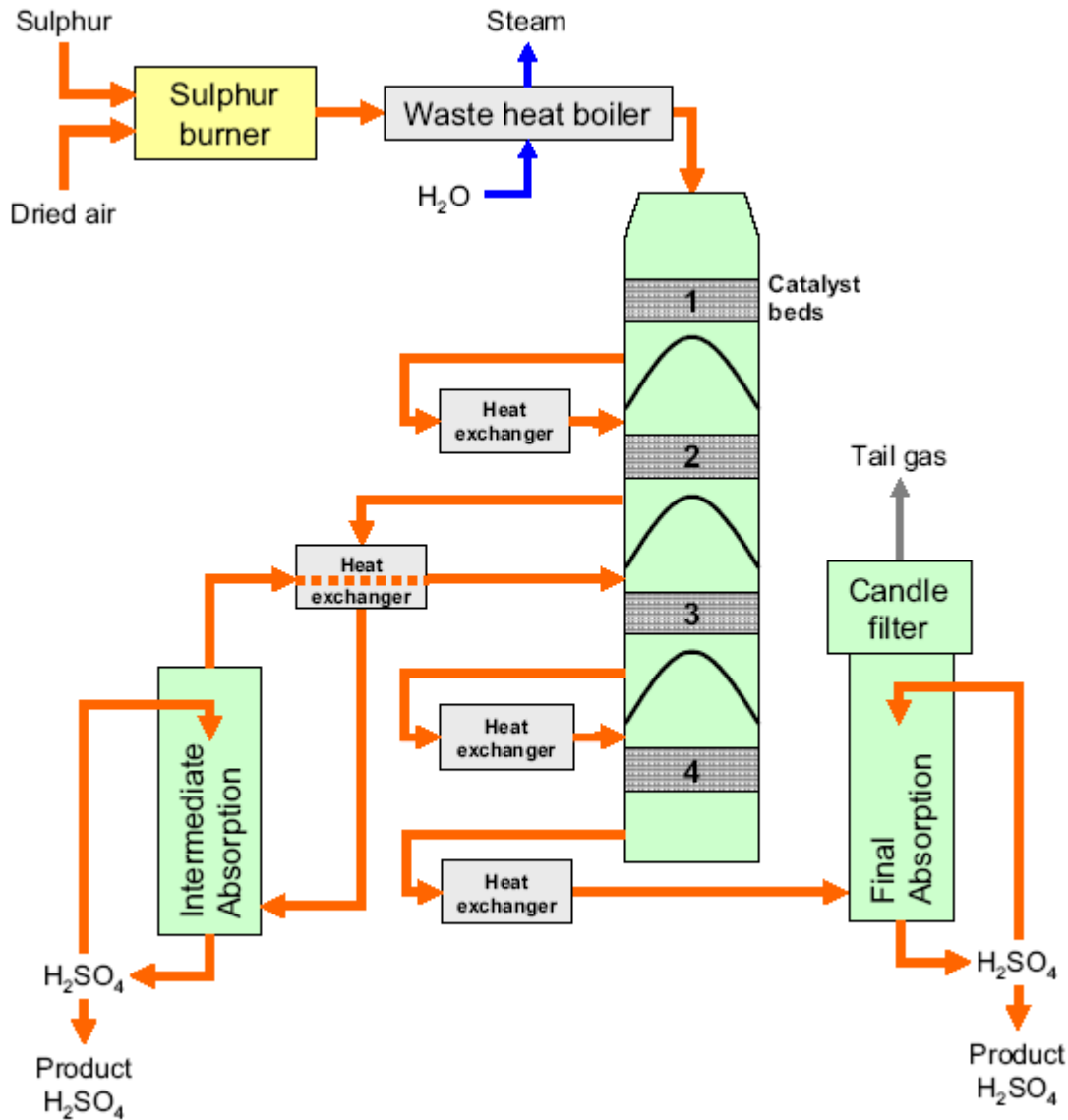
### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Voest Alpine Stahl

#### **4.4.2 Processus d'absorption à double contact/double absorption**

##### **Description**

Dans le processus à double absorption, une conversion primaire du  $\text{SO}_2$  de 85 – 95 % est réalisée lors de la première étape de catalyse du convertisseur avant l'entrée dans l'absorbeur intermédiaire, selon le dispositif des bains du convertisseur et la durée de contact. Après refroidissement des gaz à environ 190 °C dans l'échangeur de chaleur, le  $\text{SO}_3$  déjà formé est absorbé dans de l'acide sulfurique à 98.5 – 99.5 %. Si nécessaire, un absorbeur d'oléum est installé en amont de l'absorbeur intermédiaire. L'absorption du  $\text{SO}_3$  décale l'équilibre de la réaction de manière importante vers la formation de plus de  $\text{SO}_3$ . Ceci a pour conséquence un taux de conversion considérablement plus élevé, si le gaz résiduel passe par les bains des convertisseurs suivants (généralement un ou deux). Le  $\text{SO}_3$  qui est formé dans la deuxième étape de catalyse est absorbé dans l'absorbeur final. La Figure 4.11 présente l'exemple d'une usine double absorption à 2+2 double contact. 2+2 indique le nombre de bains de catalyse avant et après l'absorption intermédiaire. 3+1 représente la configuration alternative avec 4 bains, 3+2 est la configuration normale avec 5 bains (voir le Section 4.4.3).



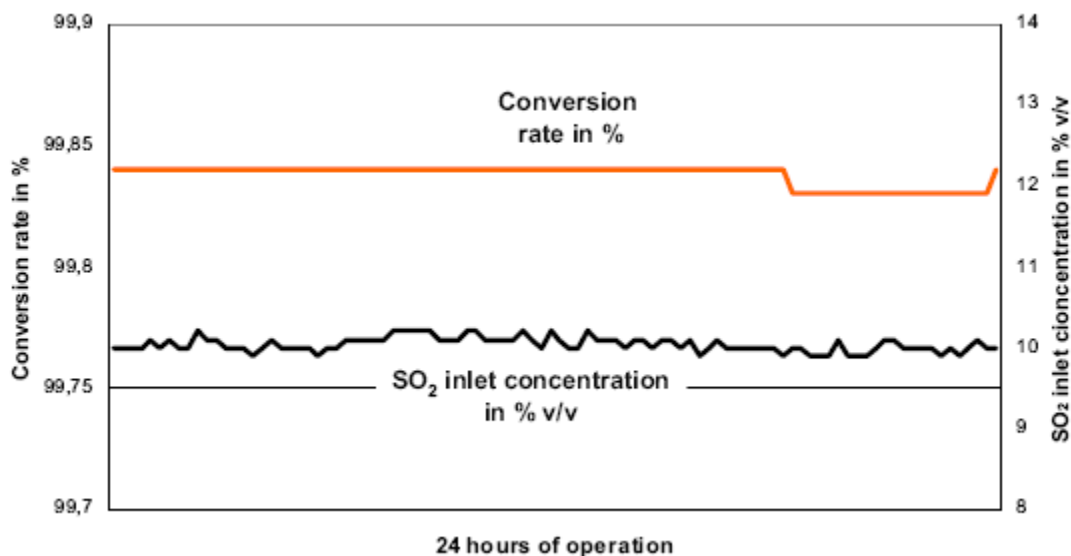
**Figure 4,11 : Exemple pour un processus à 2+2 double contact/double absorption**  
 Cette figure est basée sur [57, Austrian UBA, 200]

### Avantages environnementaux réalisés

Remarque : Les taux de conversion, les concentrations de SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin et la charge spécifique de SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin sont corrélés, voir la Figure 4.7, la Figure 4.8 et la Figure 4.9.

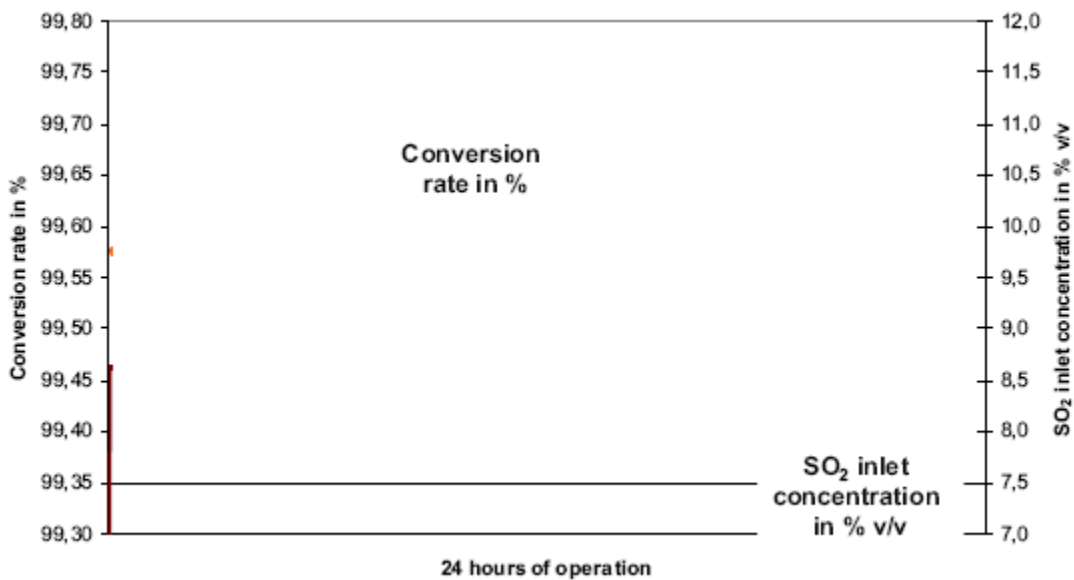
Des taux moyens journaliers de conversion de au moins 99.7 – 99.9 % avec des processus à double contact [154, TWG on LVIC-AAF]. Des taux de conversion de 99,8% sont réalisables avec quatre bains de catalyseurs et un gaz d'admission à faible variabilité. Avec quatre bains de catalyseur et des gaz d'admission issus de production de métaux non ferreux (plus forte variabilité), 99,7 % sont réalisables [57, Austrian UBA, 2001]. Pour avoir des exemples de degrés de variation de la concentration d'admission de SO<sub>2</sub> et la variation du taux de conversion, voir la Figure 4.12 et la Figure 4.13.

Pour le recyclage de l'énergie et l'exportation, voir la Section 4.4.15.



24 heures de fonctionnement  
Taux de conversion en %  
concentration d'admission de SO<sub>2</sub> en % v/v

Figure 4,12 : concentrations d'admission de SO<sub>2</sub> et taux de conversion de production basée sur le brûlage du soufre [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]



24 heures de fonctionnement  
Taux de conversion en %  
concentration d'admission de SO<sub>2</sub> en % v/v

Figure 4,13 : concentrations d'admission de SO<sub>2</sub> et taux de conversion de production basée sur le brûlage du Zn [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

## Effets cross média

Improbable.

## Données opérationnelles

En général, le processus utilise des gaz avec une teneur en SO<sub>2</sub> de 10 à 11 % [58, TAK-S, 2003]. La température du gaz d'admission est d'environ 400 °C. Les gaz avec des températures inférieures, par ex. des gaz métallurgiques après purification, nécessitent un réchauffage de 50 à 400 °C. Ceci est généralement effectué avec de la chaleur recyclée depuis le processus de conversion [57, Austrian UBA, 2001].

## Applicabilité

- applicable pour une teneur d'admission du SO<sub>2</sub> de 5 – 12 % v/v [58, TAK-S, 2003]
- applicable pour une teneur en d'admission du SO<sub>2</sub> >4.5 jusqu'à 14 % v/v. En deçà de 4.5 % v/v, les processus de double contact ne fonctionnent pas de manière autothermique [59, Outokumpu, 2005].

**Processus de contact de pression.** On sait qu'une usine fonctionne avec le processus de double contact à une pression élevée de 5 bar. Ceci augmente le taux de conversion en décalant l'équilibre de conversion et en favorisant la formation de SO<sub>3</sub>. Le processus à double contact à pression réalise une conversion à 99.8 – 99.85 % ; ici, le gaz de fin contient 200 – 250 ppm SO<sub>2</sub>. Les inconvénients sont une consommation électrique plus importante et, en même temps, une production moindre de vapeur. Les températures de combustion plus élevée du soufre (1 800 °C) provoquent plus d'émissions de NO<sub>x</sub>. Pour comparaison, on réalise des économies de 10 – 17% sur les coûts d'investissement. Cependant, les bénéfices de la construction d'une usine pour des volumes de gaz plus petits (à pression plus élevée) sont compensés par des réglementations de sécurité plus contraignantes et des coûts supplémentaires pour les matériaux résistants à la pression.

## Données économiques

Le processus à double contact/double absorption est considéré comme la base pour les concentrations de SO<sub>2</sub> >4.5 % v/v du gaz d'admission.

## Force motrice pour l'exécution

Développement du processus à simple contact/simple absorption.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Donau Chemie AG, Lenzing AG, Degussa AG

#### **4.4.3 Ajout d'un 5<sup>ème</sup> bain au processus à double contact**

##### **Description**

Par la mise à niveau d'une usine à double contact avec un 5ème bain de catalyse, un taux de conversion de 99,9% peut être atteint et les fluctuations de la concentration du SO<sub>2</sub> d'admission peuvent être compensées. La mise à niveau d'une usine de contact existante avec un 5ème bain est possible, si suffisamment d'espace est disponible. L'usine à double contact à 5 bains est réalisée selon un dispositif en 3+2 (3 bains de catalyseurs avant l'absorbeur intermédiaire).

##### **Avantages environnementaux réalisés**

Remarque : Les taux de conversion, les concentrations de SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin et la charge spécifique de SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin sont corrélés, voir la Figure 4.7, la Figure 4.8 et la Figure 4.9.

- émissions plus faibles de SO<sub>2</sub> par des taux de conversion plus élevés.

##### **Effets cross média**

Plus grande chute de pression et par conséquent une consommation électrique légèrement plus élevée pour la compression.

##### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

##### **Applicabilité**

Généralement applicable pour les usines à double contact, à condition que suffisamment de place soit disponible. Dans l'usine Hamburger Affinerie AG, les gaz perdus du processus de fusion du cuivre sont utilisés pour la production d'acide sulfurique (trois lignes). La troisième ligne de 1 300 tonnes/jour (installé en 1991), comprend cinq couches de catalyseurs. Des coûts supplémentaires pour le 5<sup>ème</sup> bain du catalyseur étaient d'environ EUR 1 000 000. Les émissions de SO<sub>2</sub> de cette usine à double contact sont de 300 mg/Nm<sup>3</sup> en moyenne, correspondant à un taux de conversion moyen de 99,89%.

##### **Données économiques**

Pour les calculs de coût concernant la mise à niveau des usines de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voir le Tableau 14.1.

##### **Force motrice pour l'exécution**

Des émissions de SO<sub>2</sub> moindre.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 60, Windhager, 1993], Hamburger Affinerie AG, Atlantic Copper, Huelva, Rontealde S.A., Bilbao

			EUR/an
Volume de gaz perdus (Nm <sup>3</sup> /heure)	36000		
Temps de fonctionnement (heure/an)	8400		
concentration en SO <sub>2</sub> du gaz perdus avant réduction d'émission (mg/Nm <sup>3</sup> )	1200		
concentration en SO <sub>2</sub> du gaz perdus après réduction d'émission (mg/Nm <sup>3</sup> )	300		
Réduction des émissions de SO <sub>2</sub> (kg/heure)	32		
Coûts d'investissement supplémentaires (EUR)	1090000		
Remboursement sur investissement y compris les intérêts (EUR/an)			<b>112300</b>
Période de dépréciation (an)	15		
Taux d'intérêt (%)	6		
Coûts supplémentaires de maintenance et d'usure (EUR/an)			<b>21800</b>
Maintenance et usure (% des coûts d'investissement)	2		
consommation énergétique chute de pression supplémentaire pour la 5 <sup>ème</sup> couche de catalyseur (mbar)	60		
Consommation énergétique supplémentaire du ventilateur (kWh/heure)	92	0.044 EUR/kWh	<b>33700</b>
Consommation énergétique supplémentaire des pompes de circulation et consommateurs supplémentaires d'énergie (kWh/heure)	42	0.044 EUR/kWh	<b>15500</b>
Coûts de catalyse supplémentaire (y compris le taux d'intérêt de 6%)			<b>8900</b>
Quantité supplémentaire de catalyseurs pour la 5 <sup>ème</sup> couche de catalyseur (m <sup>3</sup> )	30		
Durée de vie du catalyseur (année)	10		
Coûts spécifiques du catalyseur		2180 EUR/m <sup>3</sup>	
Acide sulfurique recyclé (kg/heure)	50	0.051 EUR/kg	<b>-21200</b>
coûts supplémentaires annuels estimés (EUR/an)			<b>171000</b>
Coûts spécifiques liés à la réduction des émissions de SO <sub>2</sub> (EUR/tonne SO <sub>2</sub> )			<b>629</b>



Coûts spécifiques liés à la production de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (EUR/tonne de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<b>1.18</b>
Point de départ : concentration d'admission de 10.5 % v/v de SO <sub>2</sub> , production de 145 000 tonnes/an	

**Tableau 4.11: Estimation du coût pour la mise à niveau d'une usine à double contact avec un 5<sup>ème</sup> bain de catalyseur [57, Austrian UBA, 2001]**

#### 4.4.4 Application d'un catalyseur à Cs activé

##### Description

La conversion du SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> est favorisée de manière thermodynamique par un niveau de température plus faible dû à la réaction exothermique. Les catalyseurs conventionnels sont généralement exploités à des niveaux de températures d'environ 420 – 660 °C. Les catalyseurs à Cs activé sont suffisamment actifs à des températures moindres (380

- 400 °C) et peuvent donc être exploités à des températures plus basses (380 – 620 °C), ce qui augmente le taux de conversion du SO<sub>2</sub>. Les catalyseurs à Cs activé peuvent être utilisés dans le premier bain pour réduire la température d'admission du bain ou et le dernier bain de catalyseur (à une température d'admission basse).

##### Avantages environnementaux réalisés

- taux de conversion accru de 0,1% [17, 2nd TWG meeting, 2004]
- une usine en République Tchèque rapporte des taux de conversion de 99,8 – 99,9 % (double contact, 4 bains, Cs activé, 150 000 tonnes/an), après 4 ans le catalyseur doit être remplacé et le taux de conversion a chuté à 99,7% [17, 2nd TWG meeting, 2004]
- dans des usines à double contact avec brûlage du soufre des taux de conversion du SO<sub>2</sub> de 99,9% et une réduction d'émission de 30 – 70% (comparé aux catalyseurs conventionnels) sont réalisables/ Dans des usines à simple contact, les taux de conversion de 99,5% et des taux de réduction des émissions d'environ 50 – 70% sont réalisables.

##### Effets cross média

Chute de pression supplémentaire de 15 mbar et volume de catalyseur nécessaire plus grand [58, TAK-S, 2003].

##### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

##### Applicabilité

Généralement applicable.

Chez Voest Alpine Stahl Linz GmbH, une usine à simple contact (traitant des gaz de H<sub>2</sub>S issus d'une

usine avec four à coke) a été modifiée par agrandissement des couches de catalyseur et par l'application d'un catalyseur de Cs activé dans la 4<sup>ème</sup> couche. Les émissions de SO<sub>2</sub> pourraient être réduites d'environ 1 500 mg de SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> à <500 mg/Nm<sup>3</sup>. De plus, de l'oxygène est injecté entre la troisième et la quatrième couche de catalyseurs.

Dans le cas d'un système de recyclage de chaleur existant, l'application d'un catalyseur à Cs activé pourrait être contre productif [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

### Données économiques

Bien que les catalyseurs à Cs activé coûtent plus cher que les catalyseurs conventionnels, les dépenses ajoutées sont compensées au moins partiellement par une production accrue.

- Le Tableau 4.12 présente un exemple de coûts pour l'application de catalyseurs à Cs activé dans le bain 4 d'une usine à double contact.
- Le Tableau 4.13 présente un exemple de coûts pour la mise à niveau d'une usine à simple contact avec un catalyseur à Cs activé.
- pour les calculs de coût concernant la mise à niveau des usines de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voir le Tableau 14.1.

### Force motrice pour l'exécution

Réduction des niveaux d'émission de SO<sub>2</sub>

### Références à des ouvrages et usines exemples

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Voest Alpine Stahl, Kemira Kemi, Atlantic copper Huelva

		EUR/an	
Volume de gaz perdus (Nm <sup>3</sup> /heure)	36000		
Temps de fonctionnement (heure/an)	8400		
concentration en SO <sub>2</sub> du gaz perdu avant réduction d'émission (mg/Nm <sup>3</sup> )	1200		
concentration en SO <sub>2</sub> du gaz perdu après réduction d'émission (mg/Nm <sup>3</sup> )	400		
Réduction des émissions de SO <sub>2</sub> (kg/heure)	29		
Coût d'investissement supplémentaire			
Coûts supplémentaires pour le catalyseur (y compris le taux d'intérêt de 6%)			<b>21700</b>
Quantité supplémentaire des catalyseurs pour le bain 4 (m <sup>3</sup> )	40		

Durée de vie du catalyseur (année)	10		
Coûts spécifiques du catalyseur		4000 EUR/m <sup>3</sup>	
Acide sulfurique recyclé (kg/heure)	44	EUR 0.051/kg	<b>-18800</b>
coûts supplémentaires annuels estimés (EUR/an)			<b>2900</b>
Coûts spécifiques liés à la réduction des émissions de SO <sub>2</sub> (EUR/tonne SO <sub>2</sub> )			<b>12</b>
Coûts spécifiques liés à la production de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (EUR/tonne de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			<b>0.020</b>
Point de départ : concentration d'admission 10.5 vol-% SO <sub>2</sub> , production de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 145 000 tonnes/an, volume de gaz perdus de 36 000 Nm <sup>3</sup> /heure, augmentation du taux de conversion de 99.6 % à une valeur de l'ordre de 99.85 – 99.9 %			

**Tableau 4.12: Coûts de l'application du catalyseur à Cs activé dans le bain 4 d'une usine à double contact [57, Austrian UBA, 2001]**

			EUR/an
Volume de gaz perdus (Nm <sup>3</sup> /heure)	10000		
Temps de fonctionnement (heure/an)	8400		
concentration en SO <sub>2</sub> du gaz perdu avant réduction d'émission (mg/Nm <sup>3</sup> )	1500		
concentration en SO <sub>2</sub> du gaz perdu après réduction d'émission (mg/Nm <sup>3</sup> )	500		
Réduction des émissions de SO <sub>2</sub> (kg/heure)	10		
Coûts d'investissement supplémentaires (EUR)	580000		
Remboursement sur investissement y compris les intérêts (EUR/an)	59900		<b>59900</b>
Période de dépréciation (an)	15		
Taux d'intérêt (%)	6		
Coûts supplémentaires de maintenance et d'usure (EUR/an)	11650		<b>11600</b>
Maintenance et usure (% des coûts d'investissement)	2		
Coûts supplémentaires pour le catalyseur (y compris le taux d'intérêt de 6%)			<b>13450</b>
quantité supplémentaire du catalyseur (m <sup>3</sup> )	16		
Durée de vie du catalyseur (année)	10		
Coûts spécifiques du catalyseur		6200 EUR/m <sup>3</sup>	

Acide sulfurique recyclé (kg/heure)	15	EUR 0.051/kg	<b>-6550</b>
coûts supplémentaires annuels estimés (EUR/an)			<b>78400</b>
Coûts spécifiques liés à la réduction des émissions de SO <sub>2</sub> (EUR/tonne SO <sub>2</sub> )			<b>930</b>
Point de départ : concentration d'admission de 2 % v/v de SO <sub>2</sub> volume de gaz perdus de 10 000 mg/Nm <sub>3</sub> , augmentation du taux de conversion de 98 à 99.5 %.			

**Tableau 4.13: Estimation du coût pour la mise à niveau d'une usine à simple contact avec un catalyseur à Cs activé [57, Austrian UBA, 2001]**

#### 4.4.5 Passage d'une simple absorption à une double absorption

##### Description

Si le gaz brut d'une usine à simple absorption contient plus de 4 % v/v de SO<sub>2</sub>, l'usine peut être transformée en une usine à double contact par l'installation d'un absorbeur intermédiaire.

##### Avantages environnementaux réalisés

Réduction des émissions de SO<sub>2</sub> d'environ 75%.

##### Effets cross média

- chute de pression supplémentaire de 70 mbar, besoin supplémentaire énergétique de 100 kW pour la compression
- perte d'énergie recyclable

##### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

##### Applicabilité

Applicable aux usines à simple contact avec le niveau de SO<sub>2</sub> nécessaire du gaz d'admission

##### Données économiques

Pour les calculs de coût concernant la mise à niveau des usines de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voir le Tableau 14.1.

##### Force motrice pour l'exécution

Réduction des émissions de SO<sub>2</sub>

## Références à des ouvrages et usines exemples

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Rhodia: 2 usines en Europe, UMICORE, Hoboken en 2004

### 4.4.6 Remplacement des convertisseurs à voûte de briques

#### Description

Les convertisseurs à voûte de briques ont été utilisés de manière extensive dans le passé. Un avantage est leur grande capacité de chaleur, ce qui facilite les arrêts et les démarrages du processus de conversion. Un inconvénient est que les anciennes voûtes de briques peuvent être poreuses, et, par conséquent, une partie des gaz de processus contourne l'absorbeur intermédiaire. Ceci résulte en des taux de conversion plus faibles. Généralement, faire des retouches de réparation des voûtes de briques n'est pas économiquement viable, et le convertisseur à voûte de brique est remplacé par un convertisseur moderne.

#### Avantages environnementaux réalisés

Taux de conversion accru

#### Effets cross média

Improbable.

#### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

#### Applicabilité

Applicable aux convertisseurs à voûte de briques Les convertisseurs à voûte de briques ont été construits depuis les années 1980. Par conséquent, en pratique, les convertisseurs à voûte de briques ont environ 25 ans ou plus. Mis à part le remplacement du convertisseur à voûte de briques, le remplacement d'autres équipements peut être nécessaire. Ceci demande une évaluation de la rentabilité.

#### Données économiques

Le remplacement du convertisseur représente un investissement important, mais l'augmentation des performances fournit un remboursement.

#### Force motrice pour l'exécution

Faible performance du système à voûte de briques. Réduction des émissions de SO<sub>2</sub>

## Références à des ouvrages et usines exemples

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 68, Outukumpu, 2006]

### 4.4.7 Augmentation du rapport $O_2/SO_2$ du gaz d'admission

#### Description

L'équilibre thermodynamique limite la conversion et, par conséquent, a un impact sur le niveau d'émission du  $SO_2$  résiduel. Cet équilibre dépend très fortement de la teneur en oxygène et en dioxyde de soufre du gaz d'admission et aussi du rapport  $O_2/SO_2$ . Les usines modernes de brûlage du soufre fonctionnent avec un gaz d'alimentation de 11,8 % v/v  $SO_2$  et un résiduel de 8.9 % v/v  $O_2$ , résultant en un rapport de  $O_2/SO_2$  de 0,75. Ceci permet à l'usine de faire correspondre les niveaux d'émission en deçà de 2 kg de  $SO_2$  par tonne de  $H_2SO_4$  produits (équivalent à un taux de conversion d'environ 99,7%).

Les usines fournissent fréquemment du gaz à haute teneur en  $SO_2$ , en particulier celles qui utilisent de l'air enrichi en oxygène pour ajuster le rapport  $O_2/SO_2$ .

#### Avantages environnementaux réalisés

Une réduction des émissions de  $SO_2$  peut être réalisée. L'usine en exemple a réalisé une réduction d'émissions d'environ 30%.

#### Effets cross média

- ←• production énergétique faible
- ←• consommation d'oxygène et d'air enrichi en oxygène

#### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

#### Applicabilité

Cette mesure est particulièrement applicable pour les usines d'acide sulfurique existantes, si la production réelle est inférieure à la capacité de production. Dans les nouvelles usines, un plus grand dimensionnement de l'usine devrait être considéré.

#### Données économiques

Le Tableau 4.14 donne une estimation de coût pour l'augmentation du rapport  $O_2/SO_2$  du gaz d'admission.

## Force motrice pour l'exécution

Réduction des émissions de SO<sub>2</sub>

## Références à des ouvrages et usines exemples

[57, Austrian UBA, 2001, 67, Daum, 2000], Donauchemie GmbH

		EUR/an	
volume de gaz perdus (Nm <sup>3</sup> /heure) à une teneur en SO <sub>2</sub> dans le gaz d'admission de 10,5 % v/v	36000		
concentration en SO <sub>2</sub> des gaz perdus (mg/Nm <sup>3</sup> ) à une teneur en SO <sub>2</sub> dans les gaz d'admission de 10.5 % v/v	1200		
volume de gaz perdus (Nm <sup>3</sup> /heure) à une teneur en SO <sub>2</sub> dans le gaz d'admission de 9,5 % v/v	40000		
concentration en SO <sub>2</sub> des gaz perdus (mg/Nm <sup>3</sup> ) à une teneur en SO <sub>2</sub> dans les gaz de réaction de 9,5 % v/v	700		
Temps de fonctionnement (heure/an)	8400		
Réduction des émissions de SO <sub>2</sub> (kg/heure)	15		
Coût d'investissement supplémentaire			
consommation supplémentaire énergétique/pertes énergétiques	-		
consommation supplémentaire d'énergie pour le ventilateur à une concentration de SO <sub>2</sub> de 9,5 % v/v (kWh/heure)	68	EUR 0.044/kWh	<b>24900</b>
Perte de production de vapeur (40 bar) à cause d'une concentration de SO <sub>2</sub> de 9,5 % v/v (tonnes/heure)	1.1		
Perte d'énergie électrique correspondant à la perte de production de vapeur (9,5 % v/v SO <sub>2</sub> ) (kWh/heure)	40	EUR 0.044/kWh	<b>14650</b>
Acide sulfurique recyclé (kg/heure)	23	EUR 0.051/kg	<b>-9950</b>
coûts supplémentaires annuels estimés (EUR/an)			<b>29600</b>
Coûts spécifiques liés à la réduction des émissions de SO <sub>2</sub> (EUR/tonne SO <sub>2</sub> )			<b>232</b>
Coûts spécifiques liés à la production de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (EUR/tonne de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			<b>0.204</b>
Point de départ : réduction de la concentration d'admission de 10,5 à 9,5 % v/v SO <sub>2</sub> , usine à double contact, 145 000 tonnes de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /an ; production plus faible que la capacité de production. Augmentation du volume du gaz perdu de 36 000 to 40 000 Nm <sup>3</sup> /heure, Augmentation du taux de conversion de 99,6 à 99,74 %.			

**Tableau 4.14: Estimation du coût pour l'augmentation du rapport O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> [57, Austrian UBA, 2001]**

#### 4.4.8 Processus de catalyse humide

##### Description

Les gaz de  $\text{SO}_2$  humides (par ex. issus du brûlage des gaz de  $\text{H}_2\text{S}$  ou de la conversion catalytique des gaz de  $\text{H}_2\text{S}$ ) sont directement alimentés dans le tour de contact sans séchage préalable. Le  $\text{SO}_3$  formé par la conversion catalytique réagit immédiatement avec l'humidité des gaz, formant ainsi de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique est condensé dans un condensateur installé après la tour de contact. Des variantes de processus permettent une condensation améliorée et la production d'acide concentré, par exemple.

- Le processus Concat est conçu pour produire du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à des concentrations plus élevées avec une faible teneur en  $\text{SO}_2$ . Le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formé est condensé dans deux étapes, un condenseur équipé à haute température (celui-ci produit du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 93 %) et une tour condensatrice (celle-ci produit du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 70-80 %).
- le processus Topsøe WSA est conçu pour réduire la formation de buée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Après la conversion du  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ , les gaz sont condensés dans un évaporateur à film tombant avec des tuyaux de verre. La formation des buées est empêchée par le contrôle précis de la température.

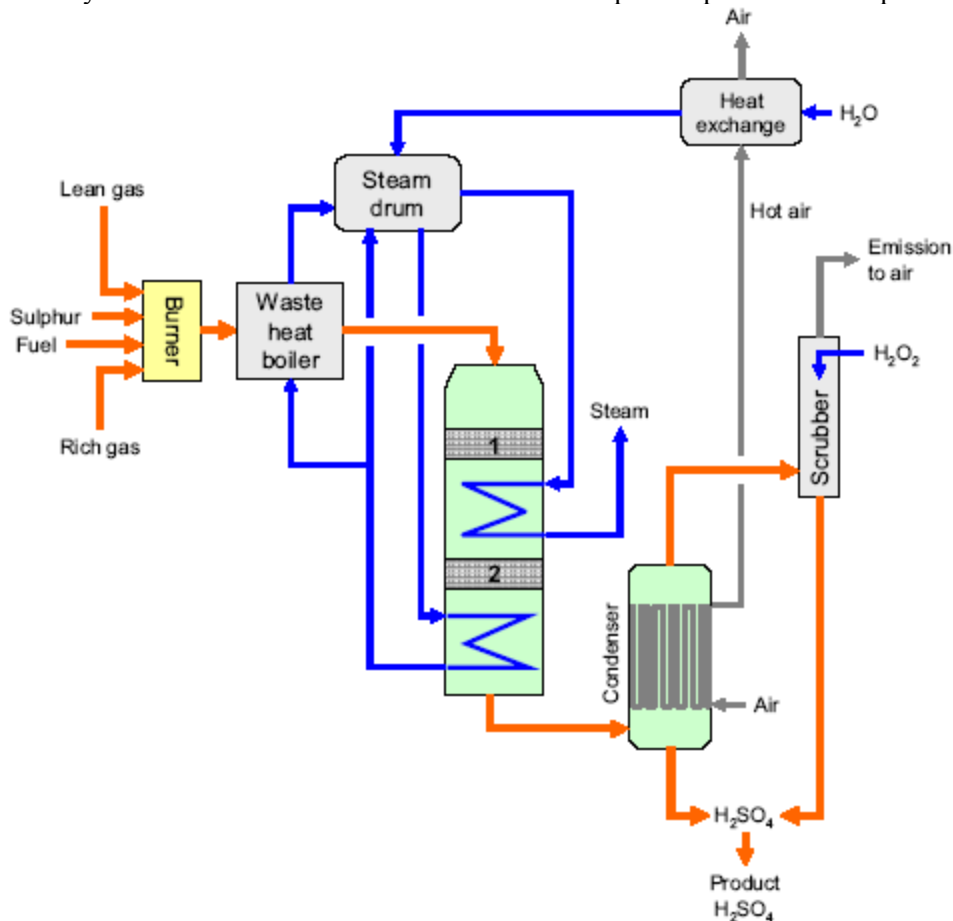


Figure 4,14 : Exemple d'un processus de catalyse humide  
Lenzing AG après expansion  
[63, Laursen, 2005]



## Avantages environnementaux réalisés

Le Tableau 4.15 présente des exemples pour l'application de processus de catalyses.

- ←• permet la conversion des gaz de SO<sub>2</sub> humides
- ←• émissions depuis le processus Concat : <200 ppm de SO<sub>2</sub> et <70 mg/Nm<sup>3</sup> de SO<sub>3</sub>
- ←• Processus Topsøe WSA : taux de conversion de 99.3 %.

Usine	Source de SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> d'admission	Taux de conversion	Niveau d'émissions
		%v/v	%	mg/m <sup>3</sup>
Lenzing AG après expansion	gaz pauvre et riche depuis la production de viscose + soufre élémentaire	5.9	98,899,9 <sub>x</sub>	170 <sub>x</sub>
PT South Pacific Viscose, Indonésie				
Irving Oil Ltd., Canada	gaz de fin depuis une usine Claus	1	98.1	341
Molymex SA, Mexique	grillage de molybdène	3.0 – 4.1	98.7 – 99.0	1100 – 1170
Sokolovska Uhelna, République Tchèque	régénération Rectisol	1.58	97.9	944
<sub>x y</sub> compris l'épurateur de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				

**Tableau 4.15 : Exemples pour l'application de processus de catalyse humide [63, Laursen, 2005, 64, Kristiansen and Jensen, 2004]**  
**Effets cross média**

Potentiel de formation et d'émission de buée de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

### Applicabilité

Applicable aux gaz humides de SO<sub>2</sub> Le potentiel pour la formation de buée de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pourrait nécessiter le traitement du gaz de fin par exemple avec l'ESP, WESP ou l'épuration [57, Austrian UBA, 2001].

### Données économiques

Pas de donnée spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Pas de donnée spécifique fournie.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 63, Laursen, 2005, 64, Kristiansen and Jensen, 2004], Glanzstoff Austria, Arzberg power station, KMG Krefeld, Bayer Krefeld, voir aussi le Tableau 4.15.

## **4.4.9 Processus combiné de catalyse humide/sèche**

### **Description**

Les processus de contact humide/secs combinés sont des processus à double contact/double absorption, utilisés en particulier pour les gaz de processus contenant du  $\text{H}_2\text{S}$ . Si la teneur en  $\text{H}_2\text{S}$  est faible, les gaz de  $\text{H}_2\text{S}$  sont brûlés avec le soufre élémentaire. Après réduction de la température à environ  $400^\circ\text{C}$ , les gaz de combustion humides sont directement alimentés dans la tour de contact. Le  $\text{SO}_3$  formé par la conversion catalytique réagit immédiatement avec l'humidité des gaz et forme de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique est absorbé dans un absorbeur intermédiaire installé après le deuxième ou troisième bain de catalyseur. Le  $\text{SO}_2$  restant est converti dans le(s) bain(s) de catalyseur suivant(s) selon le processus de contact sec.

Le processus combiné sec/humide utilise les mêmes matériaux de catalyseur comme dans l'usine à double contact conventionnel.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• permet la conversion des gaz de  $\text{SO}_2$  humides
- ←• taux de conversion du  $\text{SO}_2$  jusqu'à 99.8 %
- ←• émissions de  $\text{SO}_3$  de  $30 \text{ mg/Nm}^3$ .

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Applicable aux gaz de SO<sub>2</sub>, par ex. avec une faible teneur en H<sub>2</sub>S.

#### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Recyclage du soufre depuis les gaz perdus.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[57, Austrian UBA, 2001], Lenzing AG

### **4.4.10 Combinaison de la RCS et de la catalyse humide**

#### **Description**

Des exemples de tels processus sont le processus de SNOX<sup>TM</sup> et le processus de Desonox.

Après le retrait de matières particulaires avec le séparateur à tissu ou un dépoussiéreur électrostatique, les gaz brûlés sont chauffés dans un échangeur de chaleur. Dans le système de DeNO<sub>x</sub> catalytique, les oxydes d'azote dans les gaz brûlés sont réduits de manière sélective avec de l'ammoniaque pour produire de l'azote. Dans le convertisseur de SO<sub>2</sub> suivant, le SO<sub>2</sub> est oxydé de manière catalytique en SO<sub>3</sub>, qui est recyclé dans un condenseur comme de l'acide sulfurique concentré. L'air ambiant préchauffé dans le condenseur est utilisé comme air de combustion pour la chaudière. L'usine à catalyses combinée RCS/humide peut être complètement autonome et peut être exploitée depuis la pièce de contrôle principale de la centrale électrique sans nécessiter de main-d'œuvre supplémentaire. Il n'y a aucune rétention de liquides ou de solides et la réponse aux variations dans la charge de la chaudière est très rapide.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• permet la production directe de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à partir du SO<sub>2</sub> dans les gaz brûlés
- ←• recyclage de 95 % de la teneur en soufre des gaz brûlés

#### **Effets cross média**

Consommation de NH<sub>3</sub>

#### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Applicable aux gaz à faible teneur en  $\text{SO}_2$  avec des flux de volume élevés. Généralement appliqué aux gaz de fin à partir de la combustion des carburants contenant du soufre. Le processus est adaptable aux installations nouvelles ou aux installations mises à niveau.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Des émissions de  $\text{SO}_2$  moindre. On peut s'attendre à des avantages en coûts par la vente de coproduits de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[57, Austrian UBA, 2001, 66, Haldor Topsoe, 2000]

## **4.4.11 Purification du gaz brut**

### **Description**

Pour la production de métaux non ferreux, voir aussi [61, European Commission, 2003].

Les gaz bruts provenant du grillage de la pyrite, la production de métaux non ferreux et la décomposition thermique d'acides usages peuvent contenir des contaminants variés. Ceux-ci sont retirés avant la production de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  afin d'empêcher la contamination du produit de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou d'empêcher les effets négatifs sur les performances du catalyseur et sa durée de vie. Le Tableau 4.16 donne un aperçu des contaminants pertinents et leurs origines.

Poussière	Essentiellement du grillage de minerais, fusion et processus de raffinage
composés volatiles de As, Se, Cd et Hg	du grillage des minerais de métaux
Vapeurs d'oxydes de métaux volatiles et de chlorures	

substances gazeuses, telles que le HCl, HF, CO et COV	Décomposition des acides usagés, grillage de la pyrite ou dans les métaux non ferreux traitement dans des conditions réductrices
Dioxines/furannes x	

**Tableau 4.16 : Aperçu de contaminants dans les gaz bruts [57, Austrian UBA, 2001], <sup>1</sup>[58, TAK-S, 2003]**

Les techniques suivantes sont appliquées pour retirer les contaminants des gaz bruts :

- ←• retrait des particules sèches grossières et fines (cyclones, ESP du gaz chaud)
- ←• épuration humide (venturi)
- ←• refroidissement/séchage
- ←• adsorption F réactive (optionnelle)
- ←• WESP

Les gaz bruts sont refroidis à des températures d'environ 320 – 400 °C et environ 85 – 90 % de la poussière est retirée avec un cyclone. La poussière est davantage retirée avec un ESP à des niveaux de 20 – 200 mg/Nm<sup>3</sup> environ. Selon le cas, la poussière est recyclée ou éliminée. L'épuration humide est effectuée avec 50 % du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme moyen d'épuration afin de retirer le HCl et HF, et en même temps, pour condenser les composés volatiles de Se et As. Le décantât est retiré du liquide d'épuration et éliminé et le liquide d'épuration est continuellement remplacé. Le liquide d'épuration usage est séparé (retrait du SO<sub>2</sub>), neutralisé et évacué, ou bien recyclé.

Après refroidissement/séchage, les charges de fluorure potentielles sont retirées des gaz par adsorption réactive dans des bains de silice.

Enfin, le WESP à deux étapes est appliqué pour réduire les niveaux de poussière à <1 mg/Nm<sup>3</sup>.

Le CO est oxydé en CO<sub>2</sub> dans le processus de contact.. La quantité restante de contaminants est absorbée dans le produit de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou relâché avec le gaz de fin du conduit.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• minimisation des effets négatifs sur les performances du catalyseur et sa durée de vie
- ←• niveaux d'émission moindres

#### **Effets cross média**

Produits chimiques auxiliaires et consommation d'énergie

#### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable aux gaz bruts provenant des processus métallurgiques et de la décomposition des

acides usagés.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Besoins de pureté du processus de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

## **4.4.12 Prévention de la perte d'activité du catalyseur**

### **Description**

Les catalyseurs souffrent de détérioration lors de leur exploitation. Ils sont exposés au vieillissement à hautes températures (perte de composés actifs) et bouchonnage par la crasse. Certains catalyseurs sont occasionnellement « attaquer » par le soufre, le fuel, l'eau ou l'acide sulfurique. Dans de nombreuses usines de métallurgie, le catalyseur est exposé à « l'intoxication » du transporteur de silice par les fluorures ou la volatilisation du vanadium à travers l'attaque du chlore.

Un tri préliminaire régulier et un remplacement sont nécessaires, *en particulier au niveau du premier bain*, où les catalyseurs agissent avec un effet « d'attrapeur de duvet » pour ségréguer la poussière résiduelle du gaz. Un nettoyage correct du gaz avec des dépoussiéreurs électrostatiques de buée conçus de manière appropriée minimisera cet effet dans les usines métallurgiques, alors que les usines de brûlage du soufre peuvent étendre les périodes de tri préliminaires de manière importante en assurant une filtration parfaite de l'air (par ex. deux étapes) et une bonne filtration du soufre, par ex. en utilisant des filtres supplémentaires.

### **Avantages environnementaux réalisés**

Une perte d'activité du catalyseur a un effet adverse sur la conversion du  $\text{SO}_2$  et sur les émissions  $\text{SO}_2$ .

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

Le moteur pour le remplacement/tri du catalyseur est généralement la chute de pression accrue ou le besoin d'une inspection de la chaudière. Étant donné qu'un remplacement/inspection nécessite un arrêt de l'usine, les coûts sont bien plus importants, dans le cas d'usines métallurgiques, parce que le processus métallurgique doit aussi s'arrêter [75, MECS, 2006].

Le remplacement du catalyseur d'après [17, 2nd TWG meeting, 2004] :

Premier bain : après 2 – 3 ans

autres bains : après 10 ans

L'inspection du catalyseur (premier bain) est effectuée après 1 – 3 ans, occasionnellement après 4 ans, d'après [68, Outukumpu, 2006].

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Mesure intégrée pour minimiser les émissions de SO<sub>2</sub>

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 67, Daum, 2000]

## **4.4.13 Maintien de l'efficacité d'échangeurs de chaleur**

### **Description**

L'efficacité des échangeurs de chaleur est affectée après des années de fonctionnement par l'encrassement et la corrosion. La maintenance d'échangeurs internes et externes assure que la chaleur est retirée efficacement du convertisseur et, par conséquent, permet l'activité optimum du catalyseur. Lorsque les échangeurs de chaleurs ne peuvent pas être nettoyés, le remplacement doit être considéré.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- contribue à l'activité optimum du catalyseur

#### **Effets cross média**

Improbable.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable.

#### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Mesure intégrée pour minimiser les émissions de SO<sub>2</sub>

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[17, 2nd TWG meeting, 2004]

### **4.4.14 Surveillance des niveaux de SO<sub>2</sub>**

#### **Description**

La détermination du taux de conversion de SO<sub>2</sub> requiert la surveillance des niveaux de SO<sub>2</sub> à l'admission du convertisseur et après l'étape finale d'absorption (ceci est égal au niveau d'émission de SO<sub>2</sub> si aucun traitement de gaz de fin n'est appliqué). Si le traitement du gaz de fin est appliqué (épuration), le niveau d'émission du SO<sub>2</sub> après traitement du gaz de fin est aussi surveillé. Ceci est réalisé aux fréquences suivantes :

- ←• détermination des taux de conversion : journalier
- ←• surveillance des niveaux de SO<sub>2</sub> : continuellement

#### **Avantages environnementaux réalisés**

Le taux de conversion et les niveaux d'émissions sont des indicateurs essentiels de performance.



### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Surveillance des indicateurs de performance

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[17, 2nd TWG meeting, 2004]

## **4.4.15 Recyclage et exportation de l'énergie**

### **Description**

Le Tableau 4.18 présente les considérations énergétiques pour les usines à double contact avec différentes dispositions d'usine comparé à une usine à simple contact.. Le Tableau 4.17, le Tableau 4.19 et le Tableau 4.20 présentent des exemples d'équilibres de processus à double contact. Veuillez noter que les exemples donnés en Tableau 4.17 e » t 4.19 comprennent le rejet d'énergie de la production du gaz d'admission (brûlage du soufre), les autres exemples sont basés sur le gaz d'admission refroidi.

L'apport des matériaux de départ fournit l'énergie pour la production de l'acide sulfurique. Une caractéristique essentielle du processus à double contact est l'opération autothermique de l'usine, qui est possible dans les usines modernes avec une concentration minimum de SO<sub>2</sub> d'admission de 4 – 4.5 % v/v. Jusqu'à 67 % de la chaleur perdue de processus, qui est rejetée d'une usine à double contact sur la base du brûlage du soufre, est recyclée sous forme de vapeur à haute pression à partir des gaz de brûlage et à partir de la chaleur de réaction du processus de contact. Le rejet de chaleur perdue à partir du refroidissement de l'acide représente environ 30 – 40 % du total de la chaleur de processus perdue. Une efficacité thermique de 85 – 90 % peut être réalisée par l'utilisation de la chaleur perdue rejetée à partie du refroidissement de

l'acide pour les processus de séchage puis pour la production de vapeur à basse pression avec un système de recyclage de chaleur spécial.

Pour une usine à simple contact moderne, le besoin minimum pour l'opération autothermique est une concentration en SO<sub>2</sub> d'admission >2 % v/v [59, Outukumpu, 2005].

si les processus de nettoyage des gaz sont nécessaires (par ex. les gaz d'arrêts métallurgiques), les gaz froids sont réchauffés à la température de réaction du catalyseur en utilisant la chaleur perdue de la tour de contact.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• une usine moderne à double contact (brûlage du soufre) peut exporter environ 6 GJ/ tonne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- ←• grillage du ZnS: production de 0.6 – 1 tonne de vapeur HP (40 bar/400 °C) par tonne de matériau brut.

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

- ←• apport d'énergie électrique : 35 – 50 kWh/tonne de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- ←• grillage de la pyrite avec l'air rejeté 13 GJ/tonne de pyrite.

### **Applicabilité**

Généralement applicable. La quantité d'énergie recyclable et les options d'exportations dépendent de la situation individuelle (essentiellement la source du SO<sub>2</sub> et le processus) Si aucun consommateur d'énergie n'est disponible, l'énergie recyclée peut être partiellement convertie en énergie électrique.

Pour la chaleur recyclée depuis le refroidissement de l'acide, il y a trois applications essentielles [59, Outukumpu, 2005] :

- ←• livrer de l'eau chaude pour les systèmes de fourniture de chaleur urbaine/domestique
- ←• concentration d'acide phosphorique
- ←• livrer de l'eau chaude pour l'utilisation industrielle, telle que le nettoyage des filtres, distillation de l'eau de mer.

### **Données économiques**

Des avantages de coûts peuvent être supposés.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Tessengerlo, Ham

**Tableau 4.17 : équilibre énergétique pour un processus de double contact sur le brûlage du soufre [57, Austrian UBA, 2001**

	entrée/sortie d'énergie			
nombre de bains de catalyseur et niveau d'admission de SO <sub>2</sub>	2+2 / 11 %	2+2 / 11 % + option de vapeur LP	3+2 / 11 %	2+2
Étape de processus	GJ/tonne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
chauffage du gaz d'admission	+ 0.992	+ 0.992	+ 0.992	+ 2
Refroidissement du bain 1	-0.471	-0.471	-0.471	-0.
Refroidissement du bain 2	-1.018	-1.018	-0.278	-1.
Absorption intermédiaire	-1.190	-0.673	-1.380	-1.
Réchauffage après absorption intermédiaire	+ 0.847	+ 0.610	+ 0.815	+ 1
Refroidissement du bain 3	-0.195	-0.195	-0.888	-0.
Refroidissement du bain 4	-0.629	-0.629	-0.066	-1.
Refroidissement du 5 <sup>ème</sup> bain	pas de 5 <sup>ème</sup> bain	pas de 5 <sup>ème</sup> bain	-0.589	pas de 5
Absorption finale	-0.635	-0.901	-0.452	-0.
Refroidissement du produit de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 25 °C	-0.096	-0.096	-0.096	-0.
Exportation potentielle de la vapeur HP et LP	-0.475	-1.384	-0.486	Importati
Perte par refroidissement avec de l'eau ou de l'air	-1.921	-0.997	-1.928	-2.
(+) apport d'énergie par échange de chaleur	(-) chaleur recyclée pour la production de vapeur HP		(-) chaleur recyclée pour la production de vapeur HP	

**Tableau 4.18 : Considérations de l'énergie des usines à double contact avec un dispositif d'usine différent comparé à une usine à simple contact [58, TAK-S, 2003]**

apport en énergie		Recyclage et pertes			
		élément	propriété	recyclable	GJ/tonne 100 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Soufre 98 – 98.7 %	brûlage du soufre et chaudière de récupération de chaleur 34 – 37 % Catalyst bed and process gas cooling 24 %		sous forme de vapeur HP 30 bar 57 – 62 %	
	refroidissement de l'acide (absorbeur intermédiaire) 21 – 24 %	<120 °C		
	refroidissement de l'acide (absorbeur final) 7–9%	<85 °C		
	gaz perdu (perte) 3%	75 °C	-	
énergie électrique (compression) 1.3 – 2 %	produit d'acide (perte) 1,6 %	75 °C	- -	
	autres pertes 2–3%			
Base : brûlage du soufre, 500 tonnes/jour de SO <sub>3</sub> , 10,5 % v/v de SO <sub>2</sub> d'admission				

**Tableau 4.19 équilibre énergétique pour un processus de double contact basé le brûlage du soufre [58, TAK-S, 2003]**

apport en énergie	Recyclage et pertes			
	élément	propriété	recyclable	GJ/tonne 100 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Gaz du grillage 94%		refroidissement de l'acide (absorbeur intermédiaire, absorbeur final, séchoir de gaz) 92 %	120 – 180 °C	Pour les processus de séchage, sous forme de vapeur LP 92%	env. 2,4 x
		gaz perdu (perte) 5%			
énergie électrique (compression) 6% —		produit d'acide (perte) 1%			
		Autre (perte) 2%			

Basis: gaz de fin métallurgique avec réchauffage après purification, 1000 tonnes/jour 100 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 8.5 % v/v de SO<sub>2</sub> d'admission  
x calculé basé sur 100 GJ/h et 1000 tonnes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par jour

**Tableau 4.20 : Équilibre énergétique pour un processus de double contact basé sur le brûlage du soufre [57, Austrian UBA, 2001]**

#### 4.4.16 Minimisation et abattement des émissions de SO<sub>3</sub>

##### Description

Émissions de buée de SO<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ayant pour origine l'absorption incomplète (processus de contact sec) et en particulier la condensation incomplète (processus de catalyse humide) est minimisés par la surveillance régulière et le contrôle régulier des paramètres de processus, tels que :

- ←• opération constante de la production de gaz de SO<sub>2</sub>, minimisation de la variation du niveau de SO<sub>2</sub>
- ←• utilisation du soufre avec une teneur faible d'impureté (dans le cas du brûlage du soufre)
- ←• séchage adéquat du gaz d'admission et air de combustion dans les processus de contact sec
- ←• utilisation de zone plus grande de condensation (processus de catalyse humide)
- ←• optimisation de la distribution de l'acide
- ←• haute efficacité du filtre à bougie et contrôle
- ←• quantités circulées
- ←• concentration et température de l'acide absorbeur
- ←• surveillance de la buée de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Le Tableau 4.21 présente les options pour davantage de réduction des émissions de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	niveaux d'émission réalisables			
	mg/Nm <sup>3</sup> sous forme de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kg SO <sub>3</sub> /tonne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	coûts d'investissement	Remarques
filtres à bougie de haute performance	<50	<0.14	1500000	
Épuration humide				
filtre à tamis de fil	<100	<0.07	500000	
ESP	<20	<0.03	3000000	
WESP	Pas détectable			spécialement pour les processus de catalyse humide, recyclage de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

**Tableau 4.21 : Aperçu des techniques de recyclage/abattement du SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

#### Avantages environnementaux réalisés

- émissions plus faibles de buées de SO<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### Effets cross média

Consommation de produits chimiques et d'énergie avec l'épuration humide

#### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

#### Applicabilité

Généralement applicable.

#### Données économiques

voir Tableau 4,21

#### Force motrice pour l'exécution

Niveaux d'émission moindres de SO<sub>3</sub>

## Références à des ouvrages et usines exemples

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

### 4.4.17 Minimisation des émissions de NO<sub>x</sub>

#### Description

La formation de NO<sub>x</sub> doit être considérée dans les cas suivants :

- ←• brûlage du soufre ou des gaz contenant du soufre à des températures plus hautes
- ←• décomposition des acides usagés
- ←• grillage des minerais de sulfure et pyrite

Les niveaux de NO<sub>x</sub> peuvent être minimisés par l'application de brûleurs à faible NO<sub>x</sub>.

#### Avantages environnementaux réalisés

- pour le brûlage du soufre, des niveaux de NO<sub>x</sub> de 20 mg/Nm<sup>3</sup> peuvent être réalisés

#### Effets cross média

Improbable.

#### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

#### Applicabilité

Généralement applicable.

#### Données économiques

Pas de donnée spécifique fournie.

#### Force motrice pour l'exécution

Émissions plus faibles de NO<sub>x</sub> et qualité de produit.

## Références à des ouvrages et usines exemples



[57, Austrian UBA, 2001]

#### **4.4.18 Traitement des eaux usées**

##### **Description**

Les flux d'eau usée sont essentiellement générés par l'épuration humide, en particulier du nettoyage des gaz de fin métallurgiques, du nettoyage des gaz de grillage de la pyrite et du nettoyage des gaz de la régénération de l'acide usagé.

Les eaux usées sont traitées par sédimentation, filtration/décantation pour retirer les solides. Les eaux usées peuvent nécessiter la neutralisation avant évacuation.

##### **Avantages environnementaux réalisés**

- niveaux d'émission plus faible des eaux usées

##### **Effets cross média**

Improbable.

##### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

##### **Applicabilité**

Généralement applicable.

##### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Niveaux d'émission plus faible des eaux usées

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

## **4.4.19 Épuration du gaz de fin avec du NH<sub>3</sub>**

### **Description**

Le SO<sub>2</sub> est épuré avec une solution aqueuse de NH<sub>3</sub> et converti en (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• les niveaux d'émission de SO<sub>2</sub> réduits de >88 %
- ←• niveau d'émission réalisable de 150 mg/Nm<sup>3</sup>
- ←• effets avantageux sur les émissions de buée de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supposés

### **Effets cross média**

- ←• consommation de produits chimiques et d'énergie
- ←• génération de NH<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> comme sous produit.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable, où le sous produit peut être réutilisé sur site.

### **Données économiques**

Le coût d'investissement est estimé à EUR 6 000 000 [58, TAK-S, 2003].

### **Force motrice pour l'exécution**

Réduction d'émissions.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], DSM, Geleen

### 4.4.20 Épuration du gaz de fin avec du ZnO

#### Description

Le SO<sub>2</sub> est épuré avec une solution aqueuse de ZnO et converti en ZnSO<sub>4</sub>.

#### Avantages environnementaux réalisés

- ←• niveaux d'émission réalisables de 600 mg/Nm<sup>3</sup>
- ←• effets avantageux sur les émissions de buée de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supposés

#### Effets cross média

- ←• consommation de produits chimiques et d'énergie
- ←• génération de ZnSO<sub>4</sub> comme sous produit.

#### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

#### Applicabilité

Généralement applicable, où le sous produit peut être réutilisé sur site ou vendu.

#### Données économiques

Investissement de EUR 2 000 000 pour 50 000 m<sup>3</sup>/heure en 2002.

#### Forces motrices pour l'exécution

Réduction d'émissions.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[75, MECS, 2006], UMICORE, Balen

### 4.4.21 Traitement du gaz de fin : processus sulfacide

## **Description**

Dans le processus sulfacide, le gaz de fin est humidifié avec de la vapeur et passé à travers un réacteur rempli de carbone activé.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont absorbés en  $\text{SO}_2$  oxydé par le  $\text{O}_2$  en  $\text{SO}_3$ . La régénération du carbone activé avec de l'eau produit un  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 20 – 25 %, qui peut être recyclé vers l'usine d'acide sulfurique.

## **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• les émissions de  $\text{SO}_2$  sont réduites de >90 %
- ←• effets avantageux sur les émissions de buée de  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  supposés

## **Effets cross média**

Carbone activé et consommation d'énergie

## **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

## **Applicabilité**

Généralement applicable.

## **Données économiques**

Les coûts d'investissement sont estimés à EUR 5 500 000.

## **Force motrice pour l'exécution**

Réduction d'émissions.

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Kerr McGee, Krefeld (comme traitement des gaz de fin pour une centrale électrique)

## **4.4.22 Épuration du gaz de fin avec du $\text{H}_2\text{O}_2$**

### **Description**

Le  $\text{SO}_2$  peut aussi être converti en  $\text{SO}_3$  par oxydation avec du  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou du  $\text{H}_2\text{SO}_5$ . Le taux de conversion est

supérieur à 99%. Cependant, utiliser un processus  $H_2O_2$  au lieu des processus conventionnels de simple ou double contact n'est pas économiquement viable à cause des coûts des matières premières. Malgré tout, du  $H_2O_2$  ou du  $H_2SO_5$  électrotechniquement généré sont appliqués comme moyen d'épuration afin de recycler du  $SO_2$  des gaz de fin. L'épuration produit du  $H_2SO_4$  qui peut être recyclé vers l'étape d'absorption de l'usine de  $H_2SO_4$ . Par conséquent, ce traitement du gaz de fin ne crée pas de flux de déchet supplémentaire ou de sous produits.

### Avantages environnementaux réalisés

- ←• Les efficacités de retrait du  $SO_2$  de 98 % [57, Austrian UBA, 2001]
- ←• niveaux d'émission réalisables :  $60 \text{ mg/Nm}^3$  [59, Outukumpu, 2005].

Le Tableau 4.22 présente quelques exemples d'usines, le type de conversion appliqués, et, si disponible, les niveaux de  $SO_2$  réalisés.

Exemple d'usine	type de conversion	niveau de $SO_2$ en $\text{mg/Nm}^3$		
		gaz de fin	émission	efficacité
Degussa, Wesseling	double contact	1100	8	99 %
Lenzing AG	processus de catalyse humide	2000	170	91.5 %
Kemira Kemi, Helsingborg	double contact avec 5 <sup>ème</sup> bain de catalyseur	250	30	88 %
Newmont Gold, US	double contact			
CPM, Brésil	double contact			

**Tableau 4.22 : Niveaux de  $SO_2$  réalisés par épuration avec du  $H_2O_2$**

### Effets cross média

Consommation de produits chimiques et d'énergie

### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

### Applicabilité

Généralement applicable.

### Données économiques

[58, TAK-S, 2003] estime les coûts supplémentaires annuels pour l'application d'épurateur à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> après l'absorbeur final d'une usine à simple contact (base : 1000 tonnes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/jour, retrait de 10 tonnes de SO<sub>2</sub> par jour) :

coût total : EUR 1 965 000

Ceci comprend les coûts pour le personnel, la dépréciation, la maintenance, l'énergie électrique et les matières premières.

### Force motrice pour l'exécution

Niveaux d'émission moindres de SO<sub>3</sub>

### Références à des ouvrages et usines exemples

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 62, EFMA, 2000, 63, Laursen, 2005], Röhm GmbH Wesseling, Kemira Kemi Helsingborg (combine avec le 5ème bain), Lenzing AG, Newmont Gold (USA), CPM (Brésil)

## 4.4.23 Retrait du Hg depuis les gaz de processus

### Description

Les acides produits lors des processus de fusion ou depuis les usines de recyclages peuvent contenir du mercure. La plupart du mercure passé dans l'usine d'acide sulfurique avec le gaz de processus qui contient du SO<sub>2</sub> et, s'il n'est pas lavé par le lavage et l'usine de nettoyage et de refroidissement, il terminera dans le produit d'acide sulfurique. En plus de retrait du mercure de l'acide produit (voir me Tableau 4.6), le mercure peut être retiré des gaz de processus. Le Tableau 4,23 présente un aperçu.

Méthode	conditions spéciales	concentration de Hg après traitement
méthode Boliden-Norzink	épuration du gaz avec une solution contenant du Hg <sub>2</sub> <sup>+</sup> avec formation de Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
(Kalomel)	<0.5 ppm, selon les températures pouvant être atteintes dans l'usine de lavage et de refroidissement	
méthode Outokumpu	Épuration du gaz avec de l'acide sulfurique (env. 90%) chaud (env. 190°C), avec formation de Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<0.5 ppm
méthode DOWA	Absorption sur des galets lavés avec du PbS, avec formation de HgS	<0,1 ppm
méthode du thiocyanate de sodium	Lavage avec une solution de cyanure, avec formation de HgS	Inconnu

filtre à carbone activé	Adsorption de HgO	Inconnu
Filtre de sélénium	Formation de HgSe sur un matériau inerte dopé au sélénium/zéolithes	<0.1 ppm, essentiellement pour la production de SO <sub>2</sub>

**Tableau 4.23 : Aperçu du retrait du Hg des gaz de processus**

### **Avantages environnementaux réalisés**

- moins de dispersion de Hg avec le produit d'acide.

### **Effets cross média**

Consommation de produits chimiques et d'énergie

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

pureté du produit

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[58, TAK-S, 2003]

## 4.5 MTD pour l'acide sulfurique

MTD consiste à appliquer les MTD communes présentées en Section 1.5.

MTD pour le stockage consiste à appliquer les MTD présentées dans [5, European Commission, 2005].

MTD consiste à utiliser de l'énergie renouvelable : vapeur cogénérée, électricité, eau chaude (voir la Section 4.4.15).

MTD consiste à appliquer une combinaison des techniques suivantes et de réaliser les niveaux de conversion et d'émission d'énergie donnés dans le Tableau 4.24 :

- ←• double contact/double absorption (voir Section 4.4.2)
- ←• simple contact/simple absorption (voir Section 4.4.1)
- ←• ajout d'un 5ème bain de catalyseur (voir Section 4.4.3)
- ←• utilisation d'un catalyseur active au césium dans le bain 4 ou 5 (voir Section 4.4.4)
- ←• passage de la simple à la double absorption (voir Section 4.4.5)
- ←• processus humide ou combiné humide/sec (voir Sections 4.4.8 et 4.4.9)
- ←• inspection régulière et remplacement du catalyseur, surtout du catalyseur de bain 1 (voir Section 4.4.12)
- ←• remplacement des convertisseurs à voûte de briques par des convertisseurs en acier inoxydables (voir Section 4.4.6)
- ←• nettoyage amélioré du gaz brut (usines métallurgiques) (voir Section 4.4.12)
- ←• filtration de l'air améliorée, par ex. par une filtration à deux étapes (brûlage du soufre) (voir Section 4.4.12)
- ←• filtration du soufre améliorée, par ex. par l'application de filtres de finition (brûlage du soufre) (voir Section 4.4.12)
- ←• maintenir l'efficacité des échangeurs de chaleur (voir la Section 4.4.13)
- ←• épuration des gaz de fin, à condition que les sous produits peuvent être recyclés sur site (voir Section, 4.4.19, 4.4.20, 4.4.21 et 4.4.22).

Type de processus de conversion		Moyennes quotidiennes	
		Taux de conversion x	SO <sub>2</sub> en mg/Nm <sub>3xx</sub>



brûlage de soufre, double contact/double absorption	Installations existantes	99.8 – 99.92 %	30 – 680
	installations nouvelles	99.9 – 99.92 %	30 – 340
Autres usines à double contact/double absorption		99.7 – 99.92 %	200 – 680
simple contact/simple absorption			100 – 450
Autre			15 – 170
x Ces taux de conversion reposent sur la conversion y compris la tour d'absorption ; ils ne comprennent pas l'effet d'épuration des gaz de fin xx Ces niveaux peuvent inclure l'effet d'épuration des gaz de fin			

**Tableau 4.24 : Taux de conversion et niveaux d'émission de SO<sub>2</sub> associés aux MTD**

MTD consiste à surveiller continuellement les niveaux de SO<sub>2</sub> nécessaires pour déterminer le taux de conversion du SO<sub>2</sub> et le niveau d'émission du SO<sub>2</sub>.

MTD consiste à minimiser et réduire l'émission de buée de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par l'application d'une combinaison des techniques suivantes et de réaliser les niveaux d'émission donnés dans le Tableau 4.25 (voir Section 4.4.16) :

- ←• utilisation du soufre avec une teneur faible d'impureté (dans le cas du brûlage du soufre)
- ←• séchage adéquat du gaz d'admission et air de combustion (seulement pour les processus de contact sec)
- ←• utilisation de zone plus grande de condensation (seulement pour le processus de catalyse humide)
- ←• distribution adéquate de l'acide et taux de circulation approprié
- ←• application de filtres à bougie de haute performance après absorption
- ←• contrôle de la concentration et de la température de l'acide absorbeur
- ←• application des techniques de recyclage/abattement dans les processus humides, tels que l'ESP, WESP, l'épuration humide.

	<b>Niveau d'émission de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
Tous les processus	10 – 35 mg/Nm <sub>3</sub>
Moyennes annuelles	

**Tableau 4.25 : niveaux d'émission du SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> associé aux MTD**

MTD consiste à minimiser ou diminuer les émissions de NO<sub>x</sub> (voir Section 4.4.17).

MTD consiste à recycler les gaz d'échappement depuis la séparation du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> produit au processus de contact (voir le Tableau 4.6).

## 5 ACIDE PHOSPHORIQUE

### 5.1. Information Générale

[29, RIZA, 2000], pour des phosphates de qualité alimentaire, voir [155, European Commission, 2006].

L'acide phosphorique, le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , est un composé cristallin incolore, qui est vraiment soluble dans l'eau. Le produit principal est l'acide phosphorique avec une concentration de 52 – 54 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Après l'acide sulfurique, l'acide phosphorique est l'acide minéral le plus important en termes de volume et de valeur.

La plus grande consommation d'acide phosphorique se situe dans la fabrication de sels de phosphate contrairement à l'utilisation directe sous forme d'acide. Les marchés sont différenciés selon la pureté de l'acide. L'application principale est la production d'engrais (environ 80 %) et les compléments alimentaires animal (8 %). De l'acide phosphorique plus pur est utilisé pour la production de phosphates industriels, en particulier les sels de sodium, potassium, calcium et d'ammoniaque, et dans le traitement de surfaces métalliques. La qualité de niveau alimentaire est utilisée pour l'acidulation des boissons et les sels de phosphate de qualité alimentaire.

La capacité de production d'acide phosphorique mondiale était de 41 600 ktonnes en 2004 [154, TWG sur LVIC-AAF, 2006]. En Europe occidentale, la consommation d'engrais a fortement décliné dans la fin des années quatre-vingts et le début des années quatre-vingt-dix. Pour des raisons économiques, des usines ont été construites où l'accès aux matières première est peu cher (soit dans les mines de phosphate, soit à la source de soufre ou d'acide sulfurique). En Europe, un grand nombre d'usines à production d'acide phosphorique relativement faible ont fermé, et par conséquent la structure s'est fortement déplacée vers un petit nombre de grandes usines. Entre 1980 et 1992, le nombre d'usines en Europe occidentale a réduit de 60 à environ 20 alors que la taille de l'usine moyenne a augmenté de 80 000 tonnes/an à 180 000 tonnes  $\text{P}_2\text{O}_5$ /an. Un aperçu des usines européennes de production d'acide phosphorique est présent dans le Tableau 5.1.

Emplacement	Entreprise	type de processus	élimination du gypse	Capacité en ktonnes $\text{P}_2\text{O}_5$
-------------	------------	-------------------	----------------------	--

Belgique	Nilefos	DH	Stockage, fraction vendue	130
	Prayon SA	DHH	Stockage 20%, vendu 80 %	180
République Tchèque	Fosfa	Thermique		50
Finlande	Kemira GrowHow	DH	Stockage	300
France	Grand Quevilly ( <b>fermée</b> )	DH	Stockage	200
Grèce	PFI Ltd., Kavala	DH	Stockage	70
	PFI Ltd., Thessaloniki	DH	Stockage	110
Lituanie	AB Lifosa	HH	Stockage	350
Pays Bas	Hygro Agri Rotterdam ( <b>fermée</b> )	HDH-2	Mer	160
	Kemira Agro Pernis ( <b>fermée</b> )	HDH-1	Mer	225
	Thermphos	Thermique		155
Pologne	Police S.A., Police	DH	Stockage	400
	Fosfory N.F., Gdansk	DH	Stockage	110
	Alwernia S.A.	Thermique		40
	Wizow S.A.	HH	Stockage	50
Espagne	Fertiberia S.A.	DH	Stockage	420
	FMC Foret S.A.	DH	Stockage	130

**Tableau 5.1 : Aperçu des usines d'acide phosphorique européennes [154, TWG on LVIC-AAF]**

## 5.2 Processus et techniques appliquées

### 5.2.1 Aperçu

Deux processus différents utilisant différentes matières premières peuvent être utilisés dans la fabrication d'acide phosphorique.

1. le processus **thermique** utilise du phosphore élémentaire comme matières premières. Ici, le phosphore élémentaire est produit à partir de roches phosphatées, le coke et la silice dans un fourneau à résistance électrique (voir la Section 5.4.15)
2. les processus **humides**, utilisant des minéraux de phosphate, qui sont décomposés avec un acide.

La part de la quantité d'acide phosphorique humide à environ 95 % de l'acide phosphorique total dans l'UE. Une partie de l'acide de processus humide est purifiée pour la fabrication de sels de phosphate de qualité technique et alimentaire, généralement en employant un processus d'extraction de solvants. Dans l'UE, la production d'acide phosphorique utilisant la procédure de purification de l'extraction de solvants est préférée à la procédure thermique à cause des coûts énergétiques.

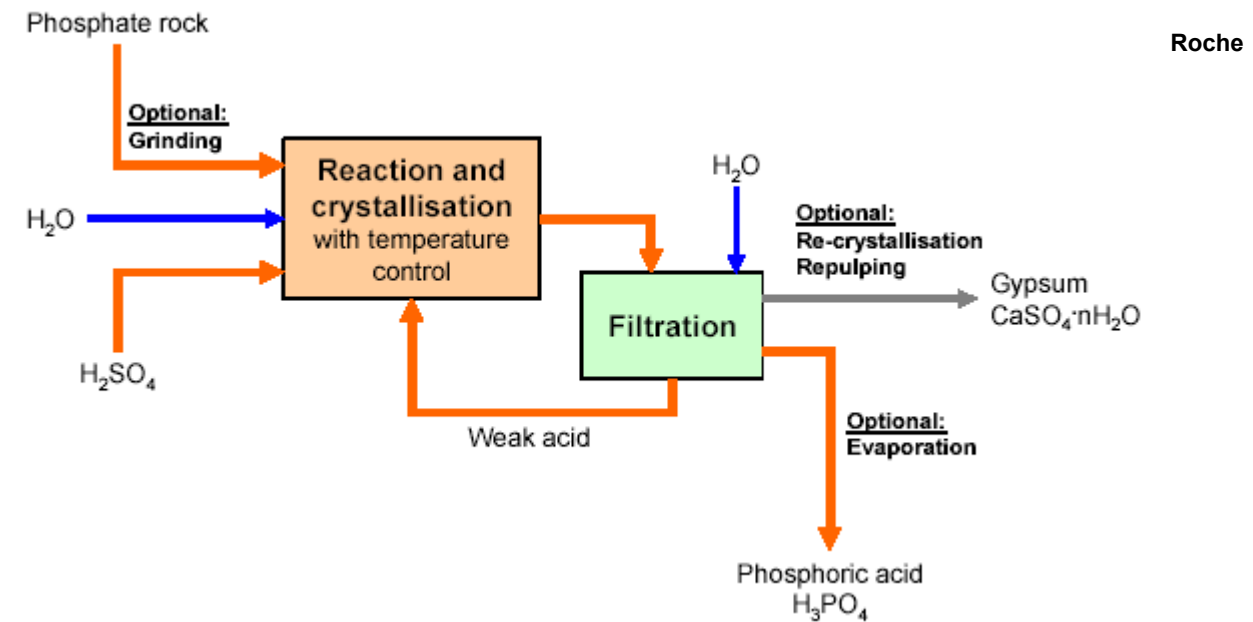
### 5.2.2 Processus humide

Il y a trois sous groupes possibles de processus humides selon le type d'acide utilisé pour l'acidulation, c-à-d le  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  ou le  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La digestion humide de roches phosphatées avec du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est le processus qui l'emporte en terme de volume. Pour des détails sur les processus humides spécifiques



est recyclé. Ceci n'est possible que pour réaliser le taux de séparation requis si la filtration est soit assistée par la pression ou par le vide. En pratique, le vide est invariablement utilisé. À la fin de la séquence de lavage, le liquide restant est retiré du gâteau de filtre. Le gâteau est alors évacué et le tissu est efficacement lavé pour éviter le colmatage du filtre. Le vide est relâché lors de l'évacuation du gâteau. C'est aussi un avantage à ce niveau de souffler de l'air dans la direction inverse pour assister le délogement des solides.

Le produit de filtrage et de lavage est ensuite séparé. Ils doivent ensuite être davantage traités dans des conditions de vide pour désaérer le produit de sorte qu'il puisse être transporté à pression atmosphérique, comme un produit ou pour le recyclage vers le processus. La différence de pression est généralement maintenue par des pieds plongeants dans des réservoirs barométriques à un niveau inférieur aux séparateurs pour être approprié pour la charge hydrostatique pour maintenir un vide équilibré.



phosphatée  
optionnel : meulage  
Réaction et cristallisation avec contrôle de température  
optionnel : Recristallisation  
Désintégration  
Gypse  
Filtration  
acide humide  
optionnel : Évaporation  
Acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Figure 5,1 : Aperçu de la production de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (processus humide avec du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Cette figure est basée sur [29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000].

### 5.2.2.1 Matières premières

#### 5.2.2.1.1 Roche phosphatée

[31, EFMA, 2000]

Le Tableau 5.2 et le Tableau 5.3 donnent un aperçu des roches phosphatées d'origines différentes.

Les minerais de phosphate sont trouvés dans deux origines géologiques principales : igné ou sédimentaire. Les minéraux de phosphate des deux types de minerais font partie du groupe apatite, dans lequel les variantes les plus couramment rencontrées sont le fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$ , et le francolite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{F},\text{OH})_{2+x}$ . Fluorapatite prédomine dans les roches phosphatées ignées et le francolite prédomine dans les roches phosphatées sédimentaires.

Les dépôts de phosphate les plus facilement à extraire des mines sont ceux des grands bassins sédimentaires. Ces dépôts sédimentaires sont généralement associés à de la matière dérivée de créatures vivantes et donc contiennent des composés organiques. Ces phosphates sont interposés de strates sédimentaires d'autres matériaux interpénétrés de minéraux de gangue, ainsi des minerais de phosphate sédimentaire peuvent avoir des compositions différentes même au sein de la même source.

La plupart des minerais de phosphates doivent être concentrés ou devenir concentrés avant de pouvoir être utilisés ou vendus sur le marché international du phosphate. Différentes techniques peuvent être utilisées lors de l'étape de concentration, pour traiter le même minerai pour le retrait du gangue et des impuretés associées. Ceci génère davantage de variations dans le produit fini concentré de minerai. La technologie de l'acide phosphorique doit se fier à des matières premières de consistance variable et la technologie a besoin d'être constamment adaptée pour répondre aux variations des matières premières.

D'après l'IFA, l'apport en roche phosphatée dans l'UE en 2004 était fourni par le Maroc (47.5 %), Russie (24.3 %), Jordanie (8.1 %), Syrie (6.2 %), Tunisie (4.9 %), Israël (4.2 %), Algérie (3.8 %) et autres (1.0 %) [2, IFA, 2005].

#### 5.2.2.1.2 Acide sulfurique

[29, RIZA, 2000]

Les types de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  essentiellement utilisés comme matière première dans la production d'acide phosphorique sont produits à partir de l'acide sulfurique, acide mortel (à partir de la production de métal non ferreux) et l'acide usagé.

Les quantités d'impuretés introduites dans le processus par le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont généralement faible ou négligeable compare à la quantité introduite par la roche phosphatée. Uniquement dans le cas de mercure et peut-être de plomb, le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut contribuer de manière importante, surtout lorsque de l'acide mortel est le principal type de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilisé. Les teneurs types de mercure sont :

- ←• pour le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  issu du soufre élémentaire <0.01 ppm
- ←• acide mortel 0.1 – 1 ppm

SrO	Composition pds-%				0.1			2.9		
Cl					0.1					
SO3					1.6			0.1		
Carbone organique								0.1	0.2	0
Organiques					0.3					
K2O					0.1			0.5		0
Na2O					0.7			0.4		0
Mg O					0.3			0.1	2.1	0
Fe2O3					0.2			0.3	0.2	0
Al2O3					0.4			0.4	0.1	1
CO2					4.5			0.2		1
F					4			3.3	0.8	3
SiO2					1.9			1.1	2.0	
CaO					50.6			50.5	52.5	5
P2O5				33.4			38.9	37.0	30	
Qualité (nominale) % BPL					73			84		8
Réserves (2) Mtonnes			180		5700			200		5
Production Mtonnes/an			4.0		22.0			10.5		2
Mine/région			Nahal Zin	El-Hassa	Khouribga	Youssoufia	Bu- Cra	Kola (1)	Kovdor(1)	Ta

Origine	Chine	Israël	Jordanie	Maroc	Russie	Sén
---------	-------	--------	----------	-------	--------	-----

**Tableau 5.2 : Origine et composition typique de différentes roches phosphatées (la teneur en  $P_2O_5$  est en couleur) basée sur les analyses passées [9, Austrian UBA, 2002, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000] et les références du, [154, TWG on LVIC-AAF]**



			22	6	15			1.2	<0.4
<b>Cadmium<sup>(2)</sup></b>	<b>traces d'éléments ppm</b>				40			37	30
<b>Cu</b>					200 -400			20	5
<b>Zn</b>					35				2
<b>Ni</b>					10			2	3
<b>Pb</b>					0.1			<0.1	0.001
<b>Hg</b>					200			19	3
<b>Cr</b>					13			0.5	2
<b>As</b>					185			11	
<b>U<sub>3</sub> O<sub>8</sub></b>					900			6200	1400
<b>Métaux rares de la terre</b>									
<b>Mine/région</b>			Nahal Zin	El-Hassa	Khouribga	Youssofia	Bu - Cra	Kola (1)	Kovdor (1)(3)
<b>Origine</b>		<b>Chine</b>	<b>Israël</b>	<b>Jordanie</b>	<b>Maroc</b>			<b>Russie</b>	

**Tableau 5.3 : Trace d'éléments dans la roche phosphatée d'origine différente (le Cd est en couleur)**  
**Le Tableau est basé sur [31, EFMA, 2000]**

Pb-210	Radioactivité Bq/kg		1325				750	35	
Po-210			1325				750	35	
Ra-226			1325				750	35	
Th-232			92				16	90	
U-238			1325				750	35	
Mine/région			Nahal Zin	El-Hassa	Khouribga	Youssoufia	Bu - Cra	Kola (1)	K
Origine		Chine	Israël	Jordanie	Maroc			Russie	

**Tableau 5.4 : Radioactivité de roches phosphates différentes [29, RIZA, 2000] et références**

### 5.2.2.2 Meulage

Selon les propriétés de la roche phosphatée et le processus appliqué, le meulage de la roche phosphatée peut être nécessaire. Ceci est généralement effectué en utilisant des broyeurs à boulets ou à barres. Les deux types de broyeurs peuvent fonctionner avec de la roche humide ou sèche. Certaines qualité de roche commerciale ne nécessitent pas de meulage, la distribution de la taille de particules étant déjà acceptable

pour la section de réaction déshydratée. La plupart des roches phosphatées nécessitent la réduction de la taille des particules. Les besoins énergétiques pour les niveaux de meulage dépendent du type de roche phosphatée et est environ de 15 – 18 kWh par tonne de roche phosphatée [9, Austrian UBA, 2002].

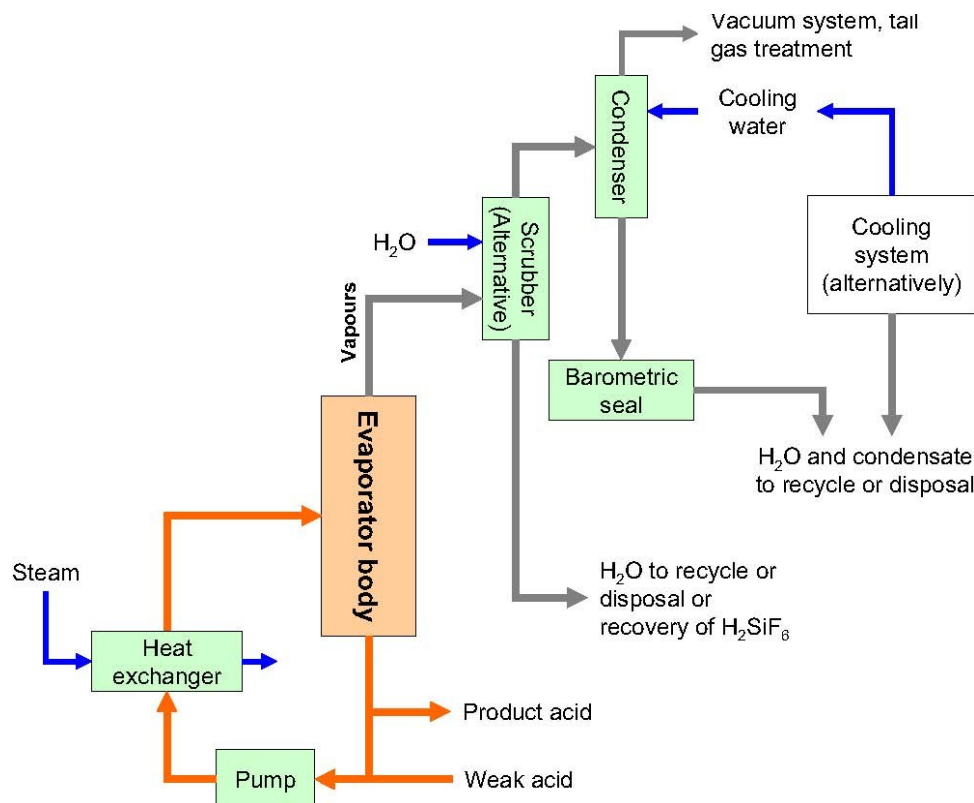
### 5.2.2.3 Recrystallisation

La recrystallisation est appliquée afin d'améliorer l'ensemble de la production de  $P_2O_5$  (efficacité du  $P_2O_5$ ). Pour plus de descriptions des différents processus de recrystallisation, voir les Sections 5.4.3, 5.4.4 et 5.4.5.

### 5.2.2.4 Évaporation

Actuellement, Presque tous les évaporateurs sont de conception à circulation force (voir la Figure 5.2). L'évaporateur à circulation force comprend un échangeur de chaleur, une chambre de vapeur ou flash, un condenseur, une pompe à vide, une pompe de circulation de l'acide et le circuit de tuyauterie associé. L'épurateur d'acide fluosilicique est généralement compris dans le système.

Tous les évaporateurs dans ce service sont généralement de conception à simple effet à cause de la nature corrosive de l'acide phosphorique et du point d'ébullition élevé du processus. Les échangeurs de chaleur sont fabriqués à partir de graphite ou d'acier inoxydable et le reste de l'équipement en acier revêtu de caoutchouc. Toutes les conceptions d'équipement ont besoin d'être fabriquées avec les pratiques d'ingénierie les meilleures disponibles. Un système d'évaporation à effet multiple peut être utilisé selon la concentration requise.



système de vide, traitement du gaz de fin  
 eau de refroidissement  
 condenseur  
 épurateur  
 (Alternative)  
 système de refroidissement (alternativement)  
 joint barométrique  
 H<sub>2</sub>O et condensât à recycler ou éliminer  
 H<sub>2</sub>O à recycler ou éliminer ou recyclage du H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>  
 Vapeurs  
 Corps d'évaporateur  
 vapeur  
 échangeur de chaleur  
 Pompe  
 Acide produit  
 acide humide

**Figure 5,2 : Évaporateur à circulation force pour la concentration du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**  
 Cette figure est basée sur [15, Ullmanns, 2001, 31, EFMA, 2000]

### 5.2.2.5 Phosphogypse coproduit

Le gypse (sulfate de calcium) est un coproduit inévitable dans la production d'acide phosphorique (« phosphogypse »); pour chaque tonne d'acide phosphorique (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) environ 4 – 5 tonnes de gypse sont produites. La roche phosphatée contient une quantité d'impuretés qui sont distribuées entre l'acide produit et le sulfate de calcium. À cause du volume de la production de gypse et du type et du niveau des impuretés dans le gypse, ce coproduit constitue un défi environnemental.

### 5.2.2.6 Acide fluosilicique coproduit

La plupart des roches phosphatées contiennent du fluorure entre 2 – 4 % M/M. Ce fluorure est relâché lors de l'acidulation sous forme de fluorure d'hydrogène, mais réagit aussitôt avec le surplus de silice formant de l'acide fluosilicique (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>). Les composés de magnésium et d'aluminium réagissent aussi avec le HF formant du MgSiF<sub>6</sub> et du H<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Une proportion du fluorure est relâchée dans la vapeur, la quantité dépendant des conditions de réaction, avec le reste demeurant dans la solution acide. Une partie de cette quantité résiduelle peut combiner d'autres impuretés à un taux suffisant pour le retrait et la filtration. La quantité restante apparaîtra sous forme de boue dans l'acide produit. Les composés de fluor volatiles peuvent aussi être présents dans le rejet du système d'évaporateur.

## 5.3 Émissions actuelles et niveaux de consommation

Les données suivantes concernent toutes la procédure du processus humide basé sur l'utilisation du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pour les niveaux d'émission et de consommation du processus thermique, voir la Section 5.4.15. Le Tableau 5.5 présente les niveaux de consommation pour la production de l'acide phosphorique, le Tableau 5.6 les émissions dans l'air, le Tableau 5.7 les émissions dans l'eau et le Tableau 5.8 les émissions issues de l'élimination des solides dans l'eau.

	Par tonne de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Remarques	Source

Consommation de				
Roche phosphatée	2,6 – 3,5 tonnes	selon la composition de la roche		[31, EFMA, 2000]
	2,6 – 3,3 tonnes	Usine : Nilefos les niveaux dépendent de la composition de la roche		[33, VITO, 2005]
	3.1 tonnes	Hydro Agri, HDH-2 processus		[29, RIZA, 2000] x
	2,8 tonnes	Usine : Kemira, HDH-1 processus		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,6 tonnes			
	2,4 – 2,9 tonnes	Usine : Nilefos les niveaux dépendent de la composition de la roche		[33, VITO, 2005]
	2,6 tonnes	Hydro Agri, HDH-2 processus		[29, RIZA, 2000] x
eau de processus	51 m <sup>3</sup>	Usine : Kemira, HDH-1 processus	y compris l'eau d'égoutteur	
	52 m <sup>3</sup>	Hydro Agri, HDH-2 processus	y compris l'eau d'égoutteur	
	3,6– 4m <sup>3</sup>	Usine : Nilefos. Dépend de la concentration d'acide obtenue dans le filtre	ne comprend pas l'eau de l'égoutteur	[33, VITO, 2005]
	4–7m <sup>3</sup>	Dépend de la concentration de l'acide pauvre obtenue dans le filtre et si l'eau condensée dans la boucle d'évaporation est recyclée	ne comprend pas l'eau de l'égoutteur	[31, EFMA, 2000]
eau de refroidissement	100 – 150 m <sup>3</sup>	Dépend du processus		
	110 – 120 m <sup>3</sup>	Usine : Nilefos	eau de refroidisseur et de condenseur	[33, VITO, 2005]
	40 – 50 m <sup>3</sup>	Hydro Agri, HDH-2 processus	eau de refroidisseur et de condenseur	[29, RIZA, 2000] x
	101 m <sup>3</sup>	Usine : Kemira, HDH-1 processus	eau de refroidisseur et de condenseur	
Electric power	173 kWh			
	167 kWh	Hydro Agri, HDH-2 processus		
	170 – 180 kWh	Usine : Nilefos		[33, VITO, 2005]
	120 – 180 kWh	Dépend si le meulage à lieu ou non		[31, EFMA, 2000]

vapeur	0,5 – 2,2 tonnes	Essentiellement utilisé pour l'évaporation		
	1,0 tonne	Hydro Agri, HDH-2 processus		[29, RIZA, 2000] x
	2,2 tonnes	Usine : Kemira, HDH-1 processus		
	1,9 – 2,4 tonnes	Usine : Nilefos dépend de la fraction à concentrer		[33, VITO, 2005]
x usines fermées à cause de l'évacuation du phosphogypse dans la mer				

**Tableau 5.5 : Niveaux de consommation rapportés pour la production d'acide phosphorique**

Émission de	mg/Nm <sup>3</sup>	g/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Remarque	Source
Fluorure	5	40	Nouvelles usines	[31, EFMA, 2000]
	30		Usines existantes	
	<1	6.1	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	[29, RIZA, 2000] x
		2.8	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
	10 – 15	90 – 135	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Poussière	50		Nouvelles usines	[31, EFMA, 2000]
	150		Usines existantes	
		10 – 15	Nilefos, estimation	[33, VITO, 2005]
	30	12	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	[29, RIZA, 2000] x
		19	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
	10		Kemira Chemicals Oy	[17, 2nd TWG meeting, 2004]
x usines fermées à cause de l'évacuation du phosphogypse dans la mer				

**Tableau 5.6 : émissions rapportées dans l'air issues de la production d'acide phosphorique**

Émission de	mg/l	g/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Remarque	Source
Phosphate (P)		1300	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	[29, RIZA, 2000] x
		700	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
		1000	Nilefos	[33, VITO, 2005]

Fluore (F)		15000	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	[29, RIZA, 2000] x
		31000	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
		2000	Nilefos, récupération d'acide fluosilicique	[33, VITO, 2005]
Cadmium		0.03	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97, valeur estimée basée sur le calcul entrée/sortie	[29, RIZA, 2000] x
		0	Hydro Agri, HDH-2 processus, 1996/97, toutes les valeurs mesurées sont la limite de détection	
		0-0.01	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Mercure		0	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97, valeur estimée basée sur le calcul entrée/sortie	[29, RIZA, 2000] x
		0.01	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
		<0.002	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Arsenic		0.02	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97, valeur estimée basée sur le calcul entrée/sortie	[29, RIZA, 2000] x
		1.9	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
		<0.3	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Métaux lourds		1.9	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97, valeur estimée basée sur le calcul entrée/sortie	[29, RIZA, 2000] x
		2.8	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
		<3	Nilefos	[33, VITO, 2005]
x usines fermées à cause de l'évacuation du phosphogypse dans la mer				

**Tableau 5.7 : Émissions rapportées dans l'eau issues de la production d'acide phosphorique**

Émission de	Unité	Par tonne de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Remarque	Source
-------------	-------	--	----------	--------

Gypse	tonnes	4	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	[29, RIZA, 2000] (3)
		4.7	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
Phosphate (P)	kg	8.1	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	
Fluore (F)		5.8	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
		33	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	
		45	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
Cadmium	g	0.5	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	
Mercure				
Arsenic		1.4	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
Métaux lourds(1)		0.2	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	
métaux rares géologiques(2)		0.5	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
		0.7	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	
		0	Hydro Agri, HDH-2 processus, 1996/97, toutes les valeurs mesurées sont la limite de détection	
		53	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	
		27	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
		2200	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	
		360	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
Radium-226	mBq	1.4	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	
Polonium-210		2.3	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
Plomb-210		1.4	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	
		2.3	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	
		1.4	Kemira, HDH-1 processus, 1996/97	
		2.1	Hydro Agri, HDH-2 processus 1996/97	

(1) Plomb, cuivre, zinc, nickel et chrome

(2) Essentiellement du lanthane, cérium, praséodyme, néodyme

(3) usines fermées à cause de l’évacuation de phosphogypse dans la mer

(1) Plomb, cuivre, zinc, nickel et chrome

(2) Essentiellement du lanthane, cérium, praséodyme, néodyme

(3) usines fermées à cause de l'évacuation de phosphogypse dans la mer

**Tableau 5.8 : Niveaux d'émission rapportés pour l'élimination du phosphogypse dans l'eau issus de la production d'acide phosphorique**

## 5.4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD



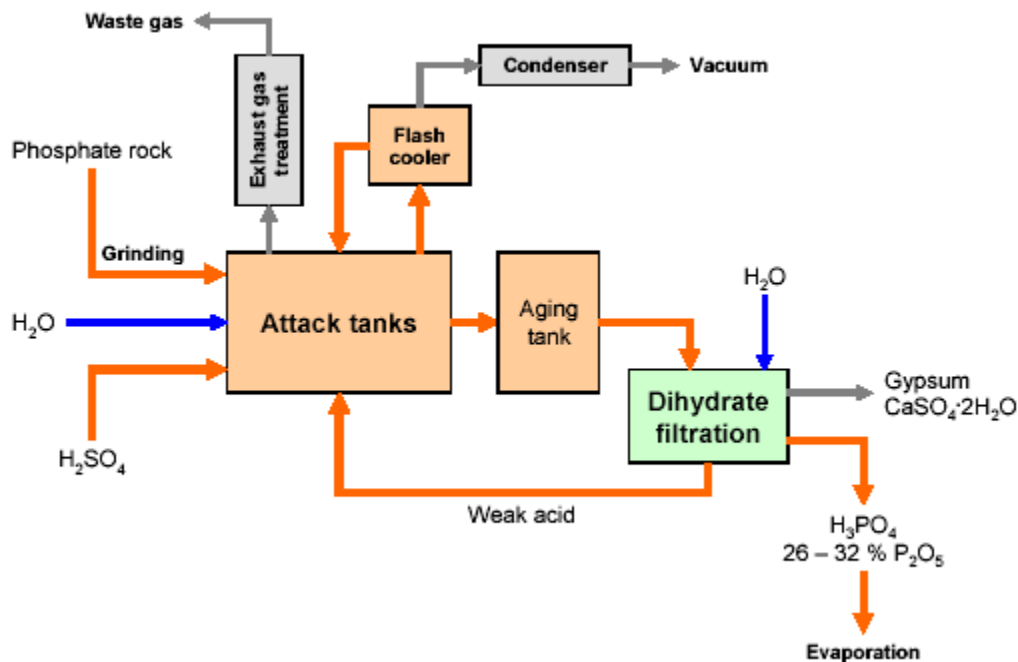
### 5.4.1 Processus dihydraté (DH)

#### Description

Le processus dihydraté comprend quatre étapes, à savoir le meulage, la réaction, la filtration et la concentration. La Figure 5.3 présente un aperçu. Le processus dihydraté offre une large gamme d'options et les avantages des systèmes dihydraté sont :

- ←• il n'y a pas de limite de qualité de la roche phosphatée
- ←• le temps en ligne est élevé
- ←• les températures de fonctionnement sont faibles
- ←• démarrage et arrêt sont faciles
- ←• de la roche humide peut être utilisée économisant ainsi des coûts de séchage

Les conditions de fonctionnement optimum pour la précipitation dihydraté sont 26 – 32 %  $P_2O_5$  et 70 – 80 °C. La température de boue est contrôlée par l'utilisation d'un refroidisseur flash. Ceci dégaze aussi la boue rendant le pompage plus aisé. La température peut aussi être contrôlée, par exemple, en utilisant un refroidisseur à air circulé.



effluent gazeux

condenseur

Vide

Roche phosphatée

Traitement du gaz d'échappement

refroidisseur flash

meulage

réservoir d'attaque

réservoir de vieillissement

filtration de dihydraté

Gypse  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

acide humide

## **Évaporation**

**Figure 5.3 : Aperçu du processus dihydraté**  
[31, EFMA, 2000]

### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• températures de fonctionnement faibles
- ←• économie d'énergie pour le séchage de roche

### **Effets cross média**

- ←• acide produit relativement pauvre (26 – 32 %  $P_2O_5$ ), par conséquent forte consommation d'énergie lors de l'étape de concentration d'acide
- ←• faible efficacité du  $P_2O_5$  : 94 – 96 %. Les pertes se produisent essentiellement sous forme de co-cristallisation avec le sulfate de calcium
- ←• produit du dihydrate impur contenant 0.75 %  $P_2O_5$
- ←• peut nécessiter le meulage de roche.

### **Données opérationnelles**

Voir Description.

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

[33, VITO, 2005] rapporte un processus de DH modifié avec une production plus élevée. Les

modifications comprennent :

- ←• système de double attaque (1<sup>ère</sup> étape 70 % de la roche, 2<sup>ème</sup> étape 30 % avec du  $H_2SO_4$  frais)
- ←• temps de réaction prolongée
- ←• recyclage de  $P_2O_5$  lavé du phosphogypse lors du pompage vers le conduit et depuis l'eau de pluie.

Le processus DH modifié réalise une efficacité moyenne de  $P_2O_5$  de >97.5 %. Le dihydrate concerné contient de  $P_2O_5$  à 0.58 % . Là où de la chaleur perdue est disponible sur site qui ne peut pas être utilisé ailleurs, la concentration du  $H_3PO_4$  du DH n'est pas perçue comme un problème de cross-média. Pour la modification, un investissement important était nécessaire pour augmenter le temps de résidence. Le recyclage de l'eau du conduit est une pratique courante dans l'industrie.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

## Force motrice pour l'exécution

Aucune limite de roche phosphatée, le temps en ligne est élevé, la roche humide peut être utilisée, démarrage et arrêt facile.

## Références à des ouvrages et usines exemples

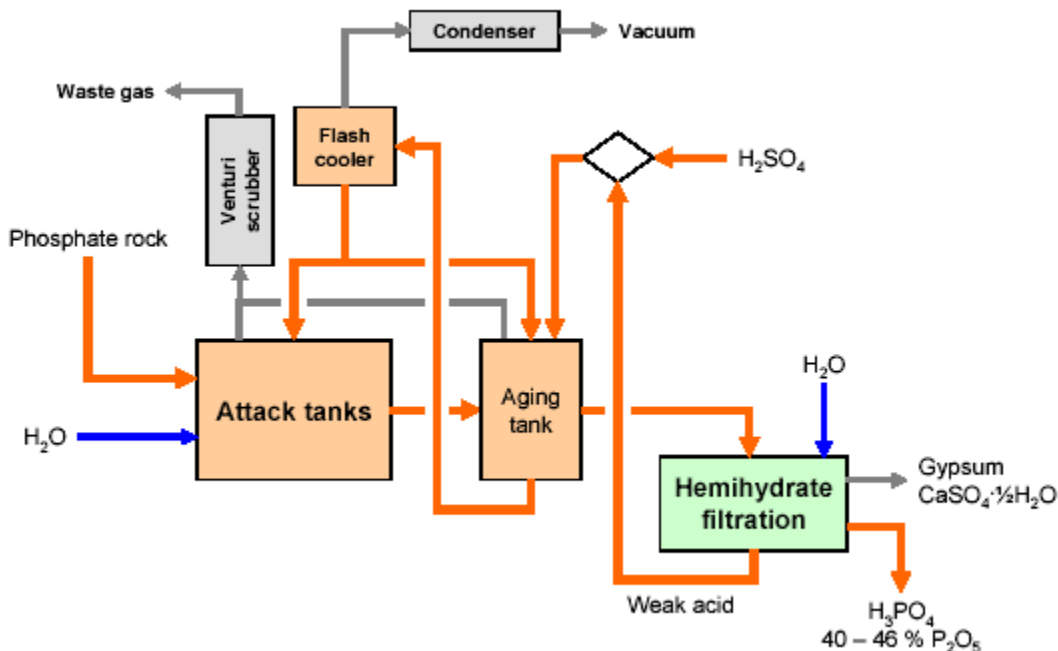
[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000, 33, VITO, 2005], Nilefos Chemie

### 5.4.2 Processus hémihydraté (HH)

#### Description

Les conditions de fonctionnement de processus sont fixées pour permettre au sulfate de calcium d'être précipités en hémihydrate. De cette manière il est possible de produire de l'acide de  $P_2O_5$  à 40 – 46 % directement, permettant des économies importantes au niveau de l'utilisation de l'énergie. La Figure 5.4 donne un aperçu du processus hémihydraté.

L'acide issu du processus hémihydraté tend à contenir beaucoup moins de sulfate libre et de solides suspendus et des niveaux plus faibles d'aluminium et de fluore que des acides de processus dihydraté évaporés de la même force. De plus, un taux satisfaisant de réaction peut être réalisé à partir de roche bien plus grossière que dans le processus dihydraté, grâce aux conditions de réaction plus dures dans le processus hémihydraté.



condenseur

Vide  
effluent gazeux  
refroidisseur flash  
épuration équipé  
Roche phosphatée  
réservoir d'attaque  
réservoir de vieillissement  
filtration hémihydrate  
Gypse  
acide humide

**Figure 5.4 : Aperçu du processus hémihydraté [31, EFMA, 2000]**

Les cristaux hémihydratés tendent à être petits et moins bien formés que les cristaux dihydratés donc les boues hémihydratées tendent à être plus difficiles à filtrer que les boues dihydratées, à moins que des modificateurs de forme du cristal soient utilisés pour supprimer la nucléation excessive. Avec un bon processus hémihydraté cependant, il n'y a pas besoin d'utiliser de modificateurs.

La quantité d'eau de lavage qui peut être utilisée est restreinte par le besoin d'équilibre de l'eau. De plus comme conséquence de la concentration plus élevée de  $P_2O_5$  de la boue étant filtrée, les quantités de  $P_2O_5$  tant soluble qu'insoluble restant dans le gâteau de filtre sont bien meilleures. Cependant, malgré ces pertes la simplicité de l'usine hémihydratée et l'absence de silicofluore et de chukhrovite (un composé minéral cristallisé) piquant le filtre hémihydraté peut compenser les pertes les plus élevées de  $P_2O_5$  insoluble par le gâteau hémihydraté.

L'hémihydrate n'est pas une forme stable du sulfate de calcium, donc il a une tendance à revenir sous la forme du gypse même avant que l'acide ne soit retiré par filtration. Les conditions sont même plus favorables pour la réhydratation lors du lavage. Dans une usine hémihydratée bien exploitée, il n'y a pas de conversion dans le train du réacteur. Une petite quantité d'agent anti-piquage peut être nécessaire dans un filtre d'usine hémihydratée à simple étape pour minimiser le piquage.

Le gâteau est plus acide que le gâteau du filtre de gypse à cause des pertes supplémentaires de  $P_2O_5$ . Il contient aussi plus de fluorure et de cadmium.

Les demandes en éléments d'équipement vulnérables, en particulier des agitateurs et des pompes de boue, ont augmenté en conséquence de la température plus élevée (100 °C) et une concentration acide (40 – 50 %  $P_2O_5$ ) comparé à une usine dihydraté.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• économie d'énergie due à la réduction ou l'élimination du besoin d'évaporation
- ←• les économies d'énergie dues aux besoins moins importants en meulage de la roche (peut être utilisée de la roche grossière).

#### **Effets cross média**

- ←• faible efficacité du  $P_2O_5$  : 90 – 94 %
- ←• produit de l'hémihydrate impur (1.1 %  $P_2O_5$ ).

#### **Données opérationnelles**

Voir Description.

### **Applicabilité**

Généralement applicable. Nombre limité de roches traitées industriellement. L'efficacité d'ensemble dépend du type de roche.

### **Données économiques**

Nécessite des alliages de qualité plus élevée comparé aux processus avec une température plus faible.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

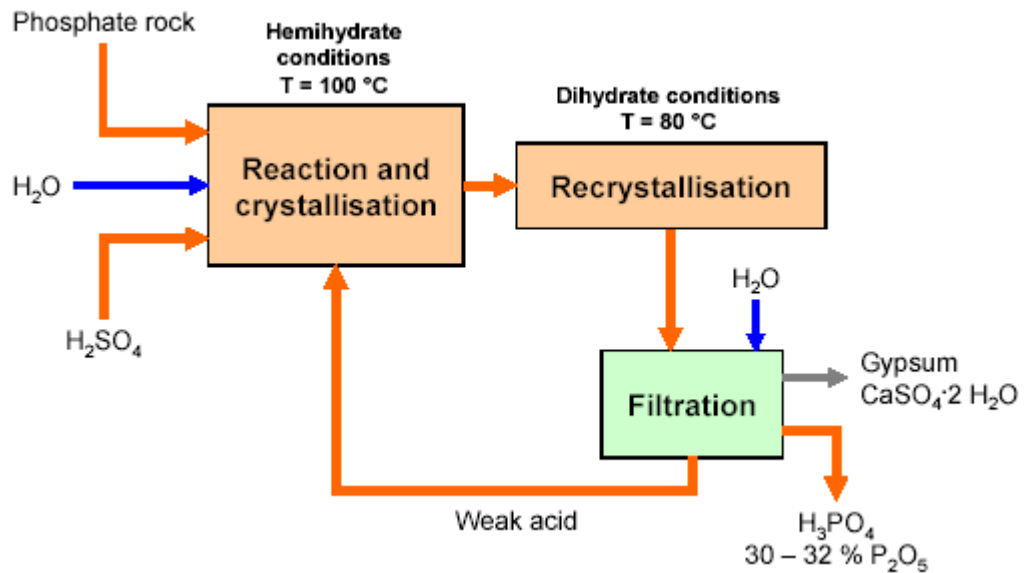
### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Kemira Chemicals Oy, Finlande

## **5.4.3 Processus de recristallisation hémidihydraté, filtration à une étape**

### **Description**

La Figure 5.5 donne un aperçu du processus de recristallisation hémidihydraté (HRC or HDH-1). Le réacteur de dissolution fonctionne en conditions hémidihydratées. Les réacteurs qui suivent fonctionnent en conditions favorisant la réhydratation de l'hémidihydrate en gypse. Les germes cristallins dihydratés dans la boue recyclée de l'alimentation du filtre initie cette réhydratation. L'acide produit est une concentration similaire à celle du processus dihydraté mais le gypse est plus pur.



Roche phosphatée  
 conditions hémihydrates  $T = 100\text{ °C}$   
 conditions dihydrate  $T = 80\text{ °C}$   
 Réaction et cristallisation  
 Recrystallisation  
 Filtration  
 Gypse  
 acide humide

Figure 5,5 : Aperçu du processus de recrystallisation hémihydrate  
 [29, RIZA, 2000]

#### Avantages environnementaux réalisés

- produit du dihydrate relativement pur
- forte efficacité du  $P_2O_5$  : 97 %
- consommation d'acide sulfurique plus faible.

#### Effets cross média

- nécessite un meulage fin de la roche
- nécessite la dilution de l'acide sulfurique
- peut dissoudre plus partiellement d'impuretés solubles
- nécessite l'évaporation d'acide

#### Données opérationnelles

Voir Description.

#### Applicabilité

Applicable aux nouvelles usines [154, TWG on LVIC-AAF].

#### Données économiques

Nécessite des matériaux de construction sophistiqués.

#### Force motrice pour l'exécution

Avantages en coût.

#### Références à des ouvrages et usines exemples

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Kemira Pernis (Pays-Bas, fermée), pas de telle usine dans l'UE

### 5.4.4 Processus de recristallisation hémi-dihydraté, filtration à double étape

#### Description

La Figure 5.6 donne un aperçu du processus de recristallisation hémi-dihydraté avec une filtration à double étape (HDH-2). Dans ce processus il est possible d'obtenir directement de l'acide  $P_2O_5$  à 40 – 52 %, par l'acidulation en conditions hémihydratée et par la séparation de l'hémihydrate avant recristallisation. Le filtre supplémentaire et l'autre équipement nécessaire s'ajoutent au coût d'infrastructure de l'usine mais permettent de faire des économies sur l'évaporation.

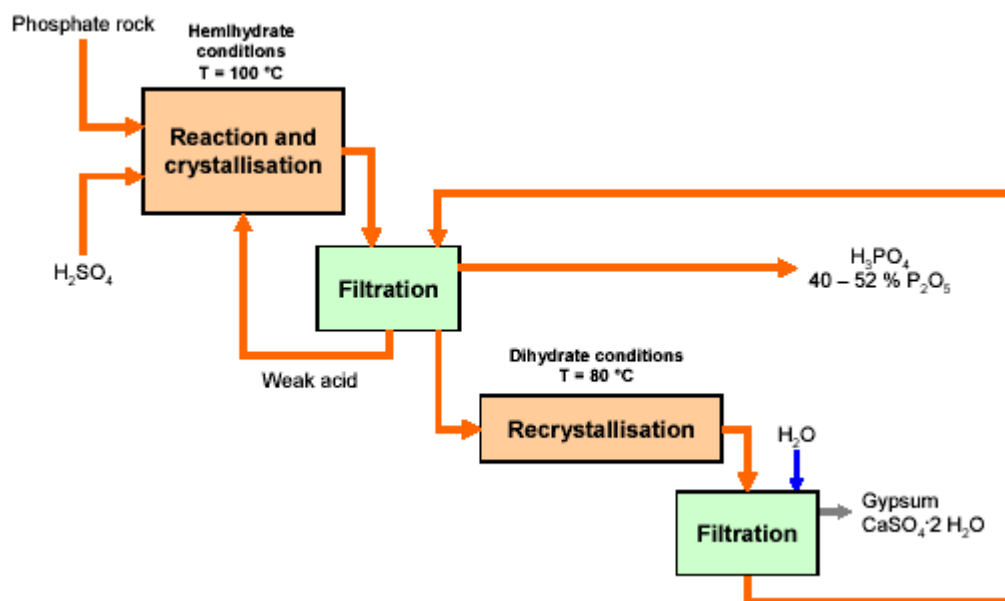


Figure 5,6 : Aperçu du processus de recristallisation hémi-dihydratée avec filtration à double étape [29, RIZA, 2000]

### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• économies d'énergie dues à la réduction ou l'élimination du besoin d'équipement d'évaporation si de l'acide concentré est nécessaire pour le processus en aval.
- ←• produit de l'acide plus pur (faibles  $\text{SO}_4$ , Al, F)
- ←• économies d'énergie par élimination du meulage de roche (peut utiliser de la roche grossière)
- ←• consommation d'acide sulfurique faible
- ←• forte efficacité du  $\text{P}_2\text{O}_5$  : 98.5 %
- ←• produit du dihydrate relativement pur ( $\text{P}_2\text{O}_5$  0,19 %)

### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

### **Données opérationnelles**

Voir Description.

### **Applicabilité**

Généralement applicable, mais un nombre limité de roches traitées industriellement.

### **Données économiques**

- ←• efficacité la plus forte du  $\text{P}_2\text{O}_5$
- ←• économies sur l'équipement d'évaporation
- ←• filtration à deux étapes, utilisation moins importante
- ←• volume de recristallisation important requis
- ←• coût d'infrastructure élevé
- ←• nécessite des matériaux de construction sophistiqués.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Hydro Agri Rotterdam (Pays-Bas, fermé), actuellement, pas de tels processus n'est appliqué dans l'UE.

## **5.4.5 Processus de recristallisation di-hémihydraté, filtration à double étape**

### **Description**

La Figure 5.7 donne un aperçu du processus de recristallisation di-hémihydraté avec double filtration



(DH/HH ou DHH). Dans ce processus, bien que la réaction se produise dans des conditions dihydratées, il n'est pas nécessaire d'obtenir un degré élevé de recyclage de  $P_2O_5$  lors de la séparation de l'acide du dihydrate. L'étape suivante de déshydration produit du  $P_2O_5$  à environ 20 – 30 % et de l'acide sulfurique à 10 – 20 %. La force de l'acide produit est du  $P_2O_5$  à 32 – 38 %.

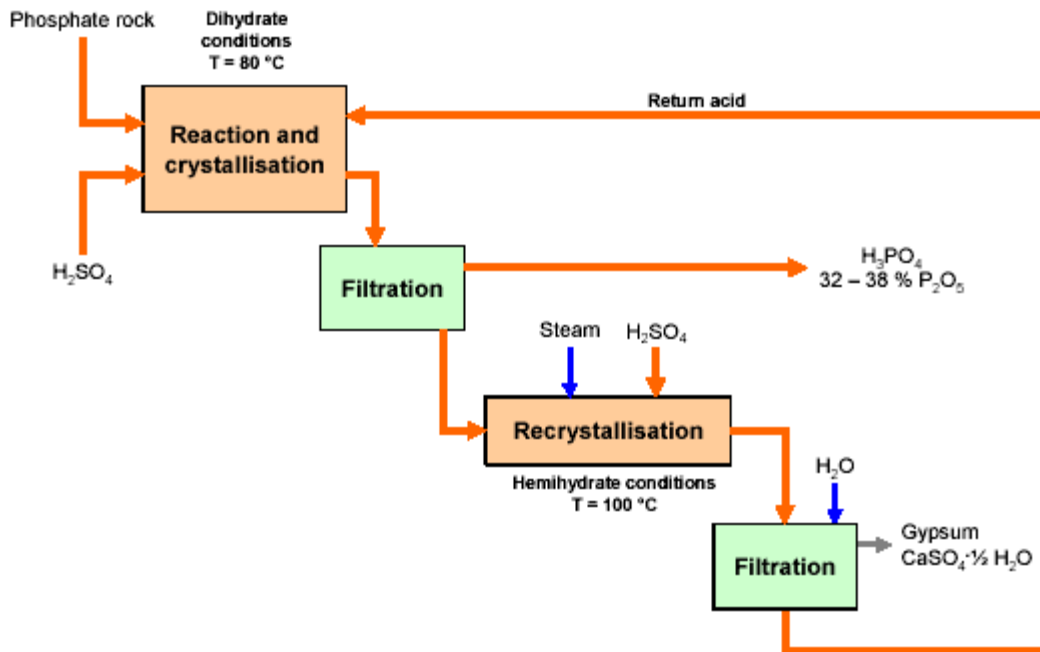


Figure 5,7 : Le processus de recrystallisation di-hémihydrate avec filtration à double étape  
[29, RIZA, 2000, 154, TWG on LVIC-AAF]

#### Avantages environnementaux réalisés

- ←• produit un hémihydrate relativement pur
- ←• le gypse peut être utilisé directement pour les plaques de plâtre, le plâtre ou comme retardateur de ciment, après l'ajout de chaux et la réhydratation naturelle dans une pile de stockage.
- ←• forte efficacité du  $P_2O_5$  : 98 %.

#### Effets cross média

- ←• bien que de l'acide de plus grande force soit produit, l'évaporation d'acide est nécessaire
- ←• nécessite de la vapeur pour la conversion de dihydrate en hémihydrate
- ←• nécessite normalement le meulage de roche

#### Données opérationnelles

Voir Description.

#### Applicabilité

Applicable aux nouvelles usines Flexible quant à la source de roche. Voir aussi la Force Motrice pour la

mise en œuvre.

### **Données économiques**

- ←• filtration à deux étapes, utilisation moins importante
- ←• coûts d'infrastructure plus élevés
- ←• nécessite des matériaux de construction sophistiqués.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages de coût, essentiellement dû au fait que le processus permette la mise sur le marché du phosphogypse.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Prayon S.A.

## **5.4.6 Désintégration**

### **Description**

La Figure 5.8 donne un aperçu du processus de désintégration. Cette optimisation poussée du processus de recristallisation d'hémihydrate (HRC ou HDH-1) peut être réalisée par une nouvelle décantation et un lavage du gypse, suivi par une deuxième étape de filtration dans le « processus de désintégration ». La plupart de l'acide libre qui n'est pas retirée lors de la première étape de filtration peut être retirée dans ce processus et l'efficacité peut être améliorée jusqu'à 1% (selon la quantité d'acide libre).

Le gypse du premier filtre est à nouveau décanté dans un réservoir puis pompé vers un deuxième filtre où le gypse est asséché. Le gypse est alors lavé avec de l'eau propre venant de l'usine. Le liquide obtenu à partir du deuxième filtre est utilisé sur le premier filtre pour laver le gypse. Le processus de désintégration est réellement une étape supplémentaire dans le lavage à contre courant du gypse, en utilisant l'eau qui entre dans l'usine.

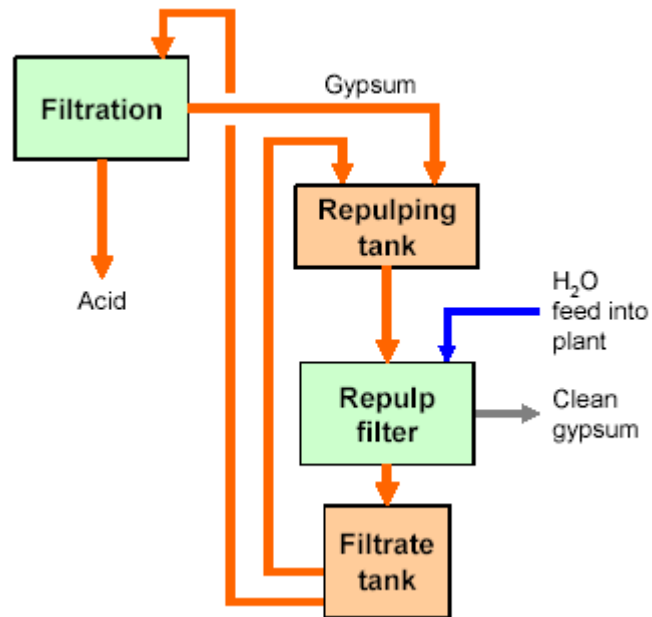


Figure 5,8 : Aperçu du processus de désintégration [29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

#### Avantages environnementaux réalisés

- ←• gypse plus pur
- ←• efficacité plus grande

#### Effets cross média

Aucun supposé possible.

#### Données opérationnelles

Aucune information fournie.

#### Applicabilité

Applicable aux usines d'hémihydrate

#### Données économiques

Coût d'infrastructure élevé.

#### Force motrice pour l'exécution

Avantages en coût.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], plus appliqué actuellement dans l'UE.

### **5.4.7 Recyclage et abattement du fluorure**

#### **Description**

Le fluorure est présent dans la plupart des roches phosphatées à un niveau de 2 – 4 %, c'est-à-dire 20 – 40 kg/tonne de roche ou environ 60 – 120 kg/tonne de  $P_2O_5$ . Le fluorure est distribué entre l'acide produit, le gypse, les vapeurs générées dans le réacteur et la section de concentration d'acide lors du traitement. Initialement, le fluorure est relâché dans la réaction sous forme de fluorure d'hydrogène (HF), mais en

présence de silice il réagit pour former de l'acide fluosilicique ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) et des composés tels que le  $\text{MgSiF}_6$  et le  $\text{H}_3\text{AlF}_6$ . L'acide fluosilicique peut se décomposer avec le chauffage pour donner du tétra fluorure de silicium volatile et du fluorure d'hydrogène.

Dans un processus de dihydrate (DH) la température est généralement trop faible pour causer la décomposition de l'acide fluosilicique. La majorité des composés de fluore seront dégagés avec les vapeurs de l'évaporateur lors de la concentration d'acide phosphorique faible. Dans le processus hémihydrate (HH), la plupart du fluorure est relâchée lors de la réaction. Le fluorure quitte le réacteur avec l'eau du condenseur refroidisseur à vide ou avec l'air de refroidissement, selon le système de refroidissement utilisé (refroidisseur flash ou refroidisseur à circulation d'air). Pour empêcher les émissions de fluorure avec l'eau du condenseur, l'application d'un système de condensation indirect peut être considéré à la place d'un condenseur de contact direct, évitant ainsi à l'eau du condenseur d'être contaminé avec du fluorure. Une distribution type du fluorure dans le processus de dihydrate et le processus de hémihydrate est présenté dans le Tableau 5.9.

	Processus DH (%)	Processus HH (%)
Acide	15	12
Gypse	43	50
gaz d'échappement du réacteur	5	8
vapeur du refroidisseur flash	3	30
vapeur du concentrateur	35	-x
x supposant qu'aucune concentration n'est réalisée		

**Tableau 5.9 : Distribution type de fluorure dans les processus DH et HH [31, EFMA, 2000]**

Le fluorure peut être retiré par un certain nombre de systèmes d'épuration différents (voir aussi la Section 6.4.6). Les vapeurs provenant des refroidisseurs flash à vide et des évaporateurs à vide sont généralement d'abord conduites à travers un séparateur pour le retrait des gouttelettes d'acide phosphorique qui sont entraînées avec les vapeurs pour minimiser la contamination de l'acide fluosilicique avec du  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ou quelque chose d'autre juste pour minimiser la contamination de l'effluent d'épurateur.

Si le fluore n'est pas recyclé, l'effluent d'épurateur sera évacué. L'effluent peut être neutralisé avec de la chaux ou du calcaire pour précipiter le fluore sous forme de fluorure de calcium solide avant évacuation (voir aussi la Section 6.4.9).

De nombreuses sociétés recyclent le fluore sous forme d'acide fluo silicique ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), qui peut être utilisé pour la production de fluorure d'aluminium, et autres composés de fluore tel que le sodium et/ou les fluosilicates de potassium. Dans ce cas, une solution diluée d'acide fluosilicique est utilisée comme liquide d'épuration. La réaction de l'acide fluosilicique a pour conséquence la formation de silice libre. En contrôlant avec soin la force de l'acide fluosilicique, le dépôt de silice est contrôlé. La silice est alors retirée par filtration. Généralement, un produit contenant 20 – 25 % d'acide fluosilicique est recyclé dans le système de recyclage du fluorure.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

←• avec deux absorbeurs ou plus une efficacité de recyclage de 99% ou plus peut être réalisée. D'après [31, EFMA, 2000], les niveaux d'émissions de fluorure réalisables pour les nouvelles usines sont de 5mg/Nm<sup>3</sup> (40 g/tonne de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Aux Pays-Bas, des niveaux d'émission de 1 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> étaient réalisés [29, RIZA, 2000]

←• le recyclage de l'acide fluosilicique (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) avec un potentiel pour la valorisation (voir la Section 6.4.4), pour la production de HF à partir d'acide fluosilicique, voir la Section 6.4.10.

### **Effets cross média**

Eau, énergie et consommation de produits chimiques pour l'épuration.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable. L'acide fluosilicique peut être valorisé si il y a un marché disponible.

### **Données économiques**

Pour des estimations de coûts, voir le Tableau 6.10.

### **Force motrice pour l'exécution**

Niveaux d'émission de fluorure réduits.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

## **5.4.8 Recyclage et abattement de poussière du meulage de roche**

### **Description**

Les émissions de poussière commencent avec le déchargement, la manipulation et le meulage de la roche phosphatée. La roche phosphatée est normalement transportée par bateau. Elle est déchargée par grues et transférée vers les sections de stockage et de meulage par des courroies transporteuses ou des camions. La dispersion de poussière de roche phosphatée est couramment empêchée en utilisant des transporteuses à

courroies couvertes et un stockage en intérieur. Davantage de dispersion de la poussière de roche phosphatée (par le vent ou la pluie) peut être empêchée par des mesures de bon nettoyage telles que le nettoyage/balayage des sols de l'usine et du quai. De la poussière provenant du meulage de la roche phosphatée peut être recyclée en faisant passer l'air contenant de la poussière à travers des séparateurs à tissu. En général, les niveaux d'émission de poussière de 2 – 10 mg/Nm<sup>3</sup> peuvent être réalisés par l'utilisation de séparateurs à tissu [11, European Commission, 2003]. Cependant, les particules de roche sont plutôt adhérentes et, par conséquent, obstruent facilement le tissu du filtre. Ceci a un effet négatif sur l'efficacité du recyclage d'un séparateur à tissu. D'après [31, EFMA, 2000] le niveau d'émission de poussière réalisable des séparateurs à tissu dans les nouvelles usines d'acide phosphorique est de 50 mg/Nm<sup>3</sup>. Cependant, en utilisant les séparateurs à tissu aux Pays-Bas, les niveaux d'émissions de poussière de moins de 30 mg/Nm<sup>3</sup> étaient réalisés. Les usines SSP/TSP réalisent des émissions inférieures à 10 mg/m<sup>3</sup> en utilisant des séparateurs à tissu. La réduction de poussière provenant des opérations de meulage peut être réalisée par les filtres céramiques, réalisant des émissions de poussière de <2.5 – 8 mg/Nm<sup>3</sup>.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• recyclage des matières premières
- ←• émissions de poussière bien inférieures à 10 mg/m<sup>3</sup> [17, 2nd TWG meeting, 2004].

#### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable. Le besoin de meuler la roche dépend du type de roche et du processus. [33, VITO, 2005] fait état d'une usine où de la roche phosphatée est occasionnellement broyée. Le bâtiment n'a pas de ventilation et il ne se produit que des émissions diffuses.

#### **Données économiques**

Voir [11, European Commission, 2003].

#### **Force motrice pour l'exécution**

Niveaux d'émission de poussière réduits.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[11, European Commission, 2003, 17, 2nd TWG meeting, 2004, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

### 5.4.9 Choix de la roche phosphatée (1)

#### Description

Idéalement, la meilleure roche source phosphatée possible consisterait entièrement de phosphate de tricalcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Des impuretés dans la roche phosphatée sont naturelles mais généralement indésirables pour une quantité de raisons – économiques, techniques et environnementales.

La roche phosphatée peut être d'origine ignée/volcanique ou peut être des minerais sédimentaires. Alors que les roches ignées (Afrique du Sud, Russie) présentent généralement des teneurs plus élevées en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ces roches ne sont généralement pas disponibles. Les minerais sédimentaires (US, Maroc, Algérie) possèdent des quantités plus importantes de composés de calcium, abaissant ainsi la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  et augmentant le rapport  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ . Dans de nombreux cas, les minerais sédimentaires sont concentrés et enrichis en concentration à la mine afin d'augmenter la teneur en phosphore et de retirer les impuretés comme les pierres et le sable insolubles. Pour l'enrichissement en concentration par flottage, généralement des additifs organiques sont utilisés et ils restent en partie dans la roche phosphatée. Le nombre de pays fournissant de la roche phosphatée est limité. Quelques pays n'exportent plus de roches phosphatées (USA) ou uniquement en quantités limitées (Russie). Ceci affecte les coûts de la roche phosphatée. Pour le choix de la source de la roche phosphatée, il faut prendre en compte non seulement la disponibilité mais aussi les aspects logistiques, de conception de l'usine de traitement, le type et les quantités des autres composés (Ca, Fe, Al, C,  $\text{SiO}_2$ , etc.), et divers facteurs locaux. Ceux-ci sont essentiellement :

- la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  déterminant le coût logistique
- le rapport  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  déterminant la quantité d'acide et de sous-produits (gypse, carbonate de calcium)
- qualité physique de roche (formation de poussière lors de la manipulation)
- présence de carbone organique interférant avec la dissolution, interférant avec le processus, produisant par exemple des quantités excessives de  $\text{NO}_x$  et de nuisances malodorantes.
- présence d'autres composants comme le F, Fe, Al, interférant avec le processus, produisant par exemple des quantités excessives de  $\text{NO}_x$  ou d'émissions de fluorure ou produisant des boues thixotropiques (à cause des composés de Fe et Al) qui ne peuvent pas être facilement manipulées ; encrassage de l'équipement, en particulier les échangeurs de chaleur et les lignes de gaz d'échappement, peut être activé par de tels composants ; la possibilité de filtrer peut devenir affaiblie ; pour certaines qualités la présence de quantités limitées de tels composants peut être un avantage.
- présence d'autres composants comme le Si, As, Cd, qui peuvent être indésirables pour des raisons diverses et variées. Aussi, certaines traces d'éléments servent de micronutriments et leur présence est souhaitée.
- la possibilité de traiter toute roche phosphatée (ou des combinaisons) ne peut pas être évalué à partir des seules analyses : des tests à l'échelle de l'usine sont requis, et dans tous les cas, une longue expérience est nécessaire afin de combiner et d'optimiser la conception du processus, les paramètres de fonctionnement du processus et la qualité de la roche.

#### Avantages environnementaux réalisés

Un choix approprié de la roche phosphatée pour une usine de conception donnée sera :

- ←• minimiser l'acide nécessaire



- ←• optimiser le type et les quantités de sous produits
- ←• minimiser les émissions dans l'environnement

#### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable, mais pourrait être limité par la disponibilité d'une roche phosphatée d'une qualité convenable.

#### **Données économiques**

On peut supposer que les prix pour une roche avec peu d'impuretés augmenteront avec la demande [49, ERM, 2001].

#### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages au niveau du coût si l'efficacité du processus peut être accrue.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000, 49, ERM, 2001]

### **5.4.10 Choix de la roche phosphatée (2)**

#### **Description**

La production de gypse propre requiert l'utilisation de roche phosphatée avec de faible niveau d'impuretés. Aujourd'hui seules de faibles quantités de gypse sont utilisées à des fins telles que les matériaux de construction ou la chaussée de route. Cependant, considérant la taille et l'économie, les matériaux de construction, en particulier les produits pour la construction d'intérieur, sont un débouché possible pour de plus amples applications du sous produit du gypse. Pour permettre l'utilisation dans ce secteur de marché, il est important que le gypse contienne seulement des niveaux faibles de composants radioactifs.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• facilitation de la valorisation du phosphogypse
- ←• contamination potentielle moindre pour la dispersion dans l'environnement

### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

Le choix de la roche phosphatée à faible teneur en impuretés est aussi en pourparler suite à l'accumulation de cadmium dans les sols agricoles [49, ERM, 2001]. Cependant, l'obstacle majeur pour la valorisation du phosphogypse est de lui trouver un marché.

### **Données économiques**

On peut supposer que les prix pour une roche avec peu d'impuretés augmenteront avec la demande.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages au niveau du coût si le phosphogypse peut être valorisé.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000, 49, ERM, 2001]

## **5.4.11 Retrait du cadmium du $H_3PO_4$ par extraction réactive**

### **Description**

Le processus du retrait du cadmium a été installé dans l'usine en exemple en 1973 et a été appliqué après la décomposition humide des minerais avec l'acide sulfurique. Une version antérieure de ce processus comprenait plusieurs étapes d'extraction à contre-courant en utilisant l'isopropanol comme solvant et l'intention première était de retirer les composants organiques de l'acide phosphorique brut. Au début des années 1990, les normes de qualité pour les teneurs en métal, surtout pour le cadmium, ont augmenté. Par conséquent, l'usine en exemple a développé un processus qui sera appliqué avant les étapes d'extraction déjà en place.

Le retrait du cadmium peut être décrit comme suit :

←• le cadmium est retiré de l'acide phosphorique brut par une étape d'extraction en utilisant un solvant organique comprenant un mélange de solvants/amines inertes ou des composés d'ammoniaque avec un complexe de chlore comme contre ion

- ←• la phase organique est séparée
- ←• le cadmium est retiré de la phase organique par réextraction avec une phase aqueuse (contenant de l'acide chlorhydrique et un complexe de chlore de, par exemple, Zn ou Fe. Le mécanisme peut être compris comme la permutation du complexe de chlore et du cadmium entre les deux phases.
- ←• les phases sont séparées les unes des autres
- ←• le cadmium est retiré de la phase aqueuse.

La température de processus idéale est située entre 15 et 25 °C. Le processus peut être appliqué en continu ou par lot. Une condition spécifique est pré-requise pour l'application du processus : l'acide phosphorique est produit par l'utilisation de  $H_2SO_4$  à partir de la roche phosphatée, et non pas par l'utilisation de HCl ou  $HNO_3$ . Appliqué à l'acide phosphorique avec des teneurs en  $P_2O_5$  situées entre 28 et 58 % M/M, le cadmium peut être réduit de 95%.

Le cadmium est retiré de la phase aqueuse par précipitation comme une étape finale de processus après le retrait du cadmium. Ceci comprend ce qui suit :

- ←• séparation physique de la phase aqueuse de la phase organique
- ←• distillation de la solution d'acide chlorhydrique dilué
- ←• refroidissement de la solution concentrée résultant en la précipitation des composés de cadmium dans une modification cristalline fine
- ←• décantation des composés de cadmium précipités

Le filtrat restant après retrait de l'acide chlorhydrique et du cadmium est alimenté à nouveau vers l'acide phosphorique brut initial et l'acide chlorhydrique est recyclé vers l'étape d'extraction. Par conséquent, les liquides sont gérés dans un cycle fermé.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- efficacité de retrait du cadmium de 95%

### **Effets cross média**

- consommation d'énergie supplémentaire.

### **Données opérationnelles**

Voir Description.

### **Applicabilité**

Pour les applications spécifiques, par exemple pour les phosphates alimentés ou d'alimentation ou pour les applications pharmaceutiques, une utilisation de cette technique pourrait être recommandée [50, German UBA, 2002].

Pour la séparation de l'arsenic, une solution de  $Na_2S$  est ajoutée à l'acide brut, et le sulfide d'arsenic précipité est retiré par filtration.

La séparation du cadmium par un agent complexe tel que l'éther alkyle d'acide alkyldithiophosphorique peut aussi être classifié comme une réaction de précipitation car le complexe de cadmium précipité est séparé sous forme solide soit directement soit après l'ajout d'un adjuvant de filtrage ou un absorbant. Un tel processus est utilisé à une échelle commerciale par Tessenderlo Chemie, Belgique.

Davantage de purification de l'acide phosphorique humide par précipitation des impuretés cationiques, surtout du Fe, Al, Mg, et Ca, est possible par neutralisation de l'acide avec de la soude caustique. Les phosphates de métal précipités sont filtrés sous pression de la solution de phosphate de sodium obtenue, qui contient du  $P_2O_5$  à 18 – 20 %. Afin de réduire les pertes en  $P_2O_5$  dans le gâteau de filtre de >10 % à <5 %, le gâteau de filtre est activé avec plus de soude caustique pour donner une solution de phosphate trisodique et des hydroxydes de métal précipités. Puisque l'acide phosphorique dans ce processus de neutralisation est converti en solution de sel de phosphate, ses utilisations sont limitées. Par exemple, l'acide phosphorique humide est utilisé pour la production de phosphates détergents (triphosphate de pentasodium) de cette manière dans l'UE [15, Ullmanns, 2001].

### **Données économiques**

Coût supplémentaire élevé.

### **Force motrice pour l'exécution**

Normes de qualité pour les qualités autres que pour celle des engrais.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[50, German UBA, 2002], Chemische Fabrik Budenheim (CFB), le processus n'est plus en fonctionnement..

## **5.4.12 Utilisation de séparateurs à entraînement**

### **Description**

Pour minimiser la contamination de l'effluent d'épurateur avec du  $P_2O_5$ , des vapeurs provenant des refroidisseurs flash et des évaporateurs à vide sont généralement d'abord conduites à travers un séparateur pour le retrait des gouttelettes d'acide phosphorique qui sont entraînées avec les vapeurs.

Malgré l'utilisation d'un séparateur, d'un épurateur de gaz et d'un condenseur, les effluents peuvent contenir de faibles niveaux d'acide phosphorique. Le retrait du phosphate peut être réalisé par l'application de phosphate d'ammoniaque de magnésium (struvite) ou par la précipitation du phosphate de calcium. Bien que plusieurs usines de recyclage de phosphore aient été mises en service, le retrait du phosphore n'a pas encore été mis en pratique dans les usines d'acide phosphorique.

### **Avantages environnementaux réalisés**

Efficacité accrue du  $P_2O_5$  et réduction des émissions de phosphate dans l'eau.

### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable où le refroidissement flash ou l'évaporation sous vide est appliqué.

Un effet semblable est réalisé par l'utilisation des pompes à anneau liquide ou de l'épuration avec le recyclage du liquide de l'anneau ou de l'épuration.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie. Pourrait être une nécessité pour le recyclage de l'acide fluosilicique.

### **Force motrice pour l'exécution**

Empêche les émissions.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

## **5.4.13 Options d'élimination et de valorisation du phosphogypse**

### **Description**

Aujourd'hui, toutes les usines de l'UE pratiquent l'élimination en décharge [154, TWG on LVIC-AAF] puisque l'élimination vers la mer n'est plus acceptée.

Beaucoup des considérations dans la conception de la construction des zones d'élimination du gypse sont basées sur la nécessité de conserver tant le gypse que l'effluent de l'amas acide dans un circuit fermé. Pour éviter la pollution du sous-sol et des nappes phréatiques par du lixiviat et écoulement de phosphogypse contaminé et acide (eau de processus et eau de pluie), des mesures strictes de prévention sont nécessaires, telles que des fosses de collecte de suintements, des puits d'interception, des barrières naturelles et des systèmes de revêtement. De plus, pour empêcher ou minimiser la pollution de la zone environnante et des réseaux d'eau, il est nécessaire de prévoir tout débordement d'effluent. L'effluent requiert un traitement approprié, tel que l'immobilisation du  $P_2O_5$  soluble et des traces d'éléments par neutralisation, avant qu'il ne puisse quitter le système. En plus de l'application du contrôle lors de l'accumulation de dépôt de gypse, l'écoulement provenant des amas de gypse devra être traité pendant des années après la cessation de production de l'usine d'acide.

Une troisième et intéressante façon de gérer le problème de l'élimination du phosphogypse est d'améliorer la qualité du gypse, de sorte qu'il puisse être utilisé comme une ressource au même titre que le gypse naturel et de gypse de désulfurisation des gaz brûlés. Il existe de nombreux exemples d'utilisation du phosphogypse. Le Tableau 5.10 donne un aperçu des applications du phosphogypse. Il faut noter que différentes applications commerciales nécessitent différents types de gypse.

Dans le passé, tous les efforts pour l'utilisation du gypse n'ont pas été fructueux, essentiellement à cause des considérations de la qualité. Dans la plupart des cas les aspects de radioactivité du gypse ont présenté un problème particulier. Aussi l'acidité résiduelle ou la teneur en  $P_2O_5$  du gypse est un facteur important. L'application du phosphogypse requiert la production de gypse pur et propre.

	<b>CaSO<sub>4</sub> Anhydrite</b>	<b>Dihydrate CaSO<sub>4</sub> • 2H<sub>2</sub>O</b>	<b>Hémihydrate CaSO<sub>4</sub> • ½H<sub>2</sub>O</b>
Construction	ciment de ragréage de plancher (comme régulateur de niveau)	Ciment ( comme régulateur de niveau)	Plâtre (stucco), plaque de plâtre, plaques le plafond, blocks gypse, ragréage de plancher
Agriculture	traitement du sol comme une source de support de calcium de soufre et charge dans les insecticides et sous forme de charge dans la production d'engrais	support pour le traitement du sol et charge dans les insecticides, et sous forme de charge dans la production d'engrais	Comme une source de calcium et de soufre
Utilisations industrielles/autres	charge/pigment dans une variété d'applications	charge/pigment dans une variété d'applications, production de sulfates d'ammonium et d'acide sulfurique	charge/pigment dans une variété d'applications

**Tableau 5.10 : Aperçu des applications du phosphogypse [29, RIZA, 2000]**

### **Avantages environnementaux réalisés**

- la valorisation du phosphogypse serait la solution souhaitée.

### **Effets cross média**

- élimination dans la mer : le phosphogypse contient souvent une grange variété d'impuretés, certaines d'entre elles sont considérées comme potentiellement dangereuses pour l'environnement et la santé publique.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

La valorisation est généralement applicable, si un marché est disponible. Actuellement en Europe, uniquement du phosphogypse produit par Prayon S.A (Belgique) est utilisé à une échelle commerciale (80% de la production totale), où le gypse est utilisé comme du plâtre. En Finlande (Kemira), une partie du phosphogypse est appliquée dans l'industrie du papier. Aux Pays-Bas (Kemira), l'application du phosphogypse dans une variété de produits du bâtiment à base de gypse (plâtre, blocs de construction, plaque de plâtre) a été démontrée à une échelle pilote avec des résultats positifs.

[33, VITO, 2005] rapporte que le principal obstacle lors de la valorisation du phosphogypse est le transport à faible coût.

### **Données économiques**

Des avantages au niveau du coût en cas de valorisation du phosphogypse.

### **Force motrice pour l'exécution**

Besoin d'éliminer ou (mieux) de valoriser le volume important du phosphogypse sous produit .

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000, 33, VITO, 2005]

## **5.4.14 Amélioration du phosphogypse**

### **Description**

Il semble que beaucoup des impuretés présentes dans le phosphogypse sont enrichies dans les particules les plus petites du gypse. Parmi ces impuretés on trouve le mercure, métal lourd courant, les radionucléides et les lanthanides. En séparant la fraction granulométriques des particules les plus petites, la qualité du gypse restant peut, ainsi, être améliorée de manière importante. La séparation peut être réalisée en passant le gypse à travers un hydrocyclone, tel qu'il a été démontré à une échelle pilote par Kemira et Hydro Agri aux Pays-Bas [29, RIZA, 2000]. Dans ce cas, seulement 4% de la quantité totale du gypse a été séparée comme fines. L'application de cette technique à une échelle commerciale ne nécessiterait pas d'hydrocyclones plus grands que ceux utilisés à l'échelle pilote, mais nécessiterait de multiples hydrocyclones et par conséquent l'encrassage ne serait pas un problème.

Un avantage supplémentaire de la séparation des particules les plus petites des boues de gypse peut être une amélioration des caractéristiques de lavage et de filtrage du gypse. Les tests de l'usine pilote Kemira et Hydro Agri aux Pays-Bas montraient que lors du lavage et de la filtration des boues restantes après séparation granulométriques via des hydrocyclones, une quantité importante de  $P_2O_5$  était encore retirée du gypse malgré le fait que Kemira utilise un filtre de désintégration dans son processus régulier. Par conséquent, il serait techniquement possible de renvoyer ce  $P_2O_5$  vers le processus, augmentant

ainsi l'efficacité d'ensemble du  $P_2O_5$ . Après filtration à vide, il reste un gâteau de gypse avec une teneur en humidité inférieure à 10%. Une telle valeur est requise par l'industrie du gypse pour un traitement supplémentaire du gypse en produits.

Les fines qui sont séparées dans l'hydrocyclone sont relâchées comme une boue diluée (0,5 – 1 pds-%). Il est difficile de trouver une application utile de cette fraction à cause de la teneur relativement élevée en impuretés des fines. Il reste alors deux options de base pour l'élimination discutée plus haut, c'est-à-dire l'évacuation dans la mer ou le stockage sur terre. Dans le dernier cas, les fines devront d'abord être recyclées à partir des boues, par exemple par filtration.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• du phosphogypse plus propre pour réutilisation ou élimination
- ←• potentiel pour l'augmentation de l'efficacité du  $P_2O_5$  du processus de production.

#### **Effets cross média**

- ←• consommation d'électricité
- ←• il faut considérer la fraction produite contenant un haut niveau d'impuretés

#### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable, mais pas démontrée à l'échelle commerciale

#### **Données économiques**

Avantages au niveau du coût si le phosphogypse peut être valorisé.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages environnementaux et économiques.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000] Kemira Agro Pernis é réalisé des tests pilotes avant de fermer. Le but principal de ces tests était de rendre le gypse convenable pour, par exemple, les travaux de construction.

### **5.4.15 Processus thermique**

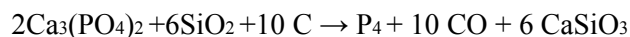
#### **Description**

Au sujet du processus thermique, voir aussi [155, European Commission, 2006].



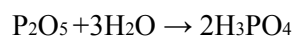
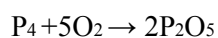
La production d'acide phosphorique thermique est effectuée en deux étapes. Première étape, le phosphore élémentaire est produit à partir de la roche phosphatée. Deuxième étape, le phosphore élémentaire est oxydé avec de l'air en  $P_2O_5$ , qui est ensuite hydraté pour produire de l'acide phosphorique.

Le phosphore élémentaire est obtenu à partir de la roche phosphatée. L'usine en exemple utilise un mélange de roche sédimentaire et de roche ignée. Le processus démarre avec le meulage de la roche phosphatée. La roche phosphatée meulée est mélangée à la boue comprenant de l'eau, de l'argile et des flux de déchets variés contenant du phosphore, pour produire des galets dans un granulateur. Les galets sont frittés dans un fourneau à une température d'environ 800 °C. Le phosphore est relâché des galets frittés par le chauffage des galets à environ 1500 °C dans un fourneau à résistance électrique avec de la coke (pour fournir un environnement à réduction) et des graviers (formation de scorie). La réaction d'ensemble peut être résumée comme suit :



Le processus produit essentiellement du phosphore gazeux, du monoxyde de carbone et une scorie liquide. La phase gazeuse est d'abord passée par un filtre électrique pour retirer la poussière (poussière Cottrell). Ensuite, le phosphore gazeux est recyclé complètement par condensation. La phase gazeuse restante comprend essentiellement du monoxyde de carbone. Ce gaz est utilisé comme carburant sur site (par ex. dans les fourneaux de frittage) et est vendu à la centrale électrique proche. Le gaz restant, s'il y en a, est évacué. La scorie liquide est vidée du fourneau en lots, et produit un sous-produit : une scorie de phosphore (la majeure partie) et une scorie de ferrophosphore (une petite partie). Après davantage de traitement, la première est utilisée comme matériau de fondation dans les grands travaux de construction, alors que la dernière est utilisée comme additif pour l'acier dans l'industrie du fer et de l'acier. L'efficacité du P-recyclage du processus du phosphore est d'environ 94%. Le phosphore restant finira essentiellement dans la scorie du fourneau (sous la forme de phosphate non réagi). Des quantités infimes finissent dans le ferrophosphate (comme un alliage) et la poussière Cottrell.

Pour produire de l'acide phosphorique à partir du phosphore élémentaire, le phosphore est d'abord apporté dans une cuve de réaction avec de l'air, après quoi le phosphore s'oxyde en  $P_2O_5$ . La chaleur dégagée par cette réaction est utilisée pour la génération de vapeur à haute pression. Ensuite, le  $P_2O_5$  est contacté avec de l'acide phosphorique dilué, et réagit avec l'eau présente dans l'acide pour former de l'acide phosphorique.. Deux configurations sont utilisées pour ce processus. Dans un cas, l'absorption du  $P_2O_5$  par de l'acide phosphorique dilué est effectuée dans la même unité de réaction que là où l'oxydation du phosphore a lieu. Dans l'autre cas, la réaction du  $P_2O_5$  en acide phosphorique est effectuée dans une tour d'absorption séparée, permettant le recyclage de l'énergie sous forme de vapeur à haute pression.. La production d'acide phosphorique à partir du phosphore élémentaire est représentée par les réactions suivantes :



#### **Avantages environnementaux réalisés**

- production d'acide plus pur

#### **Effets cross média**

Le Tableau 5.11 présente un exemple de niveaux d'émission et de production co-générée et le Tableau 5.12 les niveaux typiques de consommation pour la production de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par le processus thermique. Les sources principales d'émissions et de déchets dans la production de phosphore et d'acide phosphorique à partir du phosphore élémentaire sont :

1. le frittage des galets de roche phosphatée et le séchage des cokes dans le fourneau de frittage. le gaz d'échappement du fourneau de frittage contient une grande variété de polluants tels que de la poussière, du fluorure, du phosphate, des métaux lourds, des nucléides radioactifs et du  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$ .

Le gaz d'échappement provenant des fours est nettoyé dans des systèmes d'épurateur à deux étapes avec des circuits d'eau fermés avant d'être émis dans l'air. Pour empêcher l'accumulation, les polluants sont retirés du flux d'eau circulant de lavage par la neutralisation suivie par la floculation et la séparation des solides. Les solides obtenus sont renvoyés dans le processus soit via la station des boues soit via la roche phosphatée (après séchage).

2. La calcination de la poussière Cottrell, l'évasement du gaz carburant et le drainage de la scorie liquide à partir du fourneau de phosphore.

3.

La phase gazeuse produite dans le fourneau à phosphore contient une quantité considérable de poussière (dite poussière Cottrell) qui est retirée à travers un filtre électrostatique. En conséquence des boucles fermées (réutilisation des flux de déchets) dans le processus, la poussière est enrichie en métaux lourds (essentiellement du zinc) et radionucléides (tels que le  $^{210}\text{Po}$  et le  $^{210}\text{Pb}$ ). La poussière est mélangée avec de l'eau et recyclée vers les stations des boues. Cependant, à cause de la forte teneur en zinc de la poussière, une partie est retirée pour empêcher une accumulation excessive. La poussière est calcinée (émission de poussière, de F et de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans l'air) et stockée. Dans un futur proche, le stockage sera remplacé par un dispositif de stockage spécial pour toutes sortes de déchets radioactifs.

Après recyclage du phosphore contenu dans le gaz, le reste du gaz comprend essentiellement du monoxyde de carbone. Ce gaz est utilisé comme carburant sur site (par ex. dans les fourneaux de frittage) et est vendu à la centrale électrique proche. Le gaz restant, s'il y en a, est évacué, ce qui contribue aux émissions de  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$  dans l'air. Les vapeurs relâchées lors du drainage des scories liquides à partir du fourneau de phosphore, sont retirées, et lavées avec de l'eau dans un épurateur équipé avant d'être émis dans l'air. Les effluents du processus qui ont été en contact avec le phosphore sont envoyés vers la station d'épuration. après traitement 'sédimentation suivie par la neutralisation, floculation et séparation des solides formés) 70 à 90 % de l'eau est recyclée vers le processus. L'eau restante est traitée avec de la chaux pour retirer plus de  $\text{P}_2\text{O}_5$  puis traitée dans une usine de traitement des eaux usées biologiques avant d'être évacuée dans la mer. Tous les solides sont recyclés vers le processus.

3. L'oxydation du phosphore dans l'usine d'acide et retrait de l'arsenic de l'acide.

Le gaz d'échappement des tours d'acide est contaminé par des traces de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et d'acide phosphorique. Pour minimiser les émissions, le gaz d'échappement est refroidi et lavé avec de l'acide et de l'eau recyclés, et ensuite traité dans un épurateur équipé (acide dilué) et un dispositif antibuée. La purge du système de recyclage est réutilisée soit dans une usine de purification d'acide phosphorique humide soit dans une station de boue. Les émissions de l'usine d'acide sont faibles comparées aux émissions de l'usine de frittage et de l'usine de phosphore.

Dû aux domaines spécifiques d'application (par ex. additif alimentaire et de boissons), des traces d'arsenic présentes dans l'acide phosphorique ont été retirées. À cette fin, du sulfure de soude ( $\text{NaHS}$ ) est ajouté à l'acide, sur lequel l'arsenic est précipité sous forme de sulfures d'arsenic ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Après séparation et davantage de traitement, le dernier est obtenu dans une forme concentrée et stockée comme déchets chimiques dangereux.

Émission ou génération de		Par tonne de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
		Niveau	Unité
dans l'air	Phosphate (P)	0.6	kg
	Fluore (F)	0.1	
	Poussière	0.4	
	Cadmium	1.0	g
	Plomb	6.0	
	Zinc	5.9	
	Po-210	3.5	MBq
	Pb-210	0.3	
dans l'eau	Phosphate (P)	0.7	kg
	Fluore (F)	0.7	
	Cadmium	0.2	g
	Mercure	<0.01	
	Arsenic	<0.07	
	Métaux lourds	14	
	Po-210	0.05	MBq
	Pb-210	0.06	
sous produit	gaz carburant <sup>(1)</sup>	1500 – 1600	Nm <sup>3</sup>
	scorie de fourneau de phosphore	3.2	tonnes
Waste	poussière de Cottrell	3.2	kg
	gâteau de filtre de sulfure d'arsenic	0.1	
(1) En 1998 environ 20 % de ce gaz était évase			

**Tableau 5.11 : Niveaux d'émission et de production co-générée pour la production de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> thermique [29, RIZA, 2000]**

### Données opérationnelles

Le Tableau 5.12 donne les niveaux de consommation types pour la production de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> thermique.

Consommation de	Par tonne de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Niveau	Unité
Roche phosphatée	3.0 – 3.4	tonnes
Argile	0.2 – 0.3	
Cokes	0.5 – 0.6	
eau de processus	40	m <sup>3</sup>
refroidissement	120	
énergie électrique	5700 – 6000	kWh
gaz naturel	n.d.	
vapeur	n.d.	

n.a. = non disponible
-----------------------

**Tableau 5.12 : niveaux de consommation types pour la production de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  thermique [29, RIZA, 2000]**

### **Applicabilité**

Aujourd'hui, environ 20% seulement du phosphore produit est converti en acide phosphorique. Dans le passé, une quantité considérable d'acide phosphorique thermique était utilisée pour la production de sels de phosphate de sodium. De plus en plus cependant, de l'acide phosphorique thermique est remplacé (sur la base des données économiques) par de l'acide phosphorique humide purifié. L'acide phosphorique thermique est presque exclusivement produit pour des applications spécifiques qui requièrent un acide très pur tel que le traitement de surfaces en métal dans l'industrie de la microélectronique et l'acidulation de boissons.

### **Données économiques**

Des coûts plus élevés de production par tonne de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  comparés aux processus humides.

### **Force motrice pour l'exécution**

Besoin de la pureté du produit

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000], Thermphos International, Vlissingen

## **5.5. MTD pour l'acide phosphorique**

MTD consiste à appliquer les MTD communes présentées en Section 1.5.

MTD pour le stockage consiste à appliquer les MTD présentées dans [5, European Commission, 2005].

MTD pour les installations existantes utilisant un processus humide consiste à réaliser des efficacités  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 94,0 – 98,5 %, par exemple en appliquant une ou une combinaison des techniques suivantes :

- processus dihydraté ou processus dihydraté amélioré (voir Section 5.4.1)
- augmentation du temps de résidence (voir Section 5.4.1)

- processus de recristallisation (voir les Sections 5.4.3, 5.4.4 et 5.4.5)
- désintégration (voir la Section 5.4.6)
- filtration à double étape (voir Section 5.4.4. et 5.4.5)
- recyclage de l'eau à partir de la pile de phosphogypse (voir Section 5.4.1)
- sélection de la roche phosphatée (voir les Sections 5.4.9 et 5.4.10)

MTD pour les nouvelles installations consiste à réaliser des efficacités pour le  $P_2O_5$  de 98,0 % ou plus, par exemple en appliquant un processus de recristallisation à filtration à double étape (voir les Sections 5.4.4 et 5.4.5).

MTD pour le processus humide consiste à minimiser les émissions de  $P_2O_5$  par l'application d'une ou une combinaison des techniques suivantes (voir Section 5.4.12) :

- séparateurs à entraînement, où des refroidisseurs à vide et/ou évaporateurs à vide sont utilisés
- pompes à liquide en circuit fermé avec recyclage du liquide du circuit vers le processus
- épuration avec recyclage du liquide d'épuration

MTD consiste à réduire les émissions de poussières issues du meulage de roche, par exemple par l'application de séparateurs à tissu ou filtres céramiques et pour atteindre les niveaux d'émission de poussière de 2,5 – 10 mg/Nm<sup>3</sup> (voir la Section 5.4.8).

MTD consiste à empêcher la dispersion de poussière de roche phosphatée en utilisant des courroies de convoyeurs couvertes, un stockage en intérieur, et des nettoyages/balayages fréquents des sols de l'usine et du quai (voir la Section 5.4.8).

MTD consiste à réduire les émissions de fluorure par l'application d'épurateurs avec des liquides d'épuration appropriés et à réaliser des niveaux d'émission de fluorure de 1 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> exprimé en HF (voir Section 5.4.7).

MTD pour les processus humides consiste à mettre sur le marché l'acide phosphorique et fluosilicique générés, et si il n'y a pas de marché, à les éliminer, Par mesures de précaution concernant la pile de phosphogypse et le recyclage de l'eau provenant de ces piles (voir la Section 5.4.13).

MTD pour les processus humides consiste à empêcher les émissions de fluorure dans l'eau, par exemple par l'application d'un système de condensation indirect ou par une épuration avec recyclage ou mise sur le marché de liquide d'épuration (voir la section 5.4.7).

MTD consiste à traiter les eaux usées par l'application d'une combinaison des techniques suivantes (voir la Section 5.4.7) :

- ←• la neutralisation à la chaux
- ←• la filtration et en option la sédimentation
- ←• le recyclage des solides vers la pile de phosphogypse

## **6 ACIDE FLUORHYDRIQUE**

### **6.1 Information Générale**

La capacité de production dans l'UE est d'environ 300 000 tonnes de HF par an. Environ 80% de la production est sous forme anhydre et le reste sous forme aqueuse. La moitié de cette production est utilisée en interne comme un intermédiaire entre les sociétés productrices alors que l'autre moitié est vendue sur le marché. Les principales applications, en plus de son utilisation comme matière première pour les fluorocarbones, sont celles des processus de l'acier, du verre et d'alkylation de l'industrie. Le marché a été assez statique ces dernières années. Le HF est aussi utilisé comme matière première pour les

sels non organiques, les hydrochlorofluorocarbones, et les hydrocarbures perfluorés, ainsi que les polymères fluorés.

Différents niveaux de qualité de HF sont requis par le marché, ce qui peut nécessiter différentes mesures de purification selon les besoins.

Les producteurs ont préparé ensemble les lignes de conduites et les recommandations sur la manipulation et la fabrication sécurisée s du HF au long des 25 dernières années en prenant en compte la nature corrosive et toxique de la substance.

Les usines de l'UE sont situées en République Tchèque, au RU, en Allemagne, en France, en Italie, en Espagne et en Grèce. Le Tableau 6.1 présente la production des usines en Europe. La majorité des usines ont été construites entre 1917 et 1989, mais toutes ont subi des rénovations importantes au cours des douze dernières années. La taille de l'usine varie de moins de 5 000 à plus de 40 000 tonnes/an. En Europe, environ 400 personnes au total sont employées directement dans le domaine de la fabrication de HF.

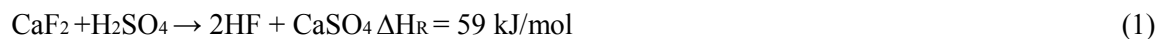
Entreprise
Arkema SA, (anciennement Atofina SA), Pierre-Bénite
Lanxess, (anciennement Bayer AG), Leverkusen
Derivados del Fluor SA, Ontón
Fluorchemie Dohna GmbH, Dohna
Fluorchemie Stulln GmbH, Stulln
Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH
INEOS Fluor Limited, Runcorn
Chemical Works Lubon S.A., Lubon
Phosphoric Fertilizers Industry SA, Thessaloniki
Solvay Fluor GmbH, Bad Wimpfen
Solvay Fluor Italy, Porto Marghera
Spolchemie AS, Ústí nad Labem

**Tableau 6.1 : Usines de production de HF en Europe**  
[6, German UBA, 2000, 22, CEFIC, 2000, 24, Drevetton, 2000]

## 6.2 Processus et techniques appliquées

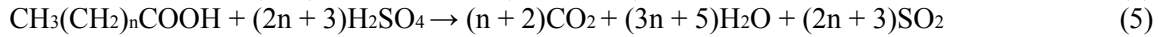
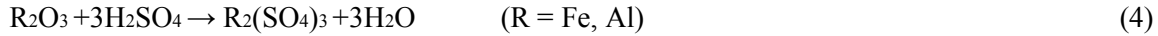
### 6.2.1 Aperçu

Le fluorure d'hydrogène et l'acide fluorhydrique sont produits par la conversion de spath-fluor sec en utilisant de l'acide sulfurique concentré à des températures élevées selon la réaction suivante :

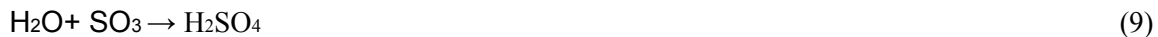


Il y a des réactions secondaires dues aux impuretés continues dans le spath-fluor. Celles-ci se produisent en même temps que la principale réaction, formant, par exemple du tétrafluorure de silicium, du dioxyde

de soufre, du sulfure d'hydrogène, du dioxyde de carbone, de l'eau et du soufre élémentaire selon les équations de réactions suivantes :



Le H<sub>2</sub>S formé par la réaction (7) est converti en soufre selon la réaction (8). L'eau formée par ces réactions est retirée des gaz de la réaction par absorption dans l'acide sulfurique. De l'oléum est ajouté pour fournir le SO<sub>3</sub> qui réagit selon l'équation (9) pour conserver la concentration d'acide sulfurique alimenté vers le réacteur, à un niveau constant.



Comme alternative, le HF peut être produit en partant du H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (voir la Section 6.4.10).

## 6.2.2 Spath-fluor

[22, CEFIC, 2000]

La matière première pour la production de HF est le spath-fluor, qui est extrait des mines avec une teneur en masse située entre 30 et 60% du CaF<sub>2</sub> dans le minerai brut. Le minerai brut est broyé et le CaF<sub>2</sub> est séparé des autres minéraux par flottation physique sur le site minier. Les produits chimiques de la flottation actuellement utilisés sont essentiellement des acides de graisse végétale saturée et non saturée. Ils restent dans la spath-fluor, qui devrait idéalement contenir du CaF<sub>2</sub> à au moins 97% pour l'utiliser comme « spath acide ».

Le Tableau 6.2 présente les composants du spath acide. Le spath acide ne devrait pas contenir de fractions supérieures à 0,2 mm de diamètre. Il est transporté vers l'utilisateur en vrac avec une teneur en eau d'environ 10 % pour minimiser la génération de poussière.

Le spath-fluor doit être séché avant d'être alimentée dans l'usine de fluorure d'hydrogène. Ceci est généralement effectué dans des séchoirs de gaz brûlés chauffés directement à environ 120°C. Il existe aussi des usines sans équipement de séchage du spath, mais qui achètent le spath déjà sec ailleurs.

composant	Portion (teneur massique en %) Valeurs maxima acceptables
CaF <sub>2</sub>	>97.0
SiO <sub>2</sub>	<2.0
CaCO <sub>3</sub>	<2.0



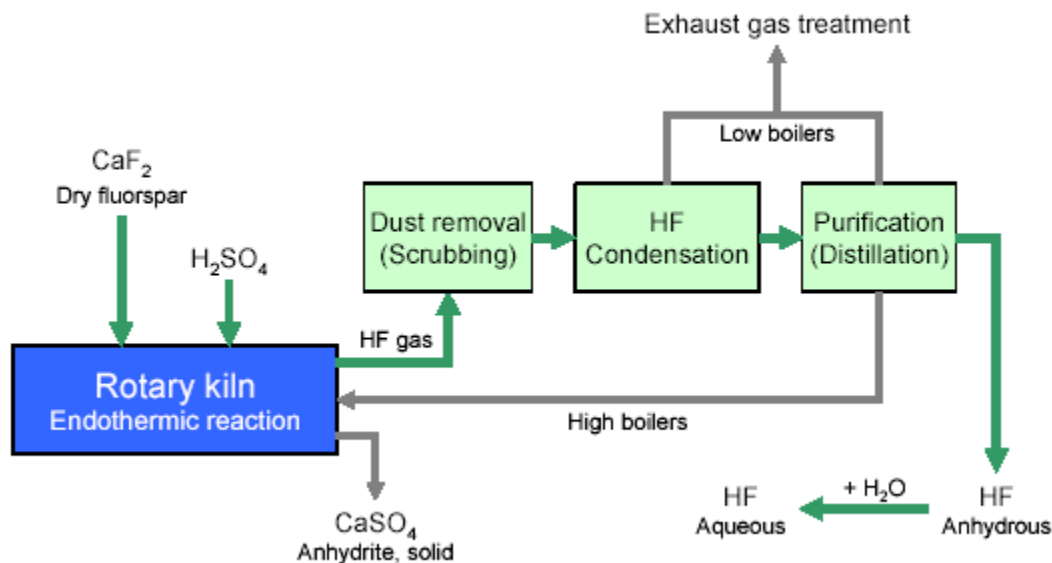
oxydes résiduels (Fe et Al)	<2.0
MgCO <sub>3</sub>	<1.0
BaSO <sub>4</sub>	<1.0
Sulfides sous la forme S	<0.05
Phosphates sous la forme P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.2
Produits chimiques de flottation (acides de graisse saturée et non saturée)	<0.3

**Tableau 6.2 : Composants dans le spath acide**  
[22, CEFIC, 2000]

### 6.2.3 Étape de réaction et options pour augmenter la capacité

La Figure 6.1 donne un aperçu de la production de HF. Les processus du HF utilisés sont généralement en continu, utilisant des fours rotatifs pour gaz brûlés chauffés indirectement. Le SO<sub>3</sub> est fourni sous forme d'oléum, mélangé à de l'acide sulfurique concentré neuf (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 95 à 99 %) et à de l'eau, et des solides contenant de l'acide sulfurique, recyclés après utilisation comme moyen d'épuration pour l'épuration et de condensation des gaz de processus faisant partie de l'usine. À partir de là, le mélange est appelé « acide sulfurique libre », et a une concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 90 à 95 %. L'énergie de réaction endothermique est fournie par chauffage de l'acier du four jusqu'à environ 450 °C.

L'usine entière de H F est maintenue sous aspiration pour minimiser les émissions de HF. Les réacteurs ont été scellés avec soin pour empêcher la pénétration de l'air afin de minimiser le volume d'effluent gazeux.



Traitement du gaz d'échappement  
chaudières inférieures  
CaF<sub>2</sub> – spath-fluor sec  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

retrait de la poussière (épuration) gaz de HF	HF Condensation	Purification (Distillation)
---	--------------------	--------------------------------

## Four Rotatif

réaction endothermique

chaudières supérieures

CaSO<sub>4</sub>

Anhydrite, solide

HF

Aqueux

Anhydre

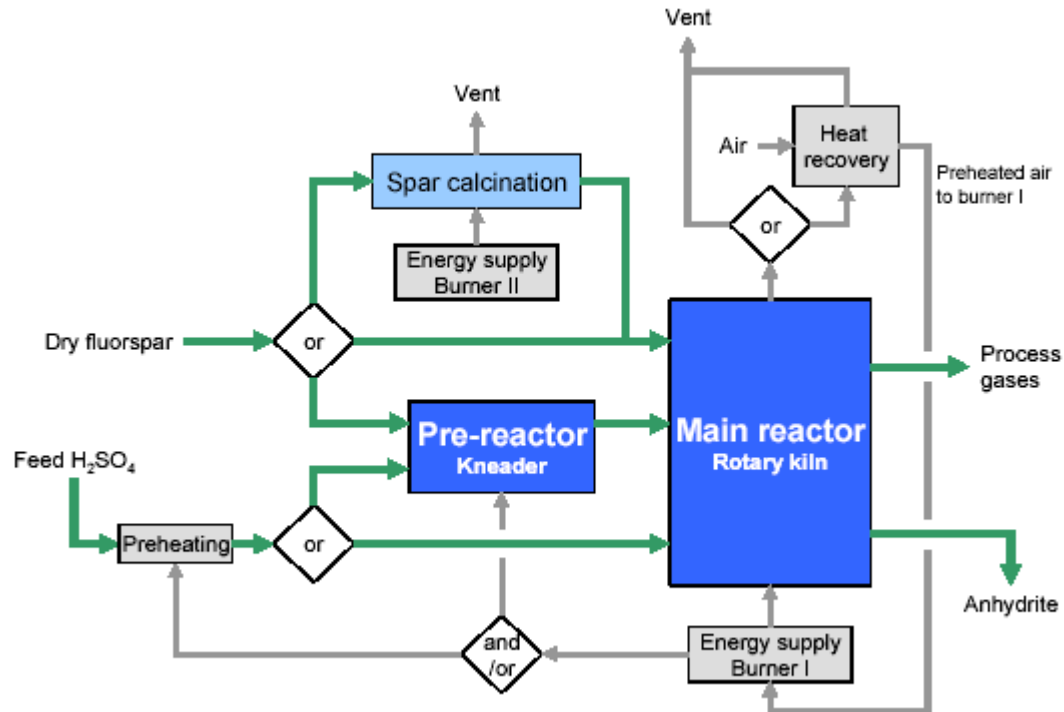
**Figure 6,1 : Aperçu de la production de HF. La figure est basée sur [22, CEFIC, 2000] et [20, Eurofluor, 2005].**

La surface chauffée du four nécessaire pour produire 1 tonne de HF/j est approximativement de 5 à 10 m<sup>2</sup> avec ce dispositif. Le spath-fluor sec n'est pas facilement mélangé à l'acide sulfurique ou aux produits chimiques de flottation. Le Tableau 6.3 présente les options pour réaliser une capacité de production de HF plus importante pour un four donné et la Figure 6.2 illustre l'option différente comprenant l'apport énergétique et le recyclage de la chaleur. La consommation d'énergie est réduite par le recyclage de la chaleur dans la plupart des usines, par préchauffage de l'air apporté vers le brûleur principal dans un récupérateur utilisant les gaz brûlés du four rotatif comme source de chaleur. La production de solution de HF induit une consommation de carburant plus importante, à cause du niveau plus élevé de H<sub>2</sub>O présent dans le four.

Préchauffage du H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
<b>Pré-réacteur (pétrisseur)</b>	Mélanger du spath-fluor et de l'acide sulfurique d'alimentation dans un pré-réacteur échauffé indirectement avant d'alimenter la masse partiellement réagit dans le four rotatif. Dans le pré-réacteur, le mélange de réaction passé de l'état liquide à l'état pâteux et collant et est extrêmement corrosif et abrasif. Il faut disposer de connaissances spécifiques concernant les matériaux de construction pour réduire la corrosion. L'utilisation des pré-réacteurs peut réduire la surface chauffée du four de manière importante et typiquement de 30%.
<b>Calcination</b>	Calcination du spath-fluor séché, en le chauffant directement avec des gaz brûlés contenant de l'oxygène à 400 – 450 °C. Le spath calciné est libre de tout éléments organiques; 95% sont brûlés en CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O et 5% sont émis sous forme de produits craqués. Ceci peut être facilement alimenté avec l'acide sulfurique. La formation de SO <sub>2</sub> est évitée et la surface chauffée du four nécessaire pour produire 1 tonne de HF/jour est seulement de 2,5 – 3 m <sup>2</sup>

**Tableau 6.3 : Options pour réaliser une capacité de production plus élevée pour un four donné.**

Les gaz de processus peuvent être évacués soit en fin d'alimentation soit au niveau de l'évacuation de l'anhydrite du four. Dans le premier cas, la température des gaz de processus quittant le système de réacteur est environ de 150 °C et environ 220°C dans le deuxième cas où la température de l'anhydrite est de l'ordre de 200 - 220 °C.



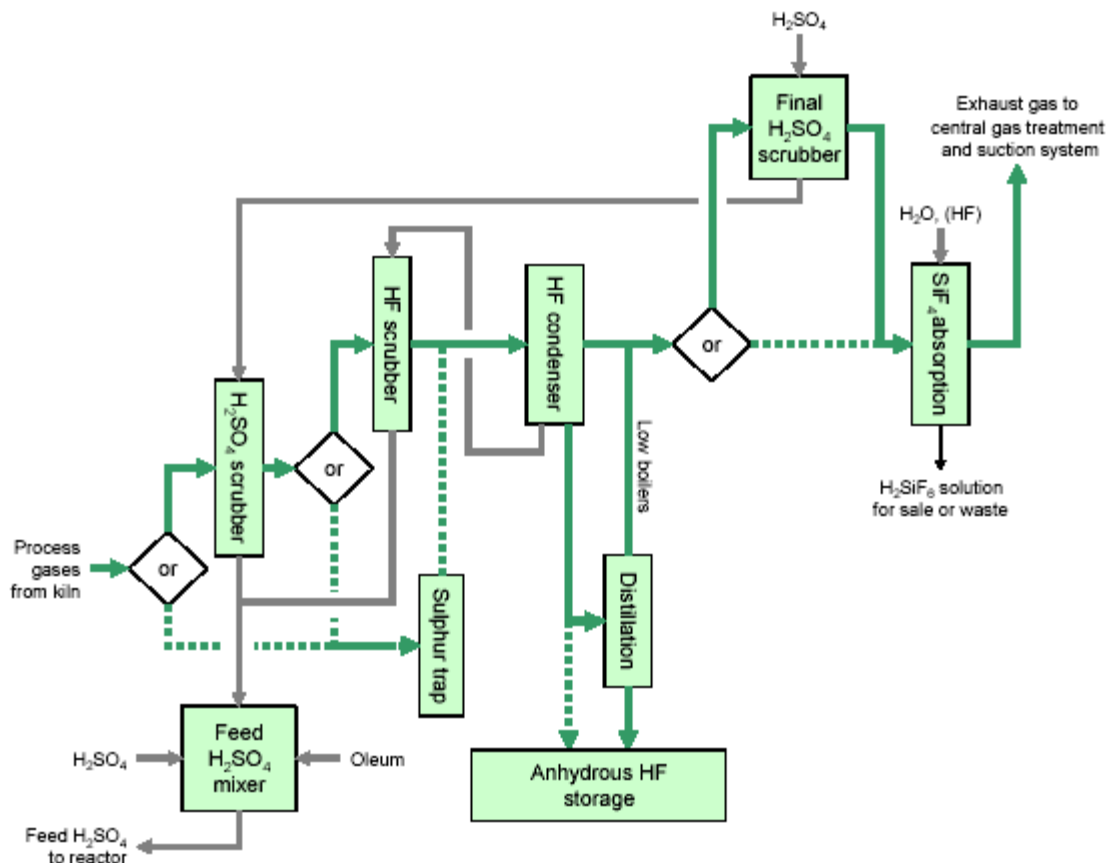
ventilation      calcinations de spath      recyclage de chaleur      air préchauffé vers le brûleur 1  
 alimentation énergétique, brûleur 2  
 spath-fluor sec  
**Pré-réacteur Pétrisseur**      **Réacteur principal, Four rotatif**  
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> d'alimentation  
 Préchauffage  
 ou  
 et/ou  
 alimentation énergétique, brûleur 1  
 gaz de processus  
 Anhydrite

Figure 6.2 : Augmenter la capacité de production pour un four donné et alimentation/recyclage d'énergie

## 6.2.4 Traitement du gaz de processus

Les gaz de processus quittant le contenu du réacteur, autre que la poussière et l'air infiltré, le H<sub>2</sub>O, le SO<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub>, le gaz de soufre, le SiF<sub>4</sub> et autres, avec des quantités dépendant de la qualité du spath-fluor utilisé. Les fonctions principales de cette partie d'une usine de HF sont :

- ←• retirer la poussière de CaF<sub>2</sub> et de CaSO<sub>4</sub>
  - ←• condenser le HF, et
  - ←• retirer les impuretés à faible et forte ébullition depuis le HF brut
  - ←
- ←Il existe différentes possibilités possibles pour réaliser ces objectifs tel que présenté dans la Figure 6.3.



épurateur final de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 Gaz d'échappement vers le traitement central du gaz et le système d'aspiration  
 condenseur de HF  
 absorption du  $\text{SiF}_4$   
 épurateur de HF  
 épurateur du  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 Gaz de processus issus du four  
 matières à faible ébullition  
 piège à soufre  
 Distillation  
 mélangeur du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  d'alimentation  
 Oléum  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  d'alimentation vers le réacteur  
 stockage du HF anhydre

**Figure 6,3 : Option de traitement du gaz de processus [22, CEFIC, 2000]**

Dans la plupart des usines, les gaz de processus sont d'abord épurés dans une colonne de pré-purification avec du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré pour retirer la poussière et l'eau et refroidir le gaz en deçà de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . L'épuration secondaire et la trempe sont réalisées avec du HF liquide pour retirer tout reste de poussière, de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et d'eau et pour refroidir le gaz à environ  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Dans cet épurateur de HF, le gaz de soufre est partiellement désublimé. Autrement, il est possible d'éviter d'utiliser les deux épurateurs ou seulement le deuxième épurateur et de faire passer les gaz à travers un piège à soufre refroidi. L'épurateur de HF et le piège à soufre doivent être nettoyés de manière périodique afin de retirer tout soufre désublimé. la fréquence de nettoyage dépend de la qualité des matières premières.

Les gaz refroidis et purifiés sont alors passés à travers des condenseurs, en utilisant de l'eau très refroidie

ou de la saumure comme moyen de refroidissement. Ici la plupart du HF est liquéfié, une partie du HF liquide est alimentée dans l'épurateur de HF, et l'autre partie, représentant la production propre de HF, est passée vers le stockage ou une colonne de distillation pour retirer les substances à faible ébullition dissoutes, essentiellement du  $\text{SO}_2$  et du  $\text{SiF}_4$ .

Les matières à faible ébullition quittant la colonne sont rassemblées avec les gaz résiduels provenant des condenseurs et passent à travers un épurateur final de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  où la plupart du HF est recyclé. Ensuite les gaz résiduels passent à travers l'absorbeur de  $\text{SiF}_4$ , où le  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  est produit sous forme d'une solution aqueuse. Dans les usines sans épurateur final de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de l'acide  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  avec une teneur relativement élevée en HF est produit.

Du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  froid provenant de l'épurateur final de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , qui contient du HF dissous, passé vers le premier épurateur de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (colonne de pré-purification), où il est chauffé au contact avec les gaz de processus du four. L'acide provenant de l'épurateur est mélangé dans une cuve avec du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neuf et de l'oléum pour produire du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  d'alimentation pour le processus de réaction.

Selon la qualité du HF après la distillation des matières à faible ébullition et de l'utilisation finale, une deuxième distillation peut être nécessaire pour retirer toute matière à forte ébullition, essentiellement du  $\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , comme tout le HF doit être évaporé, cette distillation nécessite une quantité importante d'énergie, estimée à 350 kg de vapeur par tonne de HF (0.6 GJ/tonne HF). La quantité correspondante d'énergie de réfrigération nécessaire pour condenser le HF doit aussi être prise en compte. Le HF liquide quittant le condenseur de tête est du HF pur. Une partie du HF est mélangée avec de l'eau pour produire du HF à des concentrations variées : 85, 73, 60 et 40 %. Le mélange est fortement exothermique et des systèmes de refroidissement suffisants sont nécessaires pour éviter les pertes de HF par évaporation. La production de HF de qualité électronique de haute pureté à partir de HF de qualité technique nécessite des usines spécifiques et des techniques analytiques sophistiquées.

## **6.2.5 Traitement du gaz de fin**

La quantité des gaz de fin devant être traités dépend de la composition du spath-fluor. Un traitement d'absorption à l'eau et/ou agent corrosif des gaz de fin produit un effluent aqueux neutralisé contenant des sulfates et des fluorures, par exemple des impuretés de silice dans le spath-fluor seront contenues dans l'anhydre ou relâchées sous forme de  $\text{SiF}_4$  dans les gaz de fin. Afin de réduire les concentrations de  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{F}^-$ , la précipitation avec des composés de calcium et les techniques de séparation des solides/liquides sont appliquées. Ceci produit un déchet solide ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ) qui peut être combiné avec le flux principal de sous produit anhydre. L'absorption de l'eau du  $\text{SiF}_4$  produit du  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  aqueux, qui dans certains cas peut être vendu ou utilisé comme matériau d'alimentation pour la fabrication de fluorures ou fluosilicates. Le  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  peut aussi être chimiquement combiné pour produire du  $\text{CaF}_2$  et de la silice.

## **6.2.6 Anhydrite sous-produite**

Le processus génère de l'anhydrite, du  $\text{CaSO}_4$ . Ceci peut, après davantage de traitement de complexité et d'effets cross média variés (c-à-d après neutralisation), être utilisé comme un produit de marché dans les industries du ciment ou comme liants pour le ragréage des sols. Ceci réduit la quantité de déchet à évacuée [6, German UBA, 2000]. Si on ne peut pas la mettre sur le marché, l'anhydrite est éliminée.

## **6.2.7 Stockage et manipulation du produit**

Le HF anhydre est un liquide, qui entre en ébullition à 19,5 °C. On peut le conserver à l'état liquide à une température faible, de préférence inférieure à 15 °C, en refroidissant ou en installant des condenseurs dans les conduits de ventilation du stockage qui condensent l'évaporation du HF. Le HF liquide est normalement stocké à pression atmosphérique dans des réservoirs en acier au carbone. Une fine couche protectrice de FeF<sub>2</sub> se forme rapidement ce qui empêche davantage de corrosion. La vitesse du liquide dans les conduits devrait être inférieure à 1 m/s pour éviter l'érosion de la couche de FeF<sub>2</sub>.

L'acide HF avec une concentration d'au moins 70% est stocké dans des réservoirs en acier au carbone. L'acide avec des concentrations inférieures à 70% est stocké dans des réservoirs en acier revêtu ou bien dans des réservoirs en polyéthylène.

## 6,3 Émissions actuelles et niveaux de consommation

### 6.3.1 Niveaux de consommation

Le Tableau 6.4 présente les niveaux de consommation d'énergie rapportés pour la production d'ammoniac.

Consommation de		par tonne de HF	Remarque	Référence
Matières premières	Spath-fluor (CaF <sub>2</sub> )	2100 – 2200 kg	de CaF <sub>2</sub>	[22, CEFIC, 2000]
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2600 – 2 700 kg	l'équivalent de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 100%	
produits chimiques auxiliaires	NaOH		pour l'épuration alcaline	
	Ca(OH) <sub>2</sub> , CaO		pour la neutralisation	
Utilités	vapeur	150 – 800 kg	pour la distillation, chauffage du four, refroidissement/condensation du HF. Concernant la consommation de carburant, une collecte de données établie en 1999 dans 11 sociétés montre : - 7 usines avec des niveaux situés entre 4,5 et 6,5 GJ/tonne HF - 2 usines avec des niveaux <4.5 GJ/tonne HF - 2 usines avec des niveaux >7 GJ/tonne HF	
eau de processus	0,5 – 25 m <sub>3</sub>			
eau de refroidissement	30 – 100 m <sub>3</sub>			
énergie électrique	150 – 300 kWh			
réfrigération	2–3GJ			
carburant	4-10GJ			

**Tableau 6.4 : Niveaux de consommation rapportés pour la production de HF**

### 6.3.2 Niveaux d'émission dans l'air

Le Tableau 6.5 présente les niveaux d'émission de poussière rapports. Le Tableau 6.6 montre les niveaux d'émissions en SO<sub>2</sub> et HF.

Émission de		kg/tonne HF	Remarque	Référence
Poussière	CaF <sub>2</sub>	0.05 – 0.1	Émissions moyennes provenant des gaz brûlés de séchoirs chauffés directement et/ou de gaz à transport pneumatique, réduits en utilisant des cyclones et des filtres. Les valeurs moyennes maxima sont de 0,50 kg/tonne de HF, selon l'étendue du transport pneumatique et du nombre de silos de stockage (concentrations moyennes annuelles de 24 – 45 mg/Nm <sup>3</sup> )	[22, CEFIC, 2000]
		0.01 – 0.05	Une usine sans section de séchage, c'est-à-dire que le spath-fluor a été pré-séché. La valeur maximum est de 0,15 kg/tonne de HF (concentrations annuelles moyennes de 10 – 20 mg/Nm <sup>3</sup> )	
			Une augmentation des émissions de poussière (typiquement de 0,005 kg/t de HF) et des émissions de composés de carbone organique (environ 0,1 kg/tonne de HF) se produit dans la calcination spath, où une ventilation supplémentaire est nécessaire.	
		<0.07	Filtration de la poussière de CaF <sub>2</sub>	[6, German UBA, 2000]
	CaSO <sub>4</sub>	0.05 – 0.1	À partir d'un processus de neutralisation d'anhydrite et des traitements supplémentaires, qui n'est pas évité lors de la mise en décharge ou du déversement dans les rivières ou la mer. L'abattement comprend les cyclones, filtres et/ou épurateurs humides. Maximum : 0,25 kg/tonne de HF, selon les différents types de traitement	[22, CEFIC, 2000]
	CaO et/ou Ca(OH) <sub>2</sub>	<0.001	L'équipement de filtration est utilisé pour réduire les émissions de poussière qui sont générées lors de la manipulation du CaO et/ou du Ca(OH) <sub>2</sub> nécessaires pour la neutralisation de l'anhydrite.	
	CaF <sub>2</sub>		25,6 mg/Nm <sup>3</sup> (2000), 13 mg/Nm <sup>3</sup> (2004), valeurs moyennes. 3,4 – 4,2 mg/Nm <sup>3</sup> ont été réalisées (chiffre officiel de 2004)	Solvay, Bad Wimpfen
			35 mg/Nm <sup>3</sup> (2001), 15 mg/Nm <sup>3</sup> (2004), valeurs moyennes.	Fluorchemie, Stulln
			15,9 mg/Nm <sup>3</sup> (2000), 18,8 mg/Nm <sup>3</sup> (2003), valeurs moyennes.	Fluorchemie, Dohna

**Tableau 6.5 : Niveaux d'émission de poussière rapportés pour la production de HF**

Émission de	kg/tonne HF	Remarque	Référence
SO <sub>2</sub>	0.010	Moyenne annuelle, épuration alcaline, concentration <20 mg/m <sup>3</sup> , autres paramètres de cette usine : (par tonne de HF) NO : 0,325 kg, NO <sub>2</sub> : 0,056 kg, CO : 0,054 kg	[6, German UBA, 2000] [28, Comments on D2, 2004]
	0.007	Moyennes annuelles, épuration alcaline, concentration <20 mg/m <sup>3</sup> . Données plus récente : <0.020 kg de SO <sub>2</sub> /tonne de HF à des concentrations <10 mg/m <sup>3</sup>	
0.017			
	0.3 – 0.5	Épuration à l'eau, maximum : 1 kg/tonne de HF	[22, CEFIC, 2000]
	0.001 – 0.01	Épuration alcaline, maximum : 0,065 kg/tonne de HF	
Fluorures sous forme de HF	0.002	Moyennes annuelles, épuration alcaline, concentration <5 mg/m <sup>3</sup> . Données plus récente : <0.020 kg de HF/tonne de HF à des concentrations <0,6 mg/m <sup>3</sup>	[6, German UBA, 2000] [28, Comments on D2, 2004]
0.005			
0.002			
	0.005 – 0.015	Maximum : 0,1 kg/tonne de HF. Les niveaux relâchés dépendent de l'efficacité et de la complexité du traitement d'absorption et d'anhydrite	[22, CEFIC, 2000]

**Tableau 6.6 : Émissions de SO<sub>2</sub> et de fluorures rapportées**

### 6.3.3 Effluents liquides et déchets solides

Le Tableau 6.7 présente les niveaux d'émission rapportés dans les effluents liquides à partir de la production de HF. Le Tableau 6.8 présente les niveaux rapportés des déchets solides.

Paramètre	kg/tonne HF	Remarque	Référence
SO <sub>4</sub> 2-	0.7 – 20	La quantité des gaz de fin devant être traités dépend de la composition du spath-fluor. Un traitement d'absorption à l'eau et/ou agent corrosif des gaz de fin produit un effluent aqueux neutralisé. La neutralisation avec la chaux, l'ajout d'agents de coagulation, la sédimentation, la filtration [6, German UBA, 2000]	[22, CEFIC, 2000]
Fluorure _0.07 – 1			
SS _0.1 – 1			

**Tableau 6.7 : Niveaux d'émissions rapportés en effluents liquides provenant de la production de HF**

Paramètre	kg/tonne HF	Remarque	Référence
-----------	-------------	----------	-----------



CaSO <sub>4</sub>	environ 3700	S'il ne peut pas être mis sur le marché comme élimination de sous produit. Le CaSO <sub>4</sub> contient du H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> non réagit	[22, CEFIC, 2000]
	5–50	Les solides provenant de la précipitation du SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> et F <sup>-</sup> provenant des effluents de l'épurateur. Cette quantité peut être combinée avec le flux principal du sous produit anhydrite.	
CaF <sub>2</sub> 6–70			

**Tableau 6.8 : Niveaux d'émissions rapportés pour les déchets solides provenant de la production de HF**

## 6.4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD

### 6.4.1 Conception du transfert de chaleur

#### Description

Un des problèmes essentiel du transfert de chaleur dans la fabrication du HF provient de la limitation existante pour l'apport suffisant d'énergie à la réaction principale. Cette limitation est due à :

- ←• des propriétés des produits en poudre, parce qu'ils deviennent visqueux et collants, et des produits corrosifs, limitant ainsi le choix des matériaux
- ←• la grande surface de l'équipement, conduisant à des pertes de chaleur importantes, ajouté aux limitations de température des parois suite à la corrosion et à la résistance mécanique de l'équipement.

Le Tableau 6.9 présente quatre options pour améliorer le transfert d'énergie. Voir aussi la Figure 6.2.

	Processus	Description
0	<b>Processus de base</b>	Dans le processus de base, le spath-fluor séché et l'acide sulfurique d'alimentation sont alimentés à un rapport donné directement dans le four rotatif. Toute l'énergie nécessaire pour la réaction endothermique est fournie en chauffant la coque du four. Ce chauffage indirect conduit à une température de gaz de chauffe plus élevée conséquence des niveaux de production nécessaire exprimés en tonnes de HF/m <sup>2</sup> de surface de four. Par conséquent, dans certains cas, des niveaux de corrosion du four plus élevés, des qualités de HF brut et d'anhydrite plus pauvres.
1	<b>Contrôle de la double gaine et profile de température optimisée</b>	La première amélioration de ce processus de base implique l'installation de plusieurs doubles gaines autour du four rotatif et d'alimenter les gaz de chauffage à l'intérieur à des températures diminuées de l'admission vers la sortie du four, permettant ainsi un meilleur contrôle du profile de température à l'intérieur du four et une amélioration de l'utilisation de l'énergie. Cette amélioration n'est rentable que dans les usines nouvelles car l'investissement nécessaire pour modifier la gaine et associer la tuyauterie d'une unité existante est d'un coût prohibitif.
2	<b>Préchauffer de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	La deuxième amélioration est réalisée par le préchauffage du H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avant de l'alimenter dans le four. Le préchauffage de l'alimentation d'acide sulfurique est généralement facile, mais des matériaux de construction spéciaux sont nécessaires s'il contient du HF.

3	<b>Préchauffage du spath-fluor</b>	De l'équipement plus complexe est nécessaire pour le préchauffage indirect de spath-fluor en poudre. L'entraînement de la poussière (soit à partir du préchauffeur lui-même soit à partir du four) augmente de manière importante lorsque la température du spath-fluor augmente, à cause de la réactivité plus importante des réactants chauds, ce qui à terme conduit à une température maximum limitée. Le préchauffage direct peut être réalisé pour calciner le spath-fluor en chauffant directement avec des gaz contenant de l'oxygène à environ 400 – 450 °C. Cette option a l'avantage de retirer la plupart des produits chimiques de flottation, donnant un produit que se mélange plus facilement avec l'alimentation d'acide sulfurique et augmentant le taux de réaction. Par conséquent, la charge de travail du four est considérablement réduite. L'inconvénient est que l'équipement de calcination du spath-fluor implique un investissement important.
4	<b>Pré-réacteur</b>	Une autre amélioration implique l'alimentation des matières premières dans un pré-réacteur avant de les alimenter dans le four. Cet équipement rotatif, conçu pour mélanger et chauffer les réactants afin de donner un taux de conversion de $\text{CaF}_2$ d'environ 50 %, coûte cher car il est complexe et fabriqué avec des alliages spéciaux résistants à la corrosion. En fait, comme il doit gérer des réactants collants, corrosifs et chauds, il est sujet à une corrosion importante. L'importante conversion du $\text{CaF}_2$ dans le pré-réacteur a deux conséquences bénéfiques importantes : elle abaisse la charge de travail du four et supprime l'état pâteux et collant presque complètement dans le four, ce qui donne un meilleur transfert de chaleur et évite de nombreux problèmes d'encrassement. Utiliser un pré-réacteur conduit à des températures de chauffage de gaz plus faibles, et par conséquent à des risques de corrosion plus faibles dans le four lui-même, et à une réaction plus stable.

**Tableau 6.9 : Options pour l'amélioration du transfert d'énergie vers la réaction principale**

### **Avantages environnementaux réalisés**

Efficacité plus grande

### **Effets cross média**

Les chiffres suivants réfèrent à la numérotation du Tableau 6.9.

3) le point faible de ce processus est l'émission dans l'air d'environ 2 – 5 % des produits chimiques de flottation en tant que carbone organique sous forme de produits craqués.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Les chiffres suivants réfèrent à la numérotation du Tableau 6.9.

- 1) applicable dans les usines nouvelles et existantes.
- 2) généralement applicable
- 3) généralement applicable

4) généralement applicable

### **Données économiques**

Les chiffres suivants réfèrent à la numérotation du Tableau 6.9.

- 1) coûts d'investissement très élevés pour les usines existantes
- 2) coûts d'investissement relativement faibles
- 3) coûts d'investissement élevés
- 4) investissement important, frais d'entretien élevés.

### **Force motrice pour l'exécution**

Optimisation du processus et augmentation de la capacité de l'usine pour un four donné. Risques de corrosion plus faibles et réactions plus stables.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[22, CEFIC, 2000], Lanxess (préchauffage du spath-fluor), Arkema (pétrissage pour un four), Derivados del Fluor SA (préchauffage du  $H_2SO_4$ ).

## **6.4.2 Recyclage de l'énergie à partir du chauffage du four**

### **Description**

La température du gaz à la sortie de la coque du four va jusqu'à 400 °C, selon le taux de production de HF (exprimé en tonne de HF/m<sup>2</sup> de surface de coque). Plusieurs systèmes de recyclage de chaleur retire le surplus de chaleur pour réduire la température du gaz à 200 / 250 °C. Cette chaleur recyclée est soit utilisée pour préchauffer les alimentations en réactants, l'air de combustion, ou soit les fluides dans l'unité de production.

### **Avantages environnementaux réalisés**

Économies d'énergie L'énergie recyclée pour toute l'installation est estimée à environ 20% de l'énergie totale utilisée.

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable pour les nouvelles installations.

L'installation d'un système de recyclage pour une usine existante pourrait rencontrer des limites techniques dans certains cas. Lorsqu'il est possible d'installer un système de recyclage, le coût associé et les modifications sont généralement disproportionnés comparés aux économies d'énergie réelles.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Économies d'énergie et de coûts.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[22, CEFIC, 2000]

## **6.4.3 Valorisation de l'anhydrite**

### **Description**

Une quantité importante de sulfate de calcium est co-produit avec le fluorure d'hydrogène sous forme d'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$  sans la cristallisation de l'eau). L'utilisation préférée de ce produit est celle de matière première. Les utilisations potentielles de l'anhydrite de synthèse sont nombreuses : plâtre, liant pour le ragréage de sol, additifs pour l'industrie du ciment, agriculture, charge des plastiques, briques poreuses. L'anhydrite est le matériau de prédilection dans certaines de ces applications mais pour certaines raisons telles que la compétition d'autres matières premières, la crainte du changement, et des raisons de qualité, les quantités d'anhydrite produites sont toujours plus importantes que la demande. Pour les surplus de quantités, la mise en décharge est l'option d'élimination la plus courante et trois usines en Europe appliquent la dispersion à la surface des parages ou dans la mer.

### **Avantages environnementaux réalisés**

L'utilisation de l'anhydrite comme matière première réduit le besoin de l'éliminer dans l'environnement.

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable. Malgré tout, les sous produits du sulfate de calcium doivent faire concurrence sur les marchés ouverts avec l'anhydrite naturelle et synthétique et le ciment, par conséquent, le recyclage est bien sûr facilité dans les pays où l'anhydrite naturel ou le gypse sont d'une disponibilité limitée. L'anhydrite n'est parfois pas d'une qualité équivalente à d'autres produits. Les conditions de sa réutilisation comme matière première dépendent de ses propriétés physiques et du type de concentrations de ces impuretés. Dans bien des cas, la qualité de l'anhydrite doit être accrue, ce qui augmente le coût. L'anhydrite doit faire concurrence à des matériaux naturels. Par exemple, même si l'anhydrite en tant que liant pour ragréer des sols a démontré avoir des avantages comparé au ciment couramment utilisé, développer un marché est difficile à cause des habitudes locales conduisant à une réticence du marché.

### **Données économiques**

Avantages en coût.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[22, CEFIC, 2000]

## **6.4.4 Valorisation de l'acide fluosilicique**

### **Description**

L'absorption du  $\text{SiF}_4$  dans les solutions d'acide fluorhydrique produit une solution d'acide fluosilicique de qualité technique de 25 à 35 %. Les utilisations possibles de ce produit sont :

- l'utilisation directe dans la fluorisation de l'eau potable
- la production d'hexafluorosilicates de sodium, potassium, magnésium, plomb, cuivre, zinc et ammoniac.
- la production de fluorure de sodium
- la production de kryolite (hexafluoroaluminate de sodium), hexafluoroaluminate de potassium et fluorure d'aluminium, pour la production d'aluminium
- selon l'échelle souhaitée, la production de HF.

**Avantages environnementaux réalisés**

Élimination du sous produit dans l'environnement est évitée.

**Effets cross média**

Improbable.

**Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

**Applicabilité**

Comme cette production est en concurrence avec les sous produits provenant l'attaque du verre avec la production de HF et d'acide phosphorique, et comme la demande est limitée, le surplus de production est neutralisé avec de la chaux en  $\text{CaF}_2$  et  $\text{SiO}_2$ , avant mise en décharge.

Pour la production de HF à partir d'acide fluosilicique, voir la Section 6.4.10.

**Données économiques**

Avantages en coût.

**Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

**Références à des ouvrages et usines exemples**

[22, CEFIC, 2000, 24, Drevet, 2000, 25, Davy, 2005]

**6.4.5 Calcination du spar****Description**

25 % du carburant total est utilisé dans un brûleur séparé pour le processus de calcination de l'alimentation du spath-fluor. Le spath est chauffé à environ 400 °C par contact à contre-courant avec les gaz brûlés à une température d'environ 900 °C. Les gaz sortent du calcinateur à environ 110 °C. Des dimensions de four relativement petites sont nécessaires grâce à l'apport élevé en énergie dans l'alimentation vers le four rotatif.

### **Avantages environnementaux réalisés**

Aucun  $\text{SO}_2$  n'est produit par la réaction des produits chimiques de flottation avec l'acide sulfurique.

### **Effets cross média**

Émission d'environ 2 à 5 % des produits chimiques de flottation en tant que carbone organique sous la forme de produits craqués.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

À cause de la forte réactivité du spath très chaud, les réactants doivent être envoyés vers le four directement sans passer par un pré-réacteur. Les avantages d'un pré-réacteur sont par conséquent manquant, par exemple, le processus est assez sensible aux variations de rapport d'alimentation et aux concentrations d'acides, ce qui peut à terme causer un encrassement important du four.

### **Données économiques**

Le coût d'investissement pour la calcination du spath est approximativement de 50 à 100 % plus élevé que pour le pré-réacteur. Ceci peut être partiellement compensé par une consommation plus faible du carburant et des coûts d'entretien plus faibles comparés au pré-réacteur.

### **Force motrice pour l'exécution**

Augmentation de la capacité de l'usine pour un four existant.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[22, CEFIC, 2000]

## **6.4.6 Épuration des gaz de fin : fluorures**

### **Description**

Le HF gazeux est prêt à être absorbé dans l'eau ou des solutions alcalines. L'absorption est exothermique. Avec de l'eau pure, une solution acide est produite qui peut être réutilisée sur site. L'épuration des gaz de ventilation contenant du HF peut être effectuée par un absorbeur à contact à contre-courant et passage unique à l'eau. Typiquement le gaz de ventilation sera variable en concentration et en flux donc

l'équipement d'absorption (fréquemment une tour à garnissage fixe) doit être conçu pour des conditions de flux de gaz maximum avec un flux de liquide minimum, pour assurer une humidification efficace du garnissage. Par conséquent, on obtient des flux importants d'effluents liquides sans aucune valorisation possible du HF absorbé.

Autrement le flux de liquide peut être accru par recirculation d'une partie du liquide vaporisé, ce qui permet une plus grande concentration du HF dans le liquide et de recycler un peu de la production. Dans ce cas, la concentration de HF dans le gaz à la sortie de l'équipement n'est pas de zéro, avec la concentration du HF dans le gaz existant étant entraînée par un équilibre thermodynamique, qui dépend de la composition du liquide et de la température. En plus de la concentration de HF correspondant à l'équilibre thermodynamique, d'autres sources d'émissions acides peuvent résulter du gaz circulant dans l'équipement avec du gaz non absorbé quittant l'unité d'absorption ou l'entraînement de gouttelettes acides liquide avec le flux du gaz. Le dernier problème ne se produit normalement pas si une solution alcaline est utilisée pour l'absorption mais le recyclage du gaz absorbé n'est pas faisable. Un dispositif antibuée peut aussi être utilisé après l'épurateur. À chaque fois que des solutions de HF doivent être utilisées et qu'il faut assurer une émission très faible, il est recommandé d'utiliser un système d'absorption à deux étapes.

### Avantages environnementaux réalisés

Pour les niveaux d'émission réalisables de différentes installations d'épurateur voir le Tableau 6.10. L'épuration alcaline réduit aussi de manière drastique l'émission de SO<sub>2</sub> [6, German UBA, 2000].

installation d'épurateur	niveau d'émission de fluorure en mg/Nm <sup>3</sup>	Coût estimatif
absorption à une étape, à passage unique, avec des quantités importantes d'eau de remplissage ou de vaporisateurs d'eau multi étapes	5–10	L'équipement est très simple (pas de recirculation, pas de contrôle de température nécessaires) Les coûts d'investissement sont aussi limités.
eau, simple étape, boucle fermée avec production d'une solution de HF	La concentration de HF dans le gaz existant dépend de la concentration d'acide dans la boucle, donc un deuxième épurateur est généralement nécessaire pour nettoyer le gaz d'échappement	L'acide qui en résulte est purgé et peut être réutilisé pour d'autres buts, avec des concentrations allant jusqu'à 20%. Il peut être nécessaire de contrôler la température en refroidissant la solution recirculée.
absorption à l'eau à double étape	faibles valeurs d'émissions	
absorption alcaline en phase liquide (simple étape)	typiquement 1 - 5	



Combinaison d'absorption à l'eau et alcaline	typiquement 1 - 5	Investissement important (plus de deux fois plus cher que l'absorption à l'eau à cause des instruments de contrôle indispensables)
absorption alcaline solide	<5 mg	Pour les petits flux d'effluents, une possibilité économique

**Tableau 6.10 : Niveaux d'émissions réalisables pour différentes installations d'épurateurs [22, CEFIC, 2000]**

## Effets cross média

Consommation d'énergie, d'eau et, dans le cas d'épuration alcaline, de produits chimiques.

## Données opérationnelles

L'équipement nécessaire pour l'absorption du HF est typiquement fabriqué d'acier revêtu de caoutchouc ou de PVC massif, polypropylène ou polyéthylène (de manière optionnelle il peut être de fibre de verre renforcée).

## Applicabilité

Généralement applicable. L'épuration à l'eau ou à la solution alcaline est une technique bien établie et qui a fait ses preuves.

*L'absorption alcaline à phase liquide* (simple étape) est suffisante pour les flux de HF limités ou intermittents. Étant donné que ni le HF ni l'alcalin ne sont recyclés dans cette option, et comme des quantités importantes de NaF dans l'eau usée peuvent être un problème, cette solution n'est pas recommandée pour les quantités importantes continues de HF. Dans ce cas, la solution développée dans la combinaison de l'absorption à l'eau et alcaline est préférée.

*L'absorption alcaline solide* dans un lit fixe est une possibilité économique pour les petits flux d'effluents de gaz humides contenant du HF.

## Données économiques

Voir le Tableau 6.10.

L'investissement pour un flux de gaz de 100 m<sup>3</sup>/heure dans une absorption simple étape à passage unique est de l'ordre de EUR 50 000 – 80 000 (données valables pour les usines nouvelles).

Pour le traitement à double étape, le coût d'investissement est de l'ordre de EUR 150 000 – 200 000 (usines nouvelles), ou EUR 2 000 – 4 000 par 1 000 m<sup>3</sup>/heure.

Un coût d'investissement supplémentaire important peut survenir si aucune solution alcaline n'est disponible sur site. Dans un tel cas, l'installation d'un réservoir, d'une ligne de transfert et d'une station de vidage peut s'avérer nécessaire. Les coûts de fonctionnement impliquent essentiellement la consommation d'alcalin (si il y a), la consommation d'énergie, la neutralisation d'effluent liquide, et les frais d'entretien. Pour le recyclage de la solution de HF, la consommation d'alcalin est très faible (sans tenir compte de

l'absorption de SO<sub>2</sub>). Lorsque le HF n'est pas recyclé, un flux équivalent d'alcalin est consommé, soit lors de l'étape d'absorption, soit à celle de la neutralisation de l'effluent. Ceci n'est pas vrai si l'effluent d'alcalin est produit par une autre unité de production, avec un mélange des deux flux dans un traitement d'effluent commun. Là, la consommation d'énergie correspond en fait au pompage de l'eau et n'est généralement pas critique.

Les frais d'entretien sont généralement de l'ordre de 5% des coûts d'investissement par année de fonctionnement.

### Références à des ouvrages et usines exemples

[22, CEFIC, 2000], [6, German UBA, 2000] trois exemples d'usine listées dans cette référence.

## 6.4.7 Épuration des gaz de fin : fluorures avec du SO<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub>

### Description

L'absorption du SO<sub>2</sub> dans l'eau est limitée, et à un pH faible résultant de l'absorption du HF, l'absorption du SO<sub>2</sub> est pratiquement nulle. Néanmoins, l'efficacité d'absorption peut être améliorée si une quantité importante d'eau tampon alcaline est utilisée dans un processus à passage unique. Ceci est particulièrement vrai quand de l'eau de mer est utilisée pour l'épuration. Le CO<sub>2</sub> n'est pas absorbé à des valeurs de pH de 8 ou moins. Dans certaines circonstances, un traitement oxydant de l'eau usées peut être nécessaire pour oxyder le SO<sub>2</sub> en sulfates (avec de l'oxygène, peroxyde d'hydrogène). Pour l'absorption du HF, voir la Section 6.4.6.

### Avantages environnementaux réalisés

Le SO<sub>2</sub> est converti en sulfites et ensuite oxyde naturellement en sulfates après absorption. Tout problème de niveaux de COD excessifs dans les eaux de surface issues des rejets est évité par cette conversion en sulfates neutres. Le Tableau 6.11 présente les niveaux d'émissions réalisables.

Des niveaux de SO<sub>2</sub> <20 mg/Nm<sup>3</sup> sont réalisables avec la combinaison de l'épuration à l'eau et alcaline [6, German UBA, 2000].

Des niveaux de SO<sub>2</sub> <40 mg/Nm<sup>3</sup> sont réalisables [11, European Commission, 2003], selon les variantes et le liquide d'épurateur, à 1 ou 2 étapes.

[28, Comments on D2, 2004] rapporte les niveaux du Tableau 6.12 pour une usine allemande de référence.

installation d'épurateur	niveau d'émission de SO <sub>2</sub>	Coût estimatif
absorption à une étape, à passage unique, avec des quantités importantes d'eau de remplissage ou de vaporisateurs d'eau multi étapes	L'efficacité de retrait du SO <sub>2</sub> de 20 – presque 100 %, selon la quantité et la caractéristique alcaline de l'eau utilisée.	L'équipement est très simple (pas de recirculation, pas de contrôle de température nécessaire) Les coûts d'investissement sont aussi limités.

eau, simple étape, boucle fermée avec production d'une solution de HF	Le SO <sub>2</sub> est pratiquement pas absorbé (valeur de pH faible)	L'acide qui en résulte est purgé et peut être réutilisé pour d'autres buts, avec des concentrations allant jusqu'à 20%. Il peut être nécessaire de contrôler la température en refroidissant la solution recirculée.
absorption à l'eau à double étape		
absorption alcaline en phase liquide (simple étape)	La concentration en SO <sub>2</sub> est typiquement de l'ordre de 5 –100 mg/m <sup>3</sup>	
Combinaison d'absorption à l'eau et alcaline	1–100 mg/m <sup>3</sup> , selon la valeur du pH et la conception	Investissement important (plus de deux fois plus cher que l'absorption à l'eau à cause des instruments de contrôle indispensables)
absorption alcaline solide		

**Tableau 6.11 : Niveaux d'émissions de SO<sub>2</sub> réalisables pour différentes installations d'épurateurs [22, CEFIC, 2000]**

	kg/tonne HF	mg/m <sup>3</sup>
<b>SO<sub>2</sub></b>	0.02	<10
<b>HF</b>	0.002	<0.6

**Tableau 6.12 : Niveaux d'émissions de SO<sub>2</sub> et HF réalisés [28, Comments on D2, 2004]**

### Effets cross média

Consommation supplémentaire d'eau et de produits chimiques.

### Données opérationnelles

Absorption alcaline. pH 7 – 9.

### Applicabilité

Généralement applicable. L'épuration à l'eau ou à la solution alcaline est une technique bien établie et qui a fait ses preuves.

### Données économiques

Voir la Section 6.4.6.

### Force motrice pour l'exécution

Réduction d'émissions.

### Références à des ouvrages et usines exemples

[22, CEFIC, 2000], [6, German UBA, 2000] et trois exemples d'usine listée dans cette référence.

## 6.4.8 Abatement des émissions de poussière issues du séchage, du transfert et du stockage

### Description

Dans la production de HF, les sources principales d'émissions de poussière sont :

- émissions de poussière de  $\text{CaF}_2$ , du séchage du spath-fluor (séchoirs chauffés directement), transfert (transport pneumatique) et stockage.
- émissions de poussière de  $\text{CaSO}_4$ , du traitement de l'anhydrite
- émissions de poussière de  $\text{CaO}$  et/ou  $\text{Ca(OH)}_2$  du transfert et du stockage. Les techniques d'abattement comprennent les cyclones, filtres et/ou épurateurs humides.

### Avantages environnementaux réalisés

Réduction des émissions de poussière.

Les MTD associées aux niveaux d'émission donnés dans [11, European Commission, 2003] sont représentés dans la Tableau 6.13.

Technique	Niveau d'émissions	Taux de retrait
	mg/Nm <sup>3</sup>	%
Séparateur à tissu	2 – 10	99 – 99.9
cyclone sec ou humide		20 – 99
épurateur humide		50 – 99

**Tableau 6.13 : Techniques d'abattement choisies et niveaux d'émission réalisables correspondants [11, European Commission, 2003]**

### Effets cross média

L'épuration humide crée un flux d'eau usée supplémentaire.

### Données opérationnelles

Pas d'information spécifique fournie, voir aussi [11, European Commission, 2003].

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

### **Données économiques**

Aucune information fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Réduction des émissions de poussière.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[6, German UBA, 2000, 11, European Commission, 2003, 22, CEFIC, 2000].

## **6.4.9 Traitement des eaux usées**

### **Description**

Les eaux usées sont générées dans différentes étapes du traitement des effluents gazeux (épuration humide). L'eau usée contient des composants organiques qui sont traités généralement par :

- ←• la neutralisation à la chaux
- ←• ajout d'agents de coagulation
- ←• sédimentation
- ←• filtration.

### **Avantages environnementaux réalisés**

Réduction des émissions dans l'eau

### **Effets cross média**

Consommation de produits chimiques auxiliaires.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

#### **Données économiques**

Aucune information fournie.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Réduction des émissions dans l'eau

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[6, German UBA, 2000, 28, Comments on D2, 2004].

### **6.4.10 Processus de l'acide fluosilicique**

#### **Description**

Le fluorure d'hydrogène est produit par la décomposition d'une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  en présence d'acide sulfurique fort dans un réacteur. Les produits de la décomposition sont le  $\text{SiF}_4$  et le HF. Le HF quitte le réacteur dans la solution d'acide sulfurique et le HF est évaporé et purifié pour obtenir la qualité de produit désirée. Ensuite, le gaz de  $\text{SiF}_4$  quittant le réacteur est absorbé dans la solution d'alimentation du  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  pour générer du  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  et de la silice supplémentaires. Pour avoir un aperçu, voir la Figure 6.4.

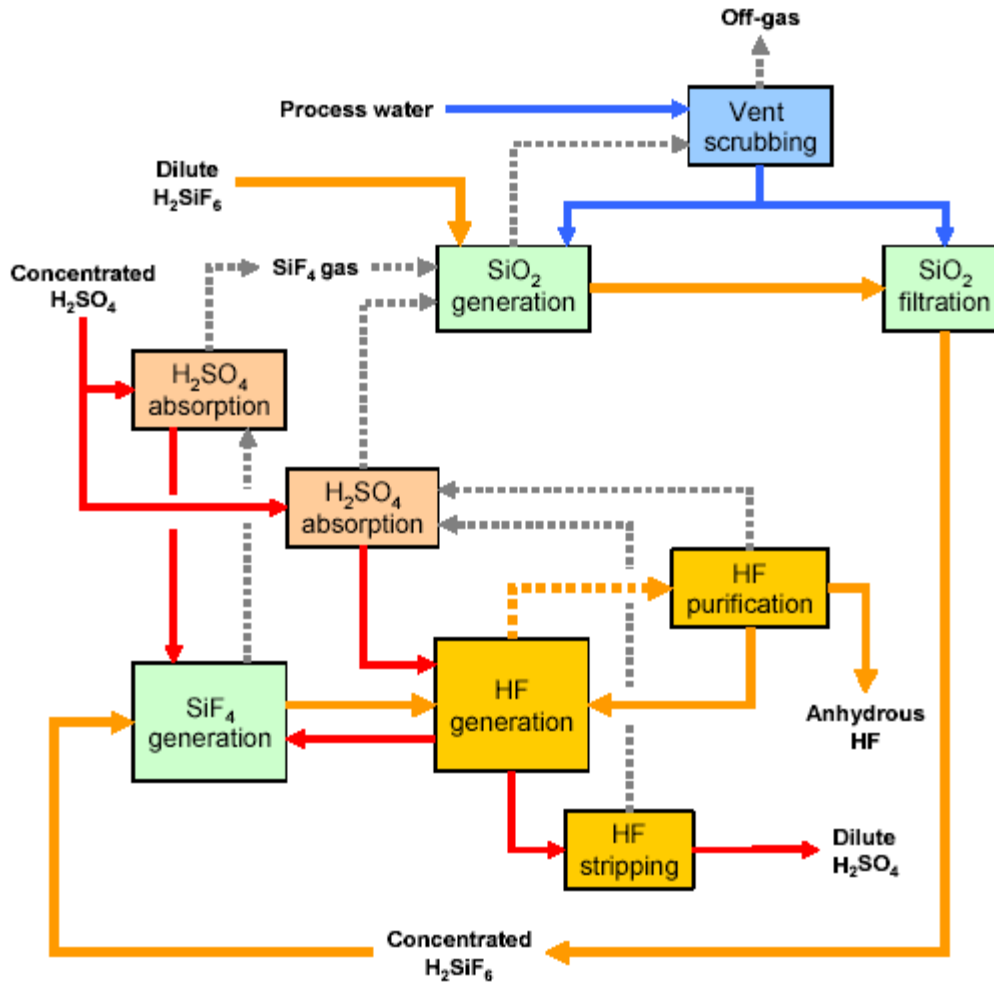


Figure 6,4 : Aperçu du processus de l'acide fluosilicique [25, Davy, 2005]

### Avantages environnementaux réalisés

- ←• recyclage du sous produit de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> à grande échelle au lieu de la consommation des ressources naturelles
- ←• si effectué sur un site intégré avec la production d'acide phosphorique, le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué peut être recyclé.

### Effets cross média

- consommation énergétique directe 5 – 6 fois plus élevée par rapport au processus du spath-fluor.

### Données opérationnelles

Spécifications d'entrée :

- acide fluosilicique , F sous forme de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  18 – 25 % pds
- acide sulfurique 96 – 98 %.

Spécifications de sortie :

- $\text{H}_2\text{SiF}_6$  99.98 %
- acide sulfurique 70 – 75 %
- silice 1,35 – 1,8 tonnes/tonne de HF (recyclé vers l'usine d'acide phosphorique).

Consommation par tonne de HF anhydre :

- $\text{H}_2\text{SiF}_6$  1,5 tonnes
- acide sulfurique 28 – 30 tonnes (recyclé vers l'usine d'acide phosphorique)
- Vapeur HP 5,5 tonnes
- vapeur LP 0,43 tonnes
- eau de processus 4,5 tonnes
- énergie électrique 220 kWh

### **Applicabilité**

Applicable seulement sur des sites de production intégrée en combinaison avec la production d'acide phosphorique.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[24, Dreveton, 2000, 25, Davy, 2005], Chemical Works Lubon S.A., Oswal (en prévision)

## **6.5 MTD pour l'acide fluorhydrique**

MTD consiste à appliquer les MTD communes présentées en Section 1.5.

MTD pour le stockage consiste à appliquer les MTD présentées dans [5, European Commission, 2005].

MTD pour le processus de spath-fluor consiste à appliquer une combinaison des techniques suivantes et à réaliser des niveaux de consommation de carburant du même ordre que ceux donnés dans le Tableau 6.14 :

- 0• préchauffage du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  d'alimentation (voir la Figure 6.2 et la Section 6.4.1)
- 1• conception du four optimisée et contrôle du profile de température optimisé pour le four rotatif (voir la Section 6.4.1)



- ←• utilisation d'un système de pré-réacteur (voir la Figure 6.2 et la Section 6.4.1)
- ←• recyclage de l'énergie pour le chauffage du four (voir la Section 6.4.2)
- ←• calcination du spar (voir Figure 6.2 et Sections 6.4.1 et 6.4.5).

	<b>GJ/tonne HF</b>	<b>Remarque</b>
Carburant pour le chauffage du four	4 – 6.8	Installations existantes
	4–5	nouvelles installations, production de HF anhydre
	4.5 – 6	Nouvelles installations, production de HF anhydre et solutions HF

**Tableau 6.14 : Niveaux de consommation réalisables associés aux MTD pour la production de HF**

MTD pour le traitement des gaz de fin depuis le processus de spath-fluor consiste à appliquer, par exemple l'épuration de l'eau et/ou l'épuration alcaline et de réaliser les niveaux d'émission fournis en Tableau 6.15 (voir Sections 6.4.6 et 6.4.7).

	<b>kg/tonne HF</b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup></b>	<b>Remarque</b>
SO <sub>2</sub>	0.001 – 0.01		Moyennes annuelles
Fluorures sous forme de HF		0.6 – 5	

**Tableau 6.15 : Niveaux d'émissions réalisables associés aux MTD pour la production de HF**

MTD consiste à réduire les émissions de poussières depuis le séchage du spath-fluor, transfert et stockage et de réaliser des niveaux d'émission de poussière de 3 – 19 mg/Nm<sup>3</sup> (voir Section 6.4.8).

**Points de vue divergents:** Une partie de l'industrie déclare que les niveaux d'émission ne peuvent pas être atteints, car le remplacement des sacs des séparateurs à tissu plus d'une fois par an ne serait pas économiquement viable.

MTD consiste à traiter les eaux usées de l'épuration humide par l'application d'une combinaison des techniques suivantes (voir la Section 6.4.9) :

- ←• la neutralisation à la chaux
- ←• ajout d'agents de coagulation
- ←• la filtration et en option la sédimentation

MTD pour le processus spath-fluor consiste à mettre sur le marché l'acide anhydrite et fluosilicique générés, et si il n'y a pas de marché de les éliminer.

## 7 NPK ET CN

### 7.1. Information Générale

[154, TWG sur LVIC-AAF, 2006]

Lors de la définition des engrais composés, une grande quantité de N/P/K – les rapports et les nombreux processus appliqués dans leur production doivent être pris en compte. Les types de produits sont les PK, NP (par ex. le DAP), NK et NPK. Ces produits peuvent contenir :

- ←• de l'azote, exprimé en % de N, sous formes uréique, ammoniacquée et/ou sous forme de nitrate.
- ←• le phosphore, généralement exprimé en % de  $P_2O_5$ , sous formes solubles dans l'eau et/ou de citrate d'ammoniaque neutre et/ou d'acides minéraux.
- ←• du potassium, généralement exprimé en % de  $K_2O$ , sous formes solubles dans l'eau
- ←• des nutriments secondaires, comme le calcium ( $CaO$ ), le magnésium ( $MgO$ ), le sodium ( $Na_2O$ ) et/ou le soufre ( $SO_3$ )
- ←• des micro-éléments (le zinc, le cuivre, le bore, etc.)
- ←• autres éléments.

Par exemple, le NPK(Mg-S) avec du bore 20-6-12(3-20) 0.1B indique que cette qualité précise contient 20 % d'azote (N), 6 % de phosphore ( $P_2O_5$ ), 12 % de potassium ( $K_2O$ ), 3 % de magnésium ( $MgO$ ), 20 % soufre ( $SO_3$ ) et 0,1 % de bore (B). La teneur type en nutriments ( $N + P_2O_5 + K_2O$ ) sera normalement de l'ordre de 30 – 60 %. Le Tableau 7.1 présente les niveaux de consommation pour les engrais composés les plus fréquemment utilisés.

La demande en engrais NPK de compositions variées donne en fait deux types d'usines : la production par la voie de l'acide mélange et la production par la voie du nitrophosphate. Bien que la voie du nitrophosphate nécessite un investissement plus important et une intégration avec d'autres productions de d'engrais, elle offre l'option d'augmenter le composant P dans le produit sans utiliser d'acide phosphorique. Cinq usines utilisent ce processus en Europe (BASF, Anvers, AMI, Linz, Lovochemie, Lovosice, YARA, Porsgrunn, YARA, Glomfjord).

La taille de l'usine varie de quelques centaines jusqu'à plus de 3 000 tonnes par jour. Une usine d'une taille typique produit environ 50 tonnes par heure (1 200 tonnes par jour ou 350 000 tonnes par an).

	Exprimé en 1 000 tonnes de nutriments		
	N	$P_2O_5$	$K_2O$
NPK	2171	1739	2253
NP	461	807	0
PK	0	498	525

**Tableau 7.1 : Consommation des types d'engrais composés les plus fréquemment utilisés en Europe occidentale [9, Austrian UBA, 2002]**

Pays	Entreprise	Lieu	ktonnes approximatifs de produit
<b>Autriche</b>	AMI	Linz	400
	Donauchemie	Pischelsdorf	150
<b>Belgique</b>	BASF	Antwerp	1200
	Rosier	Moustier	300
<b>République Tchèque</b>	Lovochemie	Lovosice	160
<b>Finlande</b>	Kemira GrowHow	Siilinjärvi	500
		Uusikaupunki	525
			425
<b>France</b>	Roullier Group	CFPR St Malo	250
		CFPR Tonnay-Charente	200
	Grande Paroisse	Grand-Quevilly/Rouen	400
			200
	CEDEST	Mont Notre Dame	150
	Yara France	Montoir	500
	Pec-Rhin	Ottmarsheim	200
	S.Engrais Chim.Orga.	Seco Ribecourt	300
	Roullier Group	Sète	200
<b>Allemagne</b>	Compo	Krefeld	250
<b>Grèce</b>	PFI	Kavala	270
<b>Hongrie</b>	Kemira GrowHow Kft	Veszprem	200
<b>Italie</b>	Yara Italy	Ravenna	480
	Roullier Group	Ripalta	200
<b>Lituanie</b>	Kemira GrowHow/Lifosa	Kedainiai	240
	Eurochem/Lifosa	Kedainiai	800
	Arvi & CO JSC	Marijampole	160
<b>Pays Bas</b>	Amfert	Amsterdam	200
	DSM Agro	IJmuiden	230
	Zuid Chemie	Sas van Gent	260
			200
<b>Pologne</b>	Fabryka Nawozow Fosforow	Gdansk	150
	Zaklady Police	Police	580
			550
<b>Portugal</b>	Adubos	Setúbal/Lisbon	250
			200
<b>Slovaquie</b>	Duslo	Sala Nad Vahom	290
	Fertiberia	Avilés	200

<b>Espagne</b>		Huelva	200
	Roullier Group	Lodosa	270
	Sader	Luchana	150
	Mirat SA	Salamanca	150
	Agrimartin	Teruel	200
<b>Suède</b>	Yara Sweden	Koeping	330
<b>RU</b>	Kemira Grow How	Ince	630

**Tableau 7.2 : Aperçu des usines les plus grandes de NPK dans l'UE des 25 avec une capacité supérieure à 150 000 tonnes par an depuis février 2006**

## 7.2 Processus et techniques appliquées

### 7.2.1 Aperçu

La Figure 7.1 donne un aperçu de la production d'engrais NPK. Les engrais composés peuvent, en fait, être produits de quatre manières différentes :

- ←• production par la voie de l'acide mélangé, sans digestion de roche phosphatée
- ←• production par la voie de l'acide mélangé, avec digestion de roche phosphatée
- ←• production par la voie du nitrophosphate (processus ODDA)
- ←• mélange combiné mécanique ou compaction de composants simple ou multi nutriments (pas compris dans la figure).

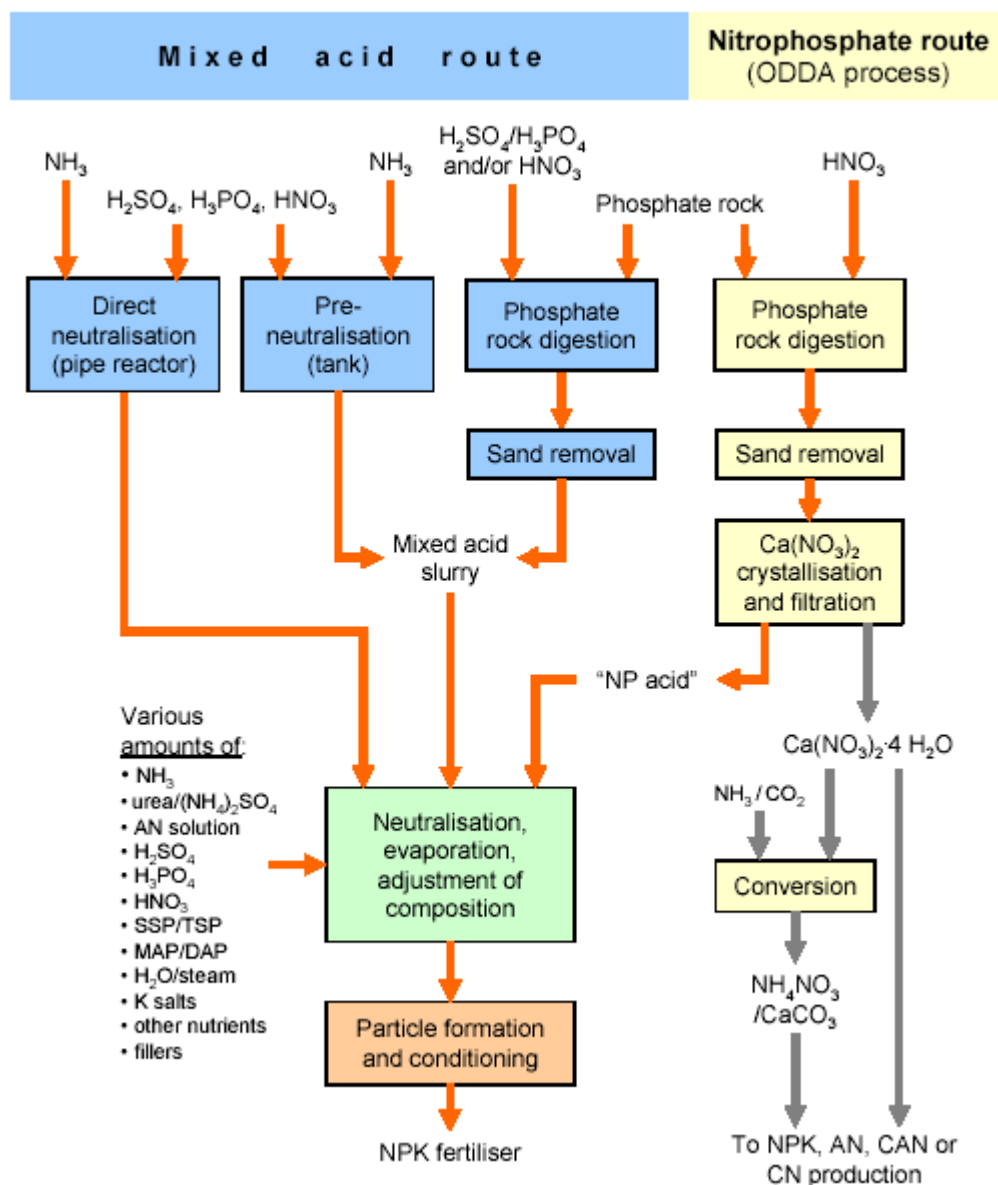


Figure 7,1 : Aperçu de la production d'engrais de NPK à partir de la roche phosphatée ou SSP/TSP [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

## 7.2.2 Digestion de roche phosphatée

La digestion de la roche phosphatée est effectuée avec de l'acide nitrique (voie du nitrophosphate) ou avec une combinaison d'acide nitrique, sulfurique et/ou phosphorique (voie de l'acide mélangé)

Pour la digestion de la roche phosphatée, voir :

- ←• production d'acide phosphorique, Section 5.2.2 « Processus humide »
- ←• Section 7.2.2.1 « voie du nitrophosphate »
- ←• production de SSP/TSP, Section 10.2 "Processus et techniques appliqués ».

À cause des matériaux de base requis et de la création de sous-produits, la voie du nitrophosphate (aussi appelée processus « ODDA ») est généralement réalisée quand elle est intégrée avec la production d'ammoniaque, de  $\text{HNO}_3$  et de CAN. De plus, l'ammoniaque liquide peut être utilisée économiquement pour refroidir la section d'acide nitrophosphorique (cristallisation du CNTH).

### 7.2.2.1 Voie du nitrophosphate

Pour avoir un aperçu de la voie du nitrophosphate, voir la Figure 7.2. Le processus du nitrophosphate pour produire des qualités de NPK est caractérisé par l'utilisation d'acide nitrique pour la digestion de la roche phosphatée et le refroidissement suivant de la solution de digestion afin de séparer la plupart des ions de calcium de la solution sous forme de cristaux de nitrates de calcium. La principale différence avec les processus à base d'acide sulfurique est qu'il évite la formation de gypse. Après filtration des cristaux de nitrate de calcium, la solution de NP produite est utilisée pour la neutralisation et la séparation particulière comme dans les autres processus NPK. La température finale de refroidissement a un impact sur la gamme de formulations de NPK possible avec ce processus. Le sous produit du nitrate de calcium est converti en nitrate d'ammoniaque et carbonate de calcium pour la production de CAN ou, après purification, mis sur le marché comme engrais CN. À cause des matériaux de départ nécessaires, la voie du nitrophosphate est généralement réalisée intégrée avec la production d'ammoniaque, d'acide nitrique et de CAN.

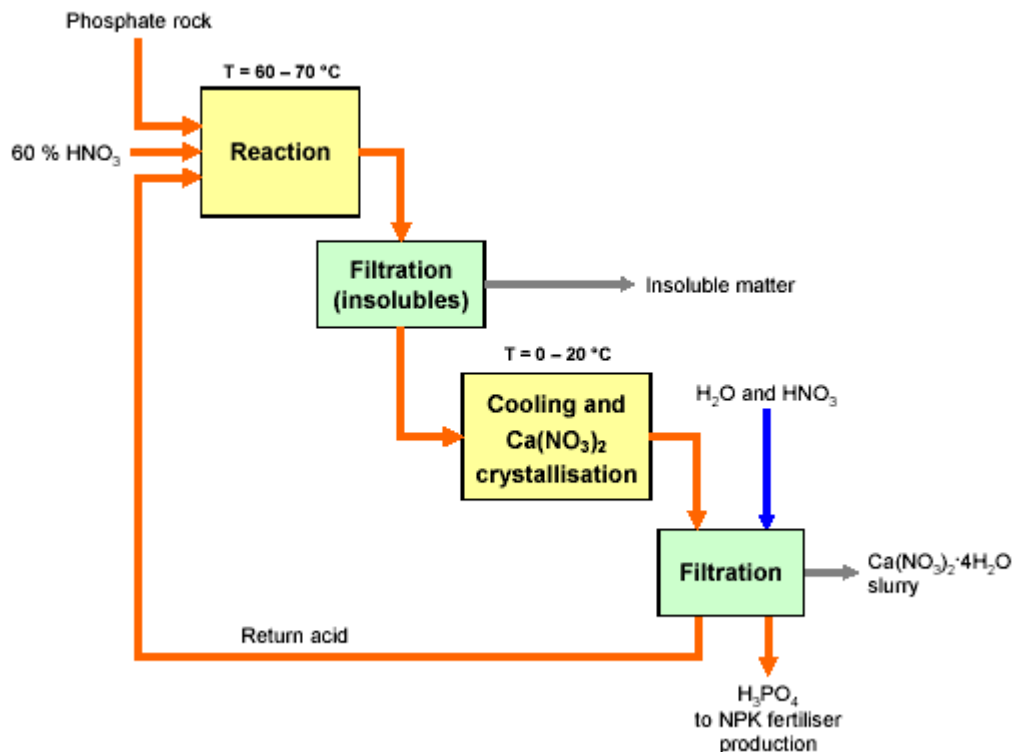


Figure 7,2 : Aperçu du processus d'acide nitrophosphorique. Basé sur [29, RIZA, 2000].

### 7.2.3 Neutralisation directe (réacteur de tuyau)

Diverses quantités de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$  sont neutralisées dans des réacteurs de tuyau avec du  $\text{NH}_3$  gazeux ou liquide. Le réacteur de tuyau est généralement installé dans le fût de granulation. Un autre réacteur de tuyau peut être utilisé dans le séchoir.

Une grande quantité de qualité peut être produite, ainsi que des phosphates d'ammoniaque (DAP/MAP). La chaleur de la réaction est utilisée pour évaporer l'eau contenue dans l'acide phosphorique, ainsi le processus peut être utilisé à des rapports de recyclage faibles et donc avec une consommation faibles d'utilités.

### 7.2.4 Pré-neutralisation

Le processus conventionnel des boues est effectué dans une série de réservoirs/réacteurs, en utilisant un pré-neutralisateur. Des quantités variées de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$  sont neutralisées avec le  $\text{NH}_3$  et la boue produite peut être partiellement évaporée pour réaliser la teneur en eau nécessaire pour la formation de particule suivante. Ce processus peut produire des NPK et des phosphates d'ammoniaque (DAP/MAP) avec une bonne qualité produit finale mais produit une boue avec une teneur en eau élevée et par conséquent, un rapport de recyclage important et une consommation d'énergie accrue.

### 7.2.5 Granulation de fût avec ammoniation

Ce processus utilise essentiellement des matières premières solides. Une partie du  $\text{NH}_3$  est réalisée avec du  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HNO}_3$  au sein du bain de matériau brut solide et recyclé dans le fût de granulation. Le processus est très flexible et peut produire une grande gamme de qualités, y compris des produits avec une faible teneur en azote.

### 7.2.6 Formation de particules et conditionnement

Les options pour la formation de particules comprennent :

- ←• sphérodiseur, voir la Section 7.4.2
- ←• fût de granulation, voir la Section 7.4.3
- ←• tour de billes, voir la Section 7.4.4
- ←• granulation au malaxeur à glaise (aussi appelé broyeur)
- ←• assiette à granuler (pour l'utiliser dans la production de CN, voir la Section 7.4.8)
- ←• compaction.

Les températures requises pour la formation de particules et le séchage avec une sphérodiseur ou granulation de fût dépend aussi de la composition du produit NPK. Par exemple, pour NPK 15-15-15 on applique généralement des températures d'entrée d'environ 320 °C et pour le séchoir du NPK 20-8-8 on applique généralement des températures d'entrée <200 °C. Ces températures sont influencées par le type de produit (par ex. des produits avec des teneurs en AN élevées tendent à fondre à températures plus élevées). Aussi, de telles températures plus basses de l'air peuvent être nécessaires, bien que l'apport de chaleur total puisse être similaire, impliquant des taux de production quotidienne assez différents dans la même

usine.

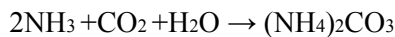
Après la formation de particule, le produit est séché et ensuite trié. Les fines et matériau broyé trop gros sont recyclés dans le processus. Le produit commercial est ensuite refroidi et revêtu avant stockage afin de minimiser la transformation en gâteau ultérieure du matériau. Voir aussi :

- ←• pour le refroidissement du produit, voir la Section 7.4.5
- ←• pour le recyclage de l'air chaud, voir les Sections 7.4.6 et 7.4.2
- ←• concernant le recyclage de granulation, voir la Section 7.4.7.

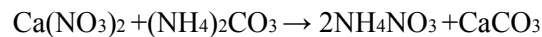
### **7.2.7 Conversion du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en AN et en chaux**

La production des engrais NPK par digestion de la roche phosphatée avec du  $\text{HNO}_3$  dans le processus ODDA produit de l'hydrate tétra de nitrate de calcium (CNTH,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) comme sous produit. La conversion du CNTH avec du  $\text{NH}_3$  et du  $\text{CO}_2$  donne une production de nitrate d'ammoniaque et de chaux, qui peuvent tous deux être utilisés pour la production de CAN (voir aussi Section 9.2.1).

Pour la conversion, du  $\text{NH}_3$  et du  $\text{CO}_2$  sont dissous dans une solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , qui est circulée dans une colonne de carbonisation, et formes du carbonate d'ammoniaque conformément à :



La réaction est exothermique et la chaleur est retirée par refroidissement. Aussi le CNTH est dissous dans une solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et les deux solutions réagissent conformément à :



Une fois réalisé, le surplus de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  est neutralisé avec du  $\text{HNO}_3$  et une solution à environ 65 % de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (AN) est séparée (filtre à courroie) du  $\text{CaCO}_3$  (chaux) et concentrée dans un évaporateur à deux étapes (par ex. type de film tombant) en utilisant de la vapeur.

Autrement, le CNTH peut être converti en un engrais de nitrate de calcium commercial.

### **7.2.8 Production de phosphates d'ammoniaque**

Les phosphates d'ammoniaque, DAP/MAP, sont un cas particulier dans la voie de l'acide mélangé (les phosphates d'ammoniaque ne peuvent pas être produits par la voie du nitrophosphate). La production est généralement effectuée dans une grande unité dédiée. De grandes quantités d'acide phosphorique dilué sont neutralisées avec de l'ammoniaque dans un pré-neutraliseur, ou un réacteur à tuyau, ou une combinaison des deux. Plus tard, la boue produite est transformée en granulats, séchée et conditionnée dans une boucle de granulation conventionnelle. Le traitement des gaz d'échappement est réalisé par une combinaison de cyclones de haute performance et d'épuration humide intensive avec des liqueurs d'acide phosphorique et d'eau acide.

### **7.2.9 Sources d'émission dans l'air et traitement des gaz d'échappement**

Les gaz d'échappement proviennent des différentes sources. Les principaux polluants sont:



Le NO<sub>x</sub> (essentiellement le NO et le NO<sub>2</sub>) avec un peu d'acide nitrique. La source principale du NO<sub>x</sub> est la dissolution de la roche phosphatée en acide nitrique. La quantité de NO<sub>x</sub> formée lors de la formation de particules dépend de la qualité produite (température de réaction, taux de séchage, etc.) et du processus de production (quantité de HNO<sub>3</sub> utilisé). La nature de la roche phosphatée, par exemple la matière organique et les teneurs en fer et la température de réaction, affecte aussi la quantité de NO<sub>x</sub>.

Le NH<sub>3</sub> provenant du processus de neutralisation (réacteur de tuyau, réservoir de pré-neutralisation, ammoniation de fût de granulation et réservoirs d'ammoniation). La quantité dépend en fait de la qualité produite (quantité d'ammoniaque à réagir, pH, température et viscosité de la boue, taux de séchage) et du processus de production (encore une fois la quantité d'ammoniaque à réagir, la disponibilité des liqueurs d'épuration acide, etc.). Une partie de l'ammoniaque s'évapore aussi dans le sphérodiseur (lorsqu'il est utilisé) ou dans le fût de séchage, à cause des températures appliquées.

Dans la voie du nitrophosphate, il y a aussi des émissions d'ammoniaque provenant de la section de conversion du CNTH et de la section d'évaporation de l'AN.

**Composés de fluor** provenant de la roche phosphatée. En pratique, la partie principale des composés de fluor passe par le processus dans l'engrais et le reste est relâché dans la phase gazeuse.

Les principales sources de **poussière d'engrais** sont le séchage et les fûts de granulation, le sphérodiseur et/ou les tours de mise en billes, avec la poussière provenant du fût de refroidissement, des filtres, des broyeurs et des transporteurs.

Le traitement optimum du gaz d'échappement qui sera utilisé dépend fortement de la source des émissions, de la concentration à l'admission des polluants, de la disponibilité des liqueurs d'épuration optimum et à la fin, du processus de production étant utilisé et de la qualité produite.

**Le traitement du gaz d'échappement peut inclure :**

- l'épuration humide des gaz d'échappement issus de la digestion de la roche phosphatée, voir Section 7.4.9
- la condensation de neutralisation/évaporation des vapeurs
- l'épuration combinée des gaz d'échappement issus de la neutralisation/évaporation et de la formation de particules et conditionnement, voir la Section 7.4.10
- les cyclones et séparateurs à tissu pour le dépoussiérage à sec.

### 7.3 Émissions actuelles et niveaux de consommation

Le Tableau 7.3 présente les niveaux de consommation rapportés pour la production d'engrais NPK, le Tableau 7.4 présente les niveaux rapportés de consommation d'eau, le Tableau 7.5 les émissions rapportées dans l'air , et le Tableau 7.6 présente les niveaux rapportés d'émission dans l'eau .

	par tonne de produit			Remarque		Référence
	kWh	Nm <sup>3</sup>	kg			
énergie totale pour le séchage	89			à un niveau de production de 50 tonnes/heure (1200 tonnes/jour ou 350000 tonnes/an)	granulation avec un réacteur à tuyau	[77, EFMA, 2000]
	125				voie de l'acide mélangé avec la digestion de la roche	
	83				Granulation de fût avec ammoniation	
Électricité	34			types de NPK	voie de l'acide mélangé, à partir de SSP/TSP	Donauchemie
_28			PK types			
	109			NP et NPK	voie du nitrophosphate	AMI, Linz
	25 – 80			NPK	voie de l'acide mélangé	Compo, Krefeld
	30			granulation à vapeur/eau	voie de l'acide mélangé	[52, infoMil, 2001]
	50			granulation chimique	voie du nitrophosphate	
	33			à un niveau de production de 50 tonnes/heure (1200 tonnes/jour ou 350000 tonnes/an)	Granulation de fût avec ammoniation	[77, EFMA, 2000]
	50				voie de l'acide mélangé avec la digestion de la roche	
	30				granulation avec un réacteur à tuyau	

	par tonne de produit			Remarque		Référence
	kWh	Nm 3	kg			
gaz naturel	80.7	8		types de NPK, séchage	voie de l'acide mélangé, à partir de SSP/TSP	Donauchemie
_100.8	10		types de NPK, séchage			
		23		NP et NPK	voie du nitrophosphate	AMI, Linz
	209			granulation à vapeur/eau	voie de l'acide mélangé	[52, infoMil, 2001]
	116			granulation chimique	voie du nitrophosphate	
fuel lourd			10 – 35	pour le chauffage du sphérodiseur	50 % de la teneur en S (1,8 %) reste dans le produit, le reste est émis	Compo, Krefeld
vapeur			80	types de NPK, granulation	voie de l'acide mélangé, à partir de SSP/TSP	Donauchemie
—		60	types de NPK, granulation			
			170	NP et NPK	voie du nitrophosphate	AMI, Linz
				20 000 tonnes/an	voie de l'acide mélangé	BASF Ludwigshafen
			60	granulation à vapeur/eau	voie de l'acide mélangé	[52, infoMil, 2001]
			310	granulation chimique	voie du nitrophosphate	

air comprimé		38		NP et NPK	voie du nitrophosphate	AMI, Linz
--------------	--	----	--	-----------	------------------------	-----------

**Tableau 7.3 : Niveau de consommation énergétique pour la production d'engrais NPK**

	m <sup>3</sup> /tonne de produit		Remarque	
eau de refroidissement	17		voie du nitrophosphate	AMI, Linz
Granulation et épuration des gaz d'échappement	1.4	NPK	réacteur à tuyau, voie de l'acide mélangé, à partir de SSP/TSP	Donauchemie
_0.9	PK			

**Tableau 7.4 : Niveaux de consommation d'eau pour la production d'engrais NPK [9, Austrian UBA, 2002]**

Référence		Compo, Krefeld	BASF Ludwigshafen	BASF Ludwigshafen	Compo, Krefeld	AMI, Linz	AMI, Linz	AMI, Linz	[77, EFMA, 2000]	[77, EFMA, 2000]	Compo, Krefeld	Compo, Krefeld	CI In Ca 20
Remarque		8000 – 12000 m <sup>3</sup> /heure, gaz d'échappement issus du processus humide en partie (roche phosphatée), épurateurs humides	19000 m <sup>3</sup> /heure, gaz d'échappement de la digestion de roche phosphatée Kola, épurateur humide	19000 m <sup>3</sup> /heure, gaz d'échappement de la digestion de roche phosphatée Floride, épurateur humide	90000 m <sup>3</sup> /heure, gaz d'échappement issus du processus sec en partie, uniquement des cyclones	25000 m <sup>3</sup> /heure, niveaux de 2001, digestion de roche phosphatée, épuration multi étape (voir la Section 7.4.9)	25000 m <sup>3</sup> /heure, niveaux de 2000, digestion de roche phosphatée, épuration multi étape (voir la Section 7.4.9)	250 000 m <sup>3</sup> /heure, épuration combinée du gaz d'échappement issu de la neutralisation/évaporation et granulation (voir la Section 7.4.10)	voie de l'acide mélangé, niveaux indicatifs	voie du nitrophosphate	90000 m <sup>3</sup> /heure, gaz d'échappement issus du processus sec en partie, uniquement des cyclones	8000 – 12000 m <sup>3</sup> /heure, gaz d'échappement issus du processus humide en partie (roche phosphatée), épurateurs humides	vo l'a m ré de ép à 3
Niveau d'émissions	kg/heure	0.8 – 1.2	1.9	8.1	4.5	5.15	6.12	5.6			1.4	0.05	
	ppm								250				2
	mg/Nm <sup>3</sup>	100	<100	425	50	206	245	22	500	500	16	6	

		NO <sub>x</sub> sous forme NO <sub>2</sub>	
--	--	--	--

Référence		[76, EFMA, 2000]	Compo, Krefeld	BASF Ludwigshafen	BASF Ludwigshafen	Donauchemie	AMI, Linz	AMI, Linz	AMI, Linz	CFL, Inde [79, Carillo, 2002]	[EFMA, 2000]
Remarque		voie du nitrophosphate, y compris les unités de conversion	8000 – 12000 m <sup>3</sup> /heure, gaz d'échappement issus du processus humide en partie (roche phosphatée), épurateurs humides	19000 m <sup>3</sup> /heure, gaz d'échappement de la digestion de roche phosphatée Floride, épurateur humide	340 000 m <sup>3</sup> /heure, gaz d'échappement issus de la neutralisation, granulation, du séchage, conditionnement, des cyclones et de l'épurateur	160 000 m <sup>3</sup> /heure, gaz d'échappement issus de granulation/réacteur de tuyau, séchage, refroidissement et tri, cyclones et épuración à 3 étapes.	250 000 m <sup>3</sup> /heure, épuración combinée du gaz d'échappement issu de la neutralisation/évaporation et granulation (voir la Section 7.4.10)	25000 m <sup>3</sup> /heure, niveaux de 2001, digestion de roche phosphatée, épuración multi étape (voir la Section 7.4.9)	25000 m <sup>3</sup> /heure, niveaux de 2000, digestion de roche phosphatée, épuración multi étape (voir la Section 7.4.9)	voie de l'acide mélangé, réacteur de tuyau, épuración à 3 étapes	voie de l'acide mélangé, réacteur de tuyau, épuración à 3 étapes
Niveau d'émissions	kg/heure		0.05 – 0.07	0.02 – 0.06	0.34 – 0.92	0.51	0.4	0.008	0.008		
	ppm									1.4 – 2.0	
	mg/Nm <sup>3</sup>	60	6	1–3	1–2.7	3.2	1.65	0.34	0.30		
			Fluorures sous forme de HF								

	Niveau d'émissions			Remarque	Référence
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppm	kg/heure		
		30 – 40		voie de l'acide mélangé, réacteur de tuyau, épuration à 3 étapes	CFL, Inde [79, Carillo, 2002]
	5		2.5	500 000 m <sup>3</sup> /heure, voie du nitrophosphate, émission depuis la tour de mise en billes, pas d'abattement	[76, EFMA, 2000]
	20		7.4	370 000 m <sup>3</sup> /heure, production de CN, émission depuis la tour de mise en bille, pas d'abattement	
	50			poussière humide exprimée en tant que matière sèche, voie de l'acide mélangé	
HCl	23		3.7	160 000 m <sup>3</sup> /heure, gaz d'échappement issus de granulation/réacteur de tuyau, séchage, refroidissement et tri, cyclones et épuration à 3 étapes.	Donauchemie
	3.7			gaz d'échappement issus du fût de séchage, des cyclones et de l'épurateur	AMFERT
	15			gaz d'échappement issus du granulateur de fût et du séchage	Zuid-Chemie
	<30			Dépoussiérage du sol de l'atelier, transport, tamis, deux séparateurs à tissu	
	<30			gaz d'échappement issus du granulateur de fût, des cyclones, de deux épurateurs	
	19.1			production de PK, épurateur	Amfert Ludwigshafen

**Tableau 7.5 : Émissions dans l'air issues de la production d'engrais NPK**



m 3/jour	Paramètre	kg/jour	kg/tonne P	kg/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Remarque	Référence
2400 – 4000	P	237		1.12	L'eau usée de l'épuration de gaz d'échappement (digestion de la roche avec du HNO <sub>3</sub> ), lavage du sable, nettoyage et rinçage, production d'environ 210 tonnes de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /jour. Traitement biologique des eaux usées	BASF, Ludwigshafen [78, German UBA, 2001]
_F	282		1.33			
_NO <sub>3</sub> -N = N <sub>total</sub>	901		4.26			
3450	pH = 6.8				Eau usée issue de l'usine ODDA, basée sur une capacité de production de 1 200 tonnes d'engrais NPK, évacuation après neutralisation, y compris l'eau usée issue de la conversion CNTH.	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
_FS	215	1.47				
_PO <sub>4</sub>	77	0.53				
_NH <sub>4</sub> -N	100	0.68				
_NO <sub>3</sub> -N	124	0.85				
_NO <sub>2</sub> -N	2	0.01				
_Fluorure	43	0.29				
_Cd	0.0014	0.00001				
	N <sub>total</sub>			1.2	voie du nitrophosphate, digestion de la roche et conversion du CNTH	[76, EFMA, 2000]
_P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0.4			
_Fluorure			0.7			
	N <sub>total</sub>			0.2 x	voie du nitrophosphate, neutralisation, granulation, séchage, revêtement	[76, EFMA, 2000]
_Fluorure			0,03 x			
	N <sub>total</sub>			0,2 x	voie de l'acide mélangé	[77, EFMA, 2000]
_Fluorure			0.03 x			
x kg/tonne de NPK						

**Tableau 7.6 : Émissions dans l'eau issues de la production d'engrais NPK**

## **7.4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD**

### **7.4.1 Minimisation de la formation de NOx**

#### **Description**

Les charges de NOx dans les gaz d'échappement issus de la digestion de la roche phosphatée peuvent être minimisées par la sélection des conditions de fonctionnement appropriées, par exemple le contrôle de la température et le bon rapport roche phosphatée/acide. Si la température de digestion est trop élevée, du NOx est formé de manière excessive. La formation de NOx peut aussi être réduite en utilisant de la roche phosphatée avec des teneurs faibles en composés organiques et en sels ferreux.

#### **Avantages environnementaux réalisés**

Minimisation de la formation de NOx. Un exemple est rapporté par [78, German UBA, 2001] :

Émission de NOx utilisant de la roche de Floride (IMC) : environ 425 mg/m<sup>3</sup>  
d'émission de NOx utilisant de la roche russe (Kola) : <100 mg/m<sup>3</sup>.

#### **Effets cross média**

Improbable.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable, mais pourrait être limité par la disponibilité d'une roche phosphatée d'une haute qualité.

Cependant, la roche de Floride est en réalité d'une importance mineure sur le marché européen.

[52, infoMil, 2001] : La teneur organique dans la roche phosphatée peut aussi créer des problèmes d'odeur.

Voir aussi la Section 5.4.9 et 5.4.10 sur le choix de la roche phosphatée.

#### **Données économiques**

On peut supposer que les prix pour une roche avec peu d'impuretés augmenteraient.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Aucune information spécifique fournie.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[9, Austrian UBA, 2002, 78, German UBA, 2001]

## 7.4.2 Formation de particules (1) : sphérodiseur

### Description

La granulation des boues produites par la digestion de la roche phosphatée est souvent effectuée dans des sphérodiseurs. Le processus du sphérodiseurs combine la granulation et le séchage dans une seule étape de processus. Elle consiste en un fût rotatif incliné, divisé en une zone de granulation et une zone de séchage.

Les particules trop petites et les particules trop grandes écrasées sont recyclées vers la zone de granulation (boucle de granulation). Les particules recyclées génèrent un bain mobile dans le fût, dans lequel est pulvérisée la boue contenant 10 – 20 % d'eau. L'air est préchauffé avec les brûleurs à gaz jusqu'à 400 °C et circule à contre-courant à travers le sphérodiseur en évaporant l'eau et en accumulant des granules secs avec une teneur en eau de <1,5 %.

Une partie de l'air de granulation peut être prise dans les gaz d'échappement chauds de l'étape de refroidissement qui suit (« recyclage de l'air chaud », voir aussi la Section 7.4.6) et des processus de dépoussiérage (flux volumétriques depuis les transporteurs et élévateurs).

### Avantages environnementaux réalisés

Le Tableau 7.7 présente les propriétés des gaz bruts pour un sphérodiseur.

	gaz brut			
	mg/Nm <sup>3</sup>	kg/heure	Nm <sup>3</sup> /heure	
Poussière	150	37	environ 245000	Production de NPK via la voie du nitrophosphate, le gaz brut est traité avec les gaz d'échappement issus de la neutralisation/évaporation (voir la Section 7.4.10)
NH <sub>3</sub> _150	37			
NO <sub>x</sub> _25	6			

**Tableau 7.7 : Propriétés du gaz brut quittant un sphérodiseur [9, Austrian UBA, 2002]**

### Effets cross média

Improbable.

### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

**Applicabilité**

Généralement applicable.

**Données économiques**

Aucune information fournie.

**Force motrice pour l'exécution**

Aucune information spécifique fournie.

**Références à des ouvrages et usines exemples**

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (voie du nitrophosphate), Kompo, Krefeld (voie de l'acide mélangé)

**7.4.3 Formation de particules (2) : granulation de fût**

## Description

La liqueur de NP obtenue à partir de la neutralisation à environ 135 °C et avec une teneur en eau d'environ 4 – 12 % est mélangée avec les sels nécessaires et les produits recyclés et est pompée et vaporisée dans un granulateur de fût rotatif. L'eau évaporée dans le fût est enlevée par un flux co-fluctuel d'air. Les granules formés sont séchés dans un fût de séchage rotatif avec de l'air chaud. La teneur en eau des granules est normalement inférieure à 1,5%. L'air quittant les fûts, environ 100 000 Nm<sup>3</sup>/heure pour la production de 55 tonnes par heure de NPK 15-15-15, contient de la vapeur d'eau, de la poussière, de l'ammoniaque et des gaz de combustion. L'air issu de la granulation et des fûts de séchage est traité dans des cyclones à haute performance, donnant des niveaux faibles de poussière (<50 mg/Nm<sup>3</sup>) après être passé dans les cyclones. Comme pour la tour de mise en billes, la quantité d'ammoniaque perdue dans le fût de granulation et de séchage dépend de la température de fonctionnement et du pH final de la boue neutralisée. La teneur en ammoniaque minimum est inférieure à 150 mg/Nm<sup>3</sup> dans des conditions normales, si le pH final est conservé à environ 5. Le produit NPK, après séchage, est trié et le matériau calibré de produit chaud est envoyé vers la section de conditionnement. Les granules trop gros après écrasement et les granules trop petits sont renvoyés vers le granulateur. Les points d'évacuation des tris, broyeurs et transporteurs sont dépoussiérés dans un mode de fonctionnement en utilisant l'air allant vers les fûts.

## Avantages environnementaux réalisés

- faibles niveaux de poussière des gaz d'échappement après traitement dans les cyclones. <50 mg/Nm<sup>3</sup>, mais aussi jusqu'à 75 mg/Nm<sup>3</sup> (voie du nitrophosphate)
- teneur moyenne en ammoniaque dans les gaz d'échappement à un pH 5 de <150 mg/Nm<sup>3</sup> (voie du nitrophosphate)
- AMFERT Amsterdam réalise des niveaux des poussières de 16.8 mg/Nm<sup>3</sup> par le traitement des gaz d'échappement issus de la granulation du fût et du fût de séchage avec des cyclones et l'épuration. AMFERT est une usine multi produits (voie de l'acide mélange)
- Zuid Chemie réalise des émissions de NH<sub>3</sub> <100 mg/Nm<sup>3</sup> en traitant les gaz d'échappement issus de leur ligne 1 multi produit avec un cyclone et deux épurateurs en série (acide/eau)
- Zuid Chemie réalise des émissions de NH<sub>3</sub> <30 mg/Nm<sup>3</sup> en traitant les gaz d'échappement issus de leur ligne 2 multi produit avec un cyclone et deux épurateurs en série (acide/eau)

## Effets cross média

Improbable.

## Données opérationnelles

Le flux volumétrique du gaz d'échappement pour la production de 55 tonnes par heure de NPK 15-15-15 est d'environ 100 000 Nm<sup>3</sup>/heure (voie du nitrophosphate).

## Applicabilité

Généralement applicable.

## Données économiques

Aucune information fournie.

### Force motrice pour l'exécution

Aucune information spécifique fournie.

### Références à des ouvrages et usines exemples

[76, EFMA, 2000]

## 7.4.4 Formation de particules (3) : tour de billes

### Description

La liqueur de NP évaporée issue de la neutralisation est mélangée avec les sels nécessaires et le produit recyclé. La teneur finale en eau est d'environ 0,5%. Le mixeur écoule son trop plein dans une benne de billes rotative de laquelle la boue est pulvérisée dans la tour de billes. Des ventilateurs à la base de la tour font circuler l'air ambiant à contre-courant des gouttelettes formées par la solidification. Les billes solides tombent sur un fond de tour rotatif et sont raclées et envoyées vers un système de gestion sec. Le produit quittant la tour de mise en billes est trié pour se conformer aux spécifications produites. Le matériau trop gros ou trop petit est renvoyé vers le processus et le produit NPK est envoyé vers la section de conditionnement.

### Avantages environnementaux réalisés

Le Tableau 7.8 présente les niveaux d'émission des tours de mise en billes dans la production de NPK et CN.

	émission			
	mg/m <sup>3</sup>	kg/heure	m <sup>3</sup> /heure	
Poussière	5	2.5	500000	Production de NPK via la voie du nitrophosphate, niveaux sans système d'abattement (l'émission de poussière dépend de la teneur en AN, l'émission de NH <sub>3</sub> est liée au pH, à la température et au rapport NH <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de l'acide NP)
NH <sub>3</sub> 10 – 15	5 – 7.5			
Poussière de CN	20	7.4	370000	Production de CN, niveaux pour une usine de 40 tonnes/heure

**Tableau 7.8 : Niveaux d'émission pour des tours de billes dans la production de NPK et de CN [76, EFMA, 2000]**

### Effets cross média

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable. Aujourd'hui, en Europe occidentale, seulement une tour de mise en billes de NPK est en fonctionnement. Pour la mise en billes du NPK, si ce n'est pas effectué dans un environnement climatique favorable, des coûts d'investissement importants peuvent être escomptés.

### **Données économiques**

Aucune information fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Aucune information spécifique fournie.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[76, EFMA, 2000], YARA, Porsgrunn

## **7.4.5 Refroidisseur de produit à plateaux**

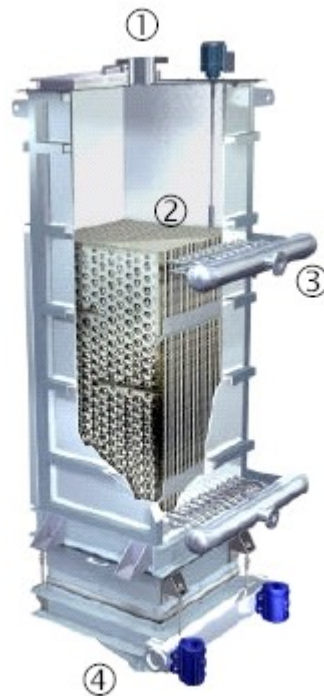
### **Description**

Après le séchage et le tri, la plupart des produits d'engrais ont besoin d'être davantage refroidis pour éviter la formation potentielle de gâteau dans le stockage. Les principaux types de refroidisseurs typiquement considérés sont les suivants :

- fût rotatif
- bains fluidisés
- à plateaux (ou flux en vrac) d'échangeur de chaleur.

Le fût rotatif se fie sur l'air ambiant ou l'air refroidi comme moyen de refroidissement et est probablement le plus couramment utilisé dans l'industrie. Bien qu'il soit relativement cher tant en capital qu'en perspective de fonctionnement, il a montré qu'il est fiable. Les refroidisseurs à bain fluide utilisent l'air comme moyen de refroidissement et sont couramment utilisés outre-mer. Ce sont des unités plus petites que les fûts rotatifs et ont un coût en capital plus faible. Cependant, le coût de fonctionnement est augmenté de manière importante à cause du besoin de plus de courant d'air à une chute de pression plus importante.

L'échangeur à plateaux est une option supplémentaire qui a des avantages en coût d'infrastructure et de fonctionnement importants et a été utilisé avec succès dans plusieurs applications récentes. Le concept d'utiliser un échangeur à banque de plaques pour refroidir un produit solide est très simple. L'unité comprend une banque verticale de cavités, des plaques d'acier inoxydable. Les solides en vrac passent à travers une trémie d'alimentation et passent doucement entre les plaques alors que l'eau de refroidissement passe à contre courant à travers les plaques à cavité. L'espacement entre les plaques est important pour réaliser un refroidissement efficace sans causer de formation de pont du matériau solide. Le matériau refroidi est évacué par un mécanisme de porte situé au fond du refroidisseur. Le refroidisseur est conçu pour tourner à plein avec le système d'ouverture de porte contrôlé par le niveau dans la trémie d'alimentation. Une petite quantité d'air sec est utilisé pour purger l'unité de l'humidité et empêcher la formation de gâteau. La Figure 7.3 présente un aperçu.



**Figure 7,3 : Exemple d'un refroidisseur à banque de plaque**  
**(1) admission de granules chauds, (2) banque de plaque, (3) diverses eaux de refroidissement, (4) sortie de granules refroidis [55, Piché and Eng, 2005]**

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- émissions réduites dans l'air. Le flux d'air de purge est une petite fraction (de l'ordre de 1%) du courant d'air typiquement nécessaire pour un refroidisseur rotatif ou à bain fluidisé.
- pour les économies d'énergie, voir le Tableau 7.9.

	<b>par tonne de produit</b>	
<b>refroidisseur rotatif</b>	3kWh	le refroidisseur rotatif nécessite des moteurs relativement grands pour piloter le refroidisseur, le ventilateur d'échappement et la pompe de circulation de l'épurateur
<b>refroidisseur à bain fluide</b>	5kWh	le refroidisseur à bain fluide nécessite des moteurs encore plus grands pour le ventilateur d'échappement et la pompe de circulation de l'épurateur.



<b>refroidisseur à banque de plaques</b>	0,6 kWh	Les seuls moteurs nécessaires sont pour une petite pompe à eau de refroidissement, souffleur, et transporteur
--	---------	---

**Tableau 7.9 : Comparaison des besoins énergétiques pour différents systèmes de refroidissement de produit [54, Snyder, 2003]**

## **Effets cross média**

Eau de refroidissement : 280 – 4200 litre/minute [52, infoMil, 2001]

200 – 300 m<sup>3</sup>/heure (BASF, Anvers)

150 m<sup>3</sup>/heure (AMI, Linz).

L'économie d'énergie sera partiellement compensée par les besoins énergétiques pour le système de refroidissement interne et de séchage/la compression de l'air de purge. Par exemple, BASF (Anvers) applique 10 000 m<sup>3</sup>/heure, AMI (Linz) applique 300 m<sup>3</sup>/heure d'air de purge sec [154, TWG sur LVIC-AAF, 2006].

Les fines contenues dans le produit ne sont pas retirées dans un refroidisseur à banque de plaque contrairement aux fines retirées dans le fût de séchage et refroidisseur à bain fluide [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

## **Données opérationnelles**

[52, infoMil, 2001] :

Débit typique : 5 – 60 tonnes/heure

Capacité de chaleur approximative : 209 300 – 3 140 000 kJ/heure

Air instrument : 10 litre/minute.

L'admission d'eau de refroidissement devrait avoir une température 10 °C plus basse que la température voulue du matériau à refroidir.

## **Applicabilité**

Généralement applicable. Le refroidisseur banque de plaques présente une conception compacte ; le besoin pour une unité de 100 tonnes par heure était d'environ 1,8m carré par 9 m de haut. La grande élévation était due à deux étapes de banques de plaques, l'une immédiatement au-dessus de l'autre. En plus, ce type de refroidisseur ne nécessite pas tout à fait la même quantité d'équipement auxiliaire. Le produit est manipulé avec douceur – le produit tombe doucement à travers l'unité avec une création non mesurable de poussière ou de dégradation du produit. [52, infoMil, 2001] décrit la technique pour l'urée, mais nomme des exemples d'usines aussi pour d'autres engrais.

Les refroidisseurs à banque de plaques ont été utilisés pour refroidir toute la gamme des engrais : granules d'urée et billes, nitrate d'ammoniaque et CAN, les NPK, MAP, DAP, TSP, sulfate d'ammoniaque [55, Piché and Eng, 2005].

Les refroidisseurs à banque de plaques peuvent ne pas être applicables pour les engrais NPK à base d'urée et les engrais AN/CAN comme refroidisseur principale. Les refroidisseurs à banque de plaques peuvent ne pas être applicables pour les engrais SSP/TSP [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

### **Données économiques**

Avantages en coût en fonctionnement.

Faible coût d'installation – la totalité des éléments nécessaires pour un système de refroidissement à flux en vrac est comme suit [54, Snyder, 2003] :

- ←• refroidisseur à serpentin
- ←• pompe à eau de refroidissement
- ←• kit d'air de purge (souffleur et séchage à l'air)
- ←• refroidissement interne, par exemple kit de petite tour de refroidissement (peut ne pas être nécessaire)
- ←• un système d'élévateur supplémentaire pourrait être nécessaire [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]
- ←• le coût total installé pour un système de 100 tonnes par heure est estimé à environ USD 1 400 000 – 1 800 000. Ceci est estimé comme étant légèrement inférieur à un système de refroidissement à bain fluide et considérablement inférieur à un système de refroidissement rotatif, même sans prendre en compte le coût du système de l'épurateur nécessaire par ces types de refroidisseurs. La comparaison du coût pour un refroidisseur à plateaux devient plus prononcée dans les plus petites tailles.
- ←• faible coût de fonctionnement – un système de plateaux utilise considérablement moins d'énergie électrique qu'un système rotatif ou à bain fluide. Les économies nettes de coût pour l'utilisation d'un refroidisseur à serpentin (comparé aux autres types) est de l'ordre de USD 0,12 – 0,22 par tonne.

La justification économique pour cette option augmente de manière importante si la réparation, mise à niveau, ou le remplacement du refroidisseur (et/ou épurateur) est déjà nécessaire. Tel que mentionné plus tôt, dans un cas d'étude où un refroidisseur à plateaux était utilisé, le courant d'air réduit a permis une amélioration au niveau des émissions qui, à terme, a éliminé le besoin de modernisation de l'épurateur.

Là où des volumes accrus d'air de purge séché doivent être appliqués, des coûts plus élevés peuvent être escomptés [154, TWG on LVIC-AAF, 2006], voir aussi les effets cross média.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[52, infoMil, 2001, 54, Snyder, 2003], BASF Anvers, AMI Linz, Yara, Porsgrunn, P.F.i., Kavala

## **7.4.6 Recyclage de l'air chaud**

### **Description**

La pratique traditionnelle pour la gestion de l'air d'échappement provenant du refroidisseur de produit (et des ventilations d'équipement) était de l'envoyer à travers un système d'épurateur. Cependant, il n'est pas nécessaire ou efficace d'utiliser un système humide de recyclage. L'option préférée est de prendre d'abord cet air chaud (à environ 60 – 65 °C, et environ 40 000 m<sup>3</sup>/heure) et d'utiliser un séparateur à tissu ou des cyclones à haute efficacité pour recycler la poussière. Après le retrait de la poussière, l'air chaud est alors recyclé comme air de dilution vers le système de combustion à séchoir, remplaçant l'air ambiant. Il a été rapporté que ce fut une bonne expérience dans un certain nombre d'usines qui sont passées à ce type de système. Ce système s'est montré faisable tant dans les climats secs (l'ouest des USA) que humides (Côte du Golfe des USA), cependant, la teneur en humidité de l'air recyclé est un facteur sensible qui doit être évalué avec soin.

La Figure 7.4 donne un aperçu du passage de l'installation conventionnelle à l'installation optimisée. Les composants principaux de cette configuration révisée sont les suivants :

- ←• retrait de l'ancien équipement et du réseau de distribution
- ←• nouveau séparateur à tissu (ou cyclones à grande efficacité)
- ←• nouveau ventilateur « d'air recyclé » (si l'unité existante n'est pas disponible ou insuffisante)
- ←• réseau de distribution révisé

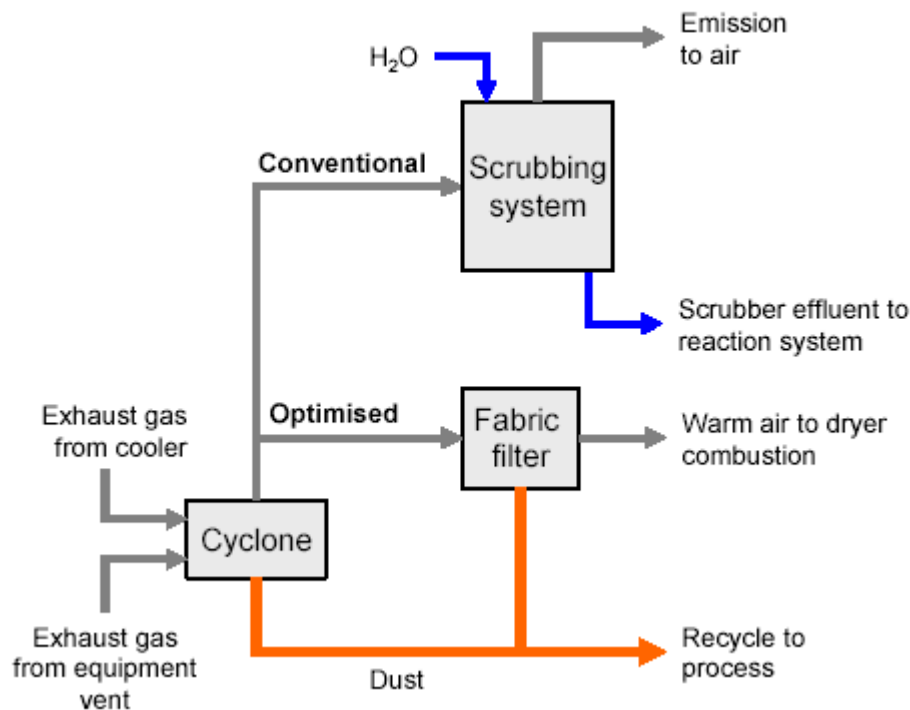


Figure 7,4 : Aperçu du recyclage d'air chaud [54, Snyder, 2003]

#### Avantages environnementaux réalisés

En général, on s'attend à ce qu'un système de recyclage sec soit simplifié, plus efficace au niveau de son

fonctionnement avec moins de colmatage, de corrosion et l'entretien qui s'en suit. Les avantages particuliers du système de recyclage de l'air chaud sont comme suit :

- ←• la chaleur recyclée de l'air chaud aboutit à des économies de carburant au niveau du séchoir
- ←• des avantages divers dû au flux volumétrique réduit dans le système d'épurateur, par ex. comme suit :

- ☐ énergie du ventilateur réduite (chute de pression moindre associée au séparateur à tissu ou aux cyclones)
- ☐ énergie réduite de la pompe de circulation de l'épurateur
- ☐ besoin réduit en eau d'appoint (et de l'évaporation nécessaire qui s'en suit)
- ☐ émissions réduites de fluorure associées au flux réduit de gaz humide dans l'atmosphère.

Les économies totales de carburant du séchoir sont estimées de l'ordre de 6 – 12 % ce qui se traduit à près de USD 0,1 – 0,2 par tonne. Les économies totales d'énergie sont estimées à environ 2 kWh par tonne ou USD 0,1 par tonne.

### **Effets cross média**

La technique requiert une conception spécifique de brûleur, et on peut s'attendre à des émissions de NO<sub>x</sub> plus élevées (toujours inférieures à 200 mg/Nm<sup>3</sup> de NO<sub>x</sub> à 3 % de O<sub>2</sub> [52, infoMil, 2001].

### **Données opérationnelles**

Pas de donnée spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable à toute sorte d'engrais. Les problèmes avec la mise en place/l'utilisation de cette technique ont fait que nous sommes revenus à la configuration d'origine dans les usines de Fertiberia (Huelva) et BASF (Ludwigshafen). Les raisons principales étaient le colmatage accru dans l'équipement et l'augmentation des frais d'entretien [154, TWG sur LVIC-AAF, 2006].

Lors du recyclage de l'air chaud au sein de la production de AN/CAN, il faudrait prendre en compte les problèmes de sécurité [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

### **Données économiques**

Le coût total d'installation pour un système de recyclage de l'air chaud pour une usine de 100 tonnes par heure est estimé à USD 600 000 – 1 000 000. La justification économique de cette option augmente de manière significative si la réparation, la mise à niveau, ou le remplacement de l'épurateur est déjà nécessaire.

L'usine en exemple réalise des économies de carburant d'environ EUR 61 000 par an (basé sur un prix de EUR 0,14/m<sup>3</sup> du gaz naturel).

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût grâce aux économies de carburant.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[52, infoMil, 2001, 54, Snyder, 2003], AMFERT, Amsterdam, AMI, Linz

## **7.4.7 Optimisation du recyclage par rapport à la granulation**

### **Description**

Une autre méthode pour maximiser l'efficacité de l'usine est de contrôler et de minimiser la quantité de matériau étant recyclé à partir des tris et des laminoirs et renvoyée vers le granulateur et le séchoir. Plusieurs approches peuvent être utilisées pour réaliser ceci :

- sélectionner la combinaison appropriée de tris et de laminoirs
- gestion de la distribution calibrée du produit en ligne
- laminoirs, par ex. laminoirs à rouleaux ou à chaîne
- trémies de purge

### **Avantages environnementaux réalisés**

Le principal bénéfice est un taux de recyclage réduit qui peut augmenter la capacité de l'usine et l'efficacité de la consommation d'énergie.

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie, mais des avantages de coûts peuvent être supposés.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[54, Snyder, 2003, 154, TWG sur LVIC-AAF, 2006]

### 7.4.8 Conversion du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en CN

#### Description

Pour avoir un aperçu de la conversion du CNTH en CN, voir le Tableau 7.10.

Processus	Description
Neutralisation et évaporation	Les cristaux de CNTH de l'unité d'acide nitrophosphorique sont chauffés pour former une fonte qui est pompée vers un système de réacteur à réservoir atmosphérique à deux étapes pour la neutralisation avec de l'ammoniaque gazeux. La réaction entre l'ammoniaque et les aciers restants dans la fonte de CNTH est exothermique. Les gaz de ventilation des deux réacteurs sont épurés avec de l'eau avant d'être évacués dans l'atmosphère. L'évacuation totale provenant des épurateurs est <0.3 kg/heure ( $\text{NO}_3\text{-N}$ et $\text{NH}_4\text{-N}$ ) pour une usine de 100 tonnes/heure et la concentration est <35mg N/ $\text{Nm}^3$ de gaz d'échappement. La fonte de 60% de CNTH, contenant de petites quantités de nitrate d'ammoniaque, est évaporée dans une ou deux étapes à une concentration finale de 85% et cette solution concentrée est alors transférée vers le processus de mise en billes ou de granulation à plateaux. La vapeur de processus contenant de l'ammoniaque est épurée du condensât et comprimée pour le recyclage de l'énergie afin de l'utiliser dans les évaporateurs. Une partie du condensât est évacuée dans l'eau et le reste est renvoyé vers le processus. L'évacuation du $\text{NO}_3$ et de l'azote $\text{NH}_4$ dans l'eau pour une usine de 100 tonnes/heure de CN est d'environ 30 kg/heure, quand un système de collecte de déversement est installé dans une partie humide du processus. Le déversement collecté est renvoyé dans le processus.
Granulation à assiette	La fonte concentrée du système de l'évaporateur est vaporisée dans la granulateur à plateaux avec les fines recyclées. Les granules sont lissés dans un fût de lissage et refroidis à l'air dans un bain fluide. Le produit refroidi est trié en deux étapes et le produit du bon calibre est transféré vers un fût de revêtement et finalement vers le stockage. Le matériau trop gros est broyé, mélange avec les fines et recyclé vers le granulateur. Les gaz de ventilation provenant du granulateur et de la partie sèche du processus sont épurés avec de l'eau et condensât de processus provenant de la partie humide du processus, dans un séparateur à lamelles avant d'être évacué dans l'atmosphère. L'émissions d'aérosols contenant du CN dans l'air est normalement <4 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{Nm}^3$ des gaz d'échappement. Le volume d'air de ventilation provenant d'un granulateur à assiettes produisant 50 tonnes/heure d'engrais CN est de 170 000 $\text{Nm}^3$ /heure. Le condensât du séparateur à lamelles, contenant du nitrate de calcium, est mélange avec de déversement collecté provenant de la partie sèche du processus et renvoyé vers la section de neutralisation. Il n'y a pas d'évacuation de $\text{NO}_3\text{-N}$ dans l'eau à partir de la partie sèche du processus.
Mise en billes	Pour la mise en billes, voir la Section 7.4.4

**Tableau 7.10 : Conversion du CNTH en CN**

#### Avantages environnementaux réalisés

Pour les niveaux d'émissions réalisables, voir le Tableau 7.10.

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Le volume d'air de ventilation provenant d'un granulateur à assiettes produisant 50 tonnes/heure d'engrais CN est de 170 000 Nm<sup>3</sup>/heure.

### **Applicabilité**

Généralement applicable. Applicable à la production via la voie du nitrophosphate.

### **Données économiques**

Aucune information fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Aucune information spécifique fournie.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[76, EFMA, 2000]

## **7.4.9 Épuration multi étape du gaz d'échappement contenant du NO<sub>x</sub>**

### **Description**

Pour l'épuration multi étape dans la production de NPK, les gaz d'échappement sont collectés à partir des sources suivantes :

- ←• digestion de roche phosphatée
- ←• séparation/lavage du sable
  - filtration/lavage du Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(CNTH).

Une solution de AN à 10% est utilisée comme moyen d'épuration et est recyclée vers la production de NPK à un niveau de concentration suffisant. La séquence d'alimentation des gaz d'échappement vers l'épurateur assure que les gaz les plus chargés passent par le plus grand nombre d'étapes d'épuration.

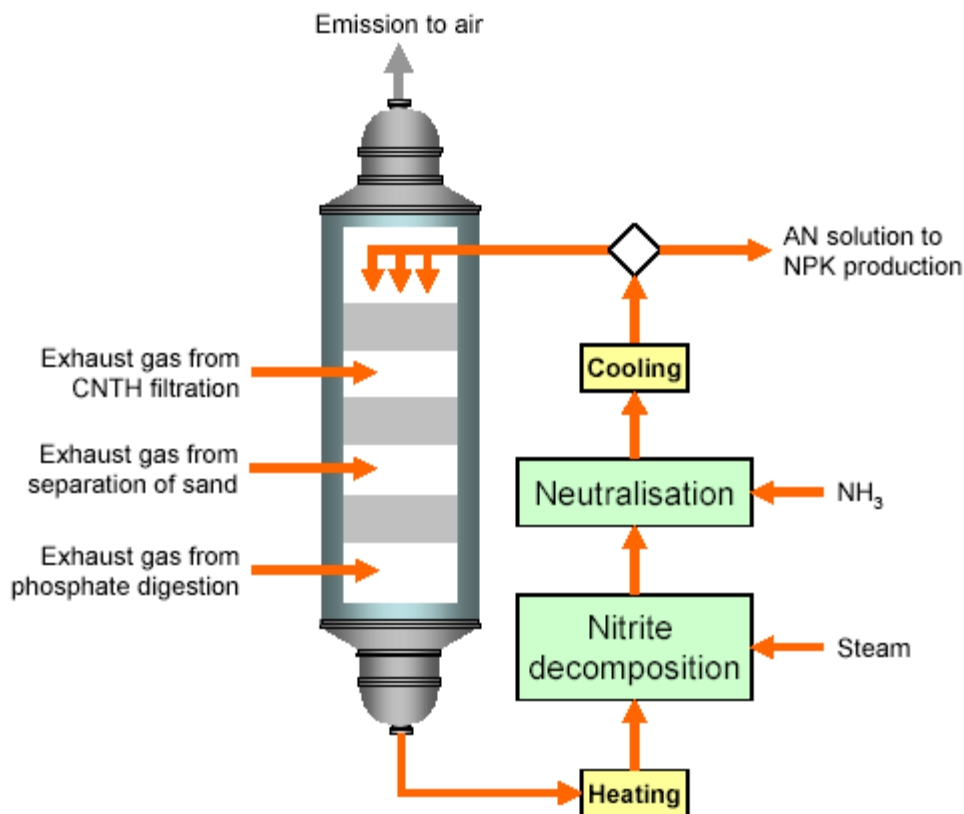


Figure 7,5 : Épuration multi étape des gaz d'échappement contenant du NO<sub>x</sub> Figure basée sur [9, Austrian UBA, 2002]

### Avantages environnementaux réalisés

La technique fournit une épuration multi étape avec le recyclage des nutriments. Le Tableau 7.11 présente les niveaux d'émissions réalisables.

	gaz brut		Niveau d'émissions		efficacité	Référence
	mg/Nm <sup>3</sup>	Nm <sup>3</sup> /heure	mg/Nm <sup>3</sup>	kg/heure	%	
NO <sub>x</sub>		25000	160 – 288 x	5.2 – 6.1		AMI, Linz
HF			0.30 – 1.40	0.035		

x utilisant de la roche phosphatée marocaine, les niveaux les plus hauts proviennent de fonctionnement à pleine capacité

Tableau 7.11: Niveaux d'émissions moyennes réalisés et efficacité de l'épuration multi étape [9, Austrian UBA, 2002]



## **Effets cross média**

Consommation d'énergie et de produits chimiques

## **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

## **Applicabilité**

Applicable pour la production de NPK à base de AN.

## **Données économiques**

Aucune information fournie.

## **Force motrice pour l'exécution**

Réduction des émissions de NO<sub>x</sub>.

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz

### **7.4.10 Traitement combiné des gaz d'échappement issus de la neutralisation/évaporation et de la granulation**

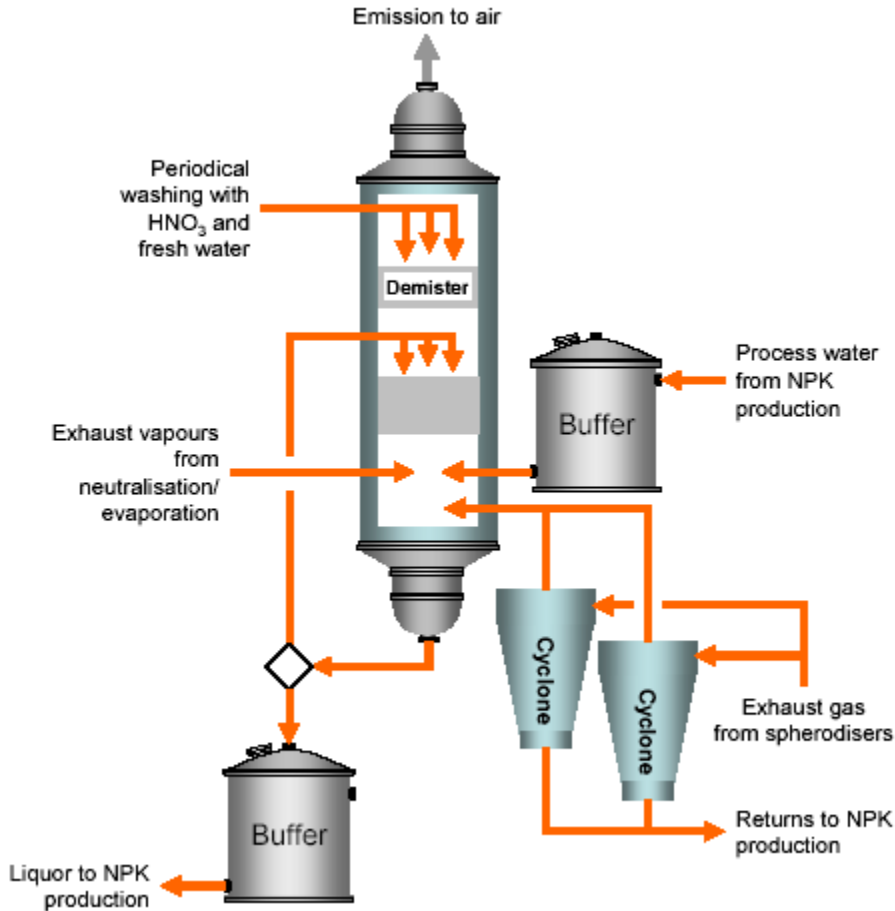
#### **Description**

L'usine en exemple a renouvelé sa production d'engrais NPK et un nouvel épurateur d'effluents gazeux combiné a été installé pour traiter les gaz d'échappement/vapeurs issus de la neutralisation/évaporation et des gaz d'échappement provenant des deux sphérodiseurs. L'ancienne installation (épurateur équipé et co-condensation des vapeurs d'échappement de neutralisation/évaporation, épuration des gaz chargés en NH<sub>3</sub>) a été remplacée. La Figure 7.6 illustre le traitement combiné.

Au lieu de condenser les vapeurs issues de la neutralisation/évaporation, elles sont combinées avec le gaz d'échappement chaud issu du sphérodiseur (environ 100 °C, non saturé en H<sub>2</sub>O) et la chaleur ajoutée conduit à de l'évaporation supplémentaire du H<sub>2</sub>O dans l'épurateur. Le retrait supplémentaire de H<sub>2</sub>O permet le recyclage de tous les liquides de l'épurateur ( et des nutriments contenus) vers le processus de production.

Dans l'exemple, le flux volumétrique total du gaz est d'environ 250 000 Nm<sup>3</sup>/heure et environ 1 800 m<sup>3</sup>/heure de liqueur d'épuration est circulé. Une quantité d'environ 1 m<sup>3</sup>/heure de liqueur d'épuration est retiré pour recyclage vers la production de NPK et contient environ 25 % M/M de AN. L'épurateur est

alimenté d'effluents liquides issus de la production de NPK. L'épurateur est équipé d'un dispositif antibuée situé au-dessus de l'ensemble de l'épurateur et nécessite un nettoyage périodique, parce que des composés insolubles dans les gaz d'échappement, par ex. le dolomite,  $\text{CaSO}_4$  et  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  peuvent causer un colmatage.



**Figure 7.6 : Traitement combiné des gaz d'échappement issus de la production de NPK**  
Figure basée sur [9, Austrian UBA, 2002]

### Avantages environnementaux réalisés

Avec le traitement combine, une quantité considerable d'eau usée de l'épuration des gaz d'échappement de la neutralisation/évaporation et des sphérodiseurs est épargnée et la solution d'AN peut être recyclée vers le processus.

Le tableau 7.12 présente les niveaux d'émissions réalisés pour le traitement combiné de neutralisation/évaporation et vapeurs/gaz d'échappement du sphérodiseur.

	gaz brut	Niveau d'émissions	efficacité	Référence
--	----------	--------------------	------------	-----------

	mg/Nm 3	Nm3/heure	mg/Nm 3	kg/heure	%	
Poussière	150	environ 250000	11.1 – 26.6	6.7	82	AMI, Linz (voie du nitrophosphate)
NH3	200		7.4 – 11.2	1.9	96	
NOx	25.3		4 – 22.4	5.6	12	
HF			0.2 – 1.7	0.4		
Poussière		environ 340000	20	6.8		BASF, Ludwigshafen (voie de l'acide mélangé avec du HNO3)
NH3			0 – 10	0 – 3.4		
HF			1.4	0.5		

**Tableau 7.12 : Niveaux d'émissions moyennes réalisés et efficacité de l'épuration combinée multi étape [9, Austrian UBA, 2002, 78, German UBA, 2001]**

[154, TWG sur LVIC-AAF, 2006] dans le cas de la production DAP avec épuration multi étape avec du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, des niveaux de HF jusqu'à 10 mg/Nm<sup>3</sup> peuvent être escomptés.

### Effets cross média

Consommation d'énergie

### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

### Applicabilité

Uniquement applicable pour la production de NPK à base de AN.

### Données économiques

[9, Austrian UBA, 2002] dresse la liste des coûts suivants :

- ←• investissement : EUR 5600000
- ←• entretien (4% de l'investissement) EUR 225 000 par an

### Force motrice pour l'exécution

Remodelage de l'usine

### Références à des ouvrages et usines exemples

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (voie du nitrophosphate), BASF, Ludwigshafen (voie de l'acide mélangé)

### 7.4.11 Recyclage des liqueurs d'épuration et de lavage

#### Description

Les mesures suivantes conduisent à une réduction considérable des volumes d'eau usée provenant de la production de NPK :

- ←• recyclage des liqueurs d'épurateur chargées en NO<sub>x</sub> issues du traitement des gaz d'échappement de la digestion de la roche phosphatée
- ←• recyclage de la liqueur de lavage issue du lavage du sable
- ←• éviter la co-condensation des vapeurs issue de l'évaporation
- ←• recyclage des liqueurs d'épuration issues de l'épuration des gaz d'échappement de la neutralisation
- ←• épuration combinée des gaz d'échappement de la neutralisation/évaporation et des unités de granulation (voir Section 7.4.10)
- ←• utilisation des effluents comme moyen d'épuration

#### Avantages environnementaux réalisés

Le Tableau 7.13 présente les réductions d'émissions réalisables.

	Recyclage		
	sans	avec	
recyclage des liqueurs d'épuration de NO <sub>x</sub>	1.2	0.6	kg N/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	0.7	0.02	kg F/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
recyclage de la liqueur du lavage du sable	0.4	0.02	kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

**Tableau 7.13 : Émissions réalisables à partir du recyclage des liqueurs d'épuration/lavage**

#### Effets cross média

Improbable.

#### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

#### Applicabilité

Généralement applicable. Cependant, le degré de l'eau de recyclage dans le processus dépendra de

l'équilibre de l'eau de la production particulière de NPK. Pour avoir un exemple d'équilibre d'eau, voir [9, Austrian UBA, 2002].

sur le site de Kompo, Krefeld, toutes les eaux d'épuration et de lavage sont recyclées et aucune eau usée n'est générée [78, German UBA, 2001].

Sur le site de Donauchemie, aucune eau usée n'est générée dans la production de NPK. Toute la liqueur d'épuration est recyclée dans le processus. Généralement, les eaux de rinçage et de nettoyage sont collectées et utilisées comme liquide d'épuration dans la campagne de production suivante si la production est effectuée alternativement en conditions acides (PK) et alcalines (NPK). L'eau usée est rejetée seulement si le même type d'engrais est produit dans les deux campagnes suivantes [9, Austrian UBA, 2002].

[79, Carillo, 2002] décrit les techniques utilisant des conditions atmosphériques favorables pour l'amélioration de l'équilibre de l'eau de la production de NPK par évaporation.. Des variantes utilisent le vent et le soleil uniquement ou sont supportées par la ventilation ou utilisent la chaleur résiduelle d'autres processus.

### **Données économiques**

Aucune information fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Réduction des émissions dans l'eau

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[9, Austrian UBA, 2002, 76, EFMA, 2000, 77, EFMA, 2000, 78, German UBA, 2001], Compo, Krefeld, AMI, Linz

## **7.4.12 Traitement des eaux usées**

### **Description**

L'eau usée qui ne peut pas être évitée est évacuée après un traitement approprié, par exemple le traitement biologique des eaux usées avec nitrification/dénitrification et précipitation des composés phosphoreux.

### **Avantages environnementaux réalisés**

Niveaux d'émissions plus faibles dans l'eau.

### **Effets cross média**

Consommation d'énergie et de produits chimiques

**Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

**Applicabilité**

Généralement applicable.

**Données économiques**

Aucune information fournie.

**Force motrice pour l'exécution**

Niveaux d'émissions plus faibles dans l'eau.

**Références à des ouvrages et usines exemples**

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz, BASF, Ludwigshafen

## 7.5 MTD pour les engrais NPK

MTD consiste à appliquer les MTD communes présentées en Section 1.5.

MTD pour le stockage consiste à appliquer les MTD présentées dans [5, European Commission, 2005].

MTD consiste à réduire les émissions de poussières issues du meulage de roche, par exemple par l'application de séparateurs à tissu ou filtres céramiques et pour atteindre les niveaux d'émission de poussière de  $2,5 - 10 \text{ mg/Nm}^3$  (voir la Section 10.4.2).

MTD consiste à empêcher la dispersion de poussière de roche phosphatée en utilisant des courroies de convoyeurs couvertes, un stockage en intérieur, et des nettoyages/balayages fréquents des sols de l'usine et du quai (voir la Section 5.4.8).

MTD consiste à améliorer les performances environnementales de la section de finition par une ou une combinaison des techniques suivantes :

- ←• appliquer le refroidissement à plateaux du produit (voir Section 7.4.5)
- ←• recycler l'air chaud (voir Section 7.4.6)
- ←• sélectionner la taille appropriée des tris préliminaires et laminoirs, par exemple laminoirs à roues ou à chaîne (voir Section 7.4.7)
- ←• appliquer des trémies de purge pour le contrôle de recyclage de granulation (voir Section 7.4.7)
- 0• appliquer des mesures de distribution de la taille des produits pour le contrôle du recyclage de la granulation (voir Section 7.4.7)

1 MTD consiste à minimiser la charge de  $\text{NO}_x$  dans les gaz d'échappement de la digestion de la roche phosphatée, par une ou une combinaison de :

- ←• contrôle précis de la température (voir Sections 7.4.1)
- ←• rapport correct roche/acide (voir Section 7.4.1)
- ←• sélection de la roche phosphatée (voir les Sections 5.4.9 et 5.4.10)
- ←• ou par le contrôle d'autres paramètres de processus pertinents

MTD consiste à réduire les émissions dans l'air depuis la digestion de roche de phosphate, le lavage du sable et la filtration de CNTH en appliquant, par exemple une épuration multi étape, et à réaliser les niveaux d'émissions fournis en Tableau

7.14 (voir Section 7.4.9).

MTD consiste à réduire les niveaux d'émission dans l'air depuis la neutralisation, granulation, séchage, revêtement, refroidissement par l'application des techniques suivantes et de réaliser les niveaux d'émission ou efficacités de retrait fournis en Tableau 7.14 .

- ←• retrait de la poussière, tels que les cyclones et/ou séparateurs à tissu (voir Sections 7.4.6 et 7.4.10)
- ←• épuration humide, par exemple épuration combinée (voir Section 7.4.10).

MTD consiste à minimiser les volumes d'eau usée par le recyclage des eaux de lavage et de rinçage et

l'épuration des liqueurs dans le processus, par exemple en utilisant la chaleur résiduelle pour l'évaporation des eaux usées (voir Section 7.4.10 et 7.4.11)

MTD consiste à traiter les volumes d'eau usée restants conformément à la Section 7.4.12.

	Paramètre	Niveau	Efficacité de retrait en %
		mg/Nm <sup>3</sup>	
digestion de roche de phosphate, lavage de sable, filtration CNTH	NO <sub>x</sub> sous forme NO <sub>2</sub>	100 – 425	
	Fluorures sous forme de HF	0.3 – 5	
Neutralisation, granulation, séchage, revêtement, refroidissement	NH <sub>3</sub>	5–30 <sub>x</sub>	
	Fluorures sous forme de HF	1 – 5 <sub>xx</sub>	
	Poussière	10 – 25	>80
	HCl	4 – 23	
<p><sub>x</sub> Les valeurs les plus faibles de la gamme sont atteintes avec de l'acide nitrique comme le moyen d'épuration, les valeurs supérieures de la gamme sont atteintes avec d'autres acides comme le moyen d'épuration. Selon la teneur réelle de NPK produite (par ex. DAP), même en appliquant une épuration multi étape, des niveaux d'émission plus élevés peuvent être escomptés</p> <p><sub>xx</sub> dans le cas de production de DAP à épuration multi étape avec du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, les niveaux allant jusqu'à 10 mg/Nm<sup>3</sup> peuvent être escomptés</p>			

**Tableau 7.14 : Niveaux d'émission dans l'air associés à l'application des MTD**

## 8 URÉE ET UNA



## 8.1. Information Générale

Le début de l'utilisation de l'urée comme engrais a été plutôt lent mais depuis elle est devenu l'engrais d'azote solide le plus utilisé dans le monde, essentiellement dû à son utilisation pour les rizières inondées. La plus grande demande en urée est maintenant en Asie. L'urée est aussi utilisée comme matière première pour la fabrication de mélamine et pour divers résines/adhésifs d'urée/formaldéhyde et comme complément alimentaire du bétail, car c'est une source peu chère d'azote pour la constitution de protéines. Une autre application de l'urée est le traitement de dé-NOx des effluents gazeux (RCS et RNCS). La production mondiale annuelle est augmentée d'environ 30 Mtonnes au cours de 10 dernières années. La production mondiale actuelle s'élève à plus de 100 Mtonnes/an. 16 usines d'urée étaient en fonctionnement en Europe occidentale en 2000. La capacité totale était de 5,141 Mtonnes en 1999/2000. De nouvelles installations d'urée varient en taille allant de 3 500 tonnes/jour et sont typiquement des unités de 2 000 tonnes/jour.

Les composés de sulfate d'ammoniaque sont produits dans certaines installations par l'ajout de sulfate d'ammoniaque à l'urée fondue avant granulation.

### Urée et nitrate d'ammonium (UNA)

Les solutions d'UNA contiennent typiquement du N à 28 à 32 % mais d'autres concentrations personnalisées (y compris des nutriments supplémentaires) sont produites. Les capacités d'usine pour la production de solutions d'UNA sont situées entre 200 et 2 000 tonnes/jour. La plupart des unités de production à grande échelle sont situées dans des usines intégrées où soit l'urée soit le nitrate d'ammonium ou les deux sont produits. La consommation d'Europe occidentale d'UNA en 1998/99 était de 3,72 Mtonnes de solution, dont 41 % était importée.

Pays	Entreprise	Emplacement	Année de démarrage	Capacité en kt/an	Commentaire
Autriche	Agrolinz	Linz	1977	380	Utilisation captive
République Tchèque	Chemopetrol	Litvinov	1973	204	
Estonie	Nitrofert	Kothla Jarve	1968	90	
			1969	90	
France	Grande Paroisse	Oissel	1969	120	
	Yara	Le Havre	1970	300	
Allemagne_SKW —	BASF	Ludwigshafen	1968	545	Utilisation captive
	Piesteritz	1975 1976	1974	1221	Trois usines après remaniement en 2004
	Yara	Brunsbüttel	1979	530	
Hongrie	Nitrogenmuvek	Petfuerdoe	1975	198	
Italie	Yara	Ferrara	1977	500	
Lituanie	Achema	Jonava	1970	445	statut inconnu

Pays Bas	DSM	Geleen	1998	525	mélamine d'utilisation captive
	Yara	Sluiskil	1971	425	
			1979	325	
Pologne	Zakłady Azotowe ZAK	Kedzierzyn	1957	167	
	Zakłady Azotowe ZAP	Pulawy	1998	561	
			1998	214	
	Zakłady Chemiczne	Police	1986	400	
Portugal	Adubos	Lavradio	1963	80	
Slovaquie	Duslo	Sala Nad Vahom	1973	204	
Espagne	Fertiberia	Palos	1976	250	Remaniement en 1988
		Puertollano	1970	135	

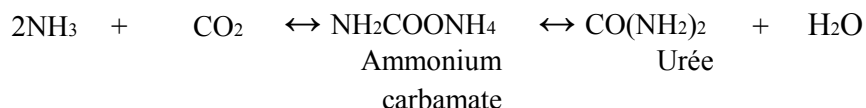
**Tableau 8.1 : Usines de production d'urée dans l'Union Européenne en juillet 2006 [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**

## 8.2 Processus et techniques appliquées

### 8.2.1 Urée

La synthèse commerciale de l'urée est réalisée par la réaction du dioxyde d'ammoniaque et de carbone à haute pression formant du carbamate, qui est ensuite déshydraté en appliquant de la chaleur,

formant de l'urée et de l'eau :



Les deux réactions ont lieu dans la phase liquide dans le même réacteur et sont en équilibre. La production dépend de divers paramètres de fonctionnement. Les conditions de production les plus typiques sont résumées dans le Tableau 8.2. La réaction 1 est rapide et exothermique et s'effectue pour l'essentiel complètement dans des conditions de réactions industrielles. La réaction 2 est plus lente et endothermique et ne s'effectue pas complètement. La conversion (sur une base de CO<sub>2</sub>) est généralement de l'ordre de 50 – 80 %. La conversion augmente avec l'augmentation de la température et du rapport NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> et diminue avec l'augmentation du rapport H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>.

Paramètre		Unité
Pression	140 – 250	bar
Température	180 – 210	°C
Rapport NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	2.8:1 – 4:1	rapport molaire

Durée de rétention	20 – 30	minutes
--------------------	---------	---------

**Tableau 8.2 : Paramètres typiques de production d'urée [121, German UBA, 2001]**

Plusieurs sous-réactions peuvent se produire dans la synthèse de l'urée. Les réactions d'équilibre les plus importantes sont :

- ←• hydrolyse de l'urée  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_2\text{COONH}_4 \leftrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$
- ←• formation de biuret :  $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \leftrightarrow \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 + \text{NH}_3$
- ←• formation d'acide isocyanique :  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NCO} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$ .

La réaction d'hydrolyse est la réaction inverse de la formation de l'urée et ne se produit qu'en présence d'eau. Les acides ou les solutions alcalines peuvent aussi accélérer le taux d'hydrolyse. Dans la pratique, les temps de résidence des solutions d'urée avec une faible teneur en  $\text{NH}_3$  à fortes températures doivent être minimisés.. Le biuret doit être limité en urée d'engrais (de préférence au maximum 1,2 % CE), puisque le biuret pourrait causer des dégâts sur les cultures, notamment lors de la pulvérisation sur les végétaux. Dans l'urée technique (utilisée par ex. dans la production de résines de synthèse), la teneur en biuret va généralement jusqu'à 0,3 – 0,4 % ou bien moins (voire même <0,15 %) selon les besoins du client. De faibles concentrations de  $\text{NH}_3$  et des températures élevées favorisent aussi la formation d'acide isocyanique, en particulier dans la section d'évaporation de l'usine, l'équilibre de réaction formant de l'acide isocyanique est bascule vers la droite.

À un taux de conversion économique de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{CO}_2$  en urée, la conception du processus tend aujourd'hui à séparer de manière efficace l'urée produite des autres composants de la réaction, pour recycler l'excédent de  $\text{NH}_3$ , et pour décomposer le carbamate d'ammonium résiduel en  $\text{NH}_3$  et en  $\text{CO}_2$  pour son recyclage dans le processus (« processus de recyclage total »). Ceci est généralement réalisé par séparation (toujours à haute pression) et dépressurisation/chauffage successifs de la solution d'urée ou par la combinaison des deux.

Des stratégies variées ont été développées pour réaliser des « processus de recyclage total », elles comprennent :

- ←• processus conventionnel sans séparation (usines plus anciennes, alimentées par divers fournisseurs, voir la Section 8.4.1)
- ←• processus de séparation du  $\text{CO}_2$ , par ex. par le processus de Stamicarbon ou Toyo's ACES (voir Section 8.4.2)
- ←• processus de séparation du  $\text{NH}_3$ , par ex. par Snamprogetti (voir Section 8.4.3)
- ←• le processus de Recyclage Isobarique Double (RID), appliquant la séparation au  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$ , par Montedison (voir Section 8.4.4).

Enfin, la solution d'urée issue des étapes de synthèse/recyclage du processus est concentrée par évaporation ou cristallisation en une fonte d'urée pour conversion en un solide en billes ou un produit en granules pour l'utiliser comme engrais ou de qualité technique. Dans certains cas, l'urée est produite uniquement pour la production de mélamine.

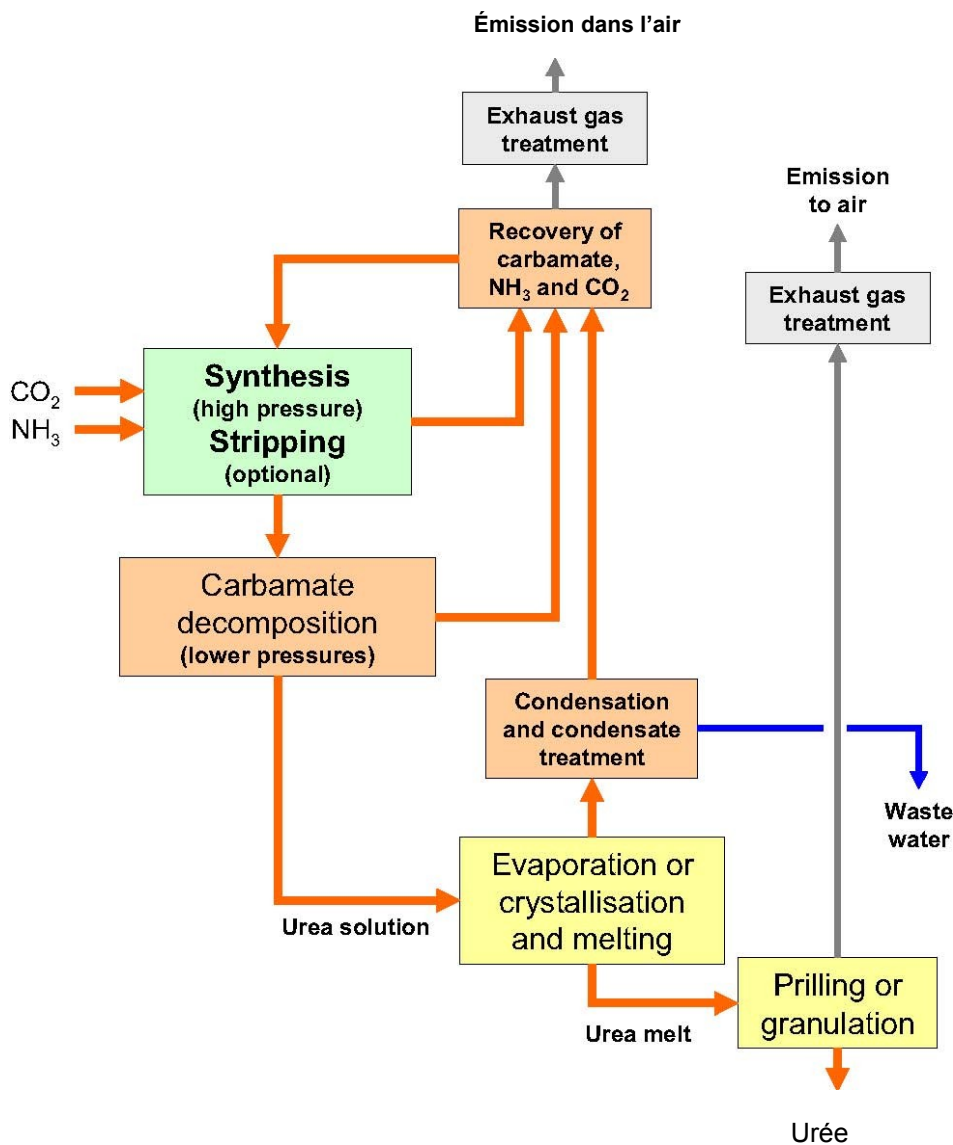


Figure 8.1 : Aperçu de la production d'urée par les processus de recyclage totaux. La figure est basée sur [52, infoMil, 2001]

### 8.2.1.1 Formation de particules

#### Mise en billes

La fonte d'urée concentrée est pulvérisée à travers une benne rotative ou par la tête des gouttelettes situées en haut de la tour. Les gouttelettes de liquide (« gouttelettes solidifiées ») qui sont formées tombent à travers la tour et sont refroidies contre un courant d'air à contre-courant qui permet aux gouttelettes de se solidifier. Généralement un refroidissement supplémentaire est nécessaire. Dans certaines conceptions

d'usine, le refroidisseur est incorporé dans la base de la tour de solidification, dans d'autres, un refroidissement se produit une fois que les billes solidifiées ont été retirées de la tour.

## Granulation

Divers types d'équipement de granulation sont disponibles, y compris les tambours d'agglomération, les assiettes à granuler et les granulateurs à bain fluidisé. Le principe de base du processus implique la pulvérisation de fonte concentrée sur les particules circulant dans le granulateur. L'augmentation de la taille du granule et le séchage du produit ont lieu simultanément. L'air passant au travers du granulateur solidifie la fonte déposée sur le matériau en grain. Tous les processus commerciaux sont caractérisés par le recyclage du produit. Après la formation des granules, il peut être nécessaire de sécher et/ou de refroidir le produit.

### 8.2.2 UNA

Pour la production d'UNA en utilisant le processus de séparation du  $\text{CO}_2$  de recyclage partiel, voir la Section 8.4.14.

Les processus de lot ou continues sont utilisés pour la production d'UNA. Dans les deux processus, les solutions d'urée concentrées et de nitrate d'ammonium sont mesurées, mélangées et ensuite refroidies.

La Figure 8.2 présente un aperçu.

Dans le **processus continu**, les ingrédients de la solution d'UNA sont continuellement alimentés et mélangés dans une série de mixeurs statiques de calibrage approprié. Le flux de matériau brut ainsi que le flux de produit fini, le pH et la densité sont continuellement mesurés et ajustés. Le produit fini est refroidi et transféré vers un réservoir de stockage pour la distribution.

Dans le **processus en lot**, les matériaux brut sont alimentés de manière séquentielle vers une cuve de mixage équipée d'un agitateur et montée sur des cellules de charge. La dissolution des matériaux bruts peut être améliorée par la recirculation et l'échange de chaleur selon les cas. Le pH du produit de l'UNA est ajusté avant d'ajouter l'inhibiteur de corrosion.

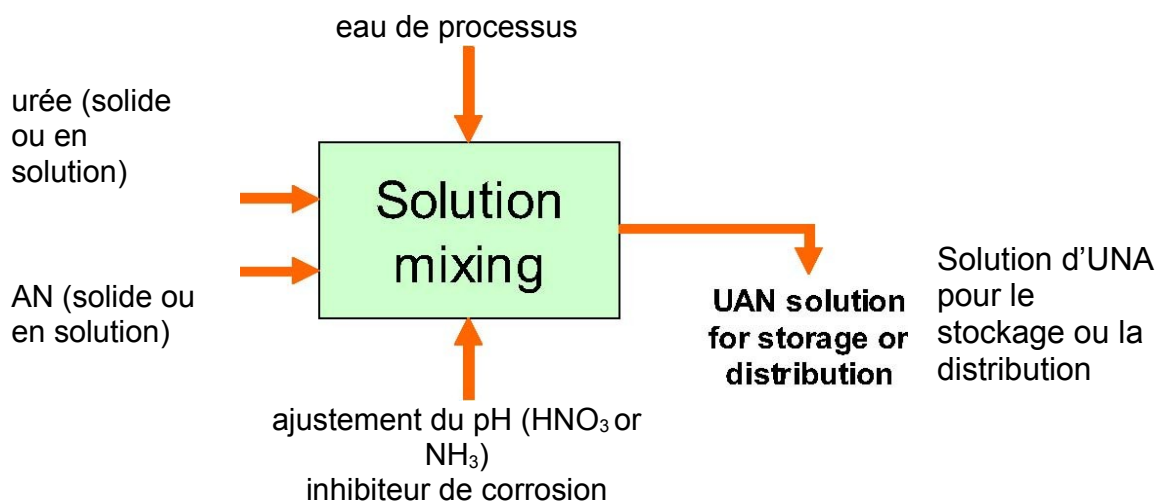


Figure 8.2 : Aperçu de la production de la solution d'UNA [128, EFMA, 2000]

### 8,3 Émissions actuelles et niveaux de consommation

Consommation de	Par tonne d'urée	Unité	Remarques		Référence
NH <sub>3</sub>	567	kg	Séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub>		[9, Austrian UBA, 2002]
	570		Autres processus de séparation		
	567		Séparation du CO <sub>2</sub>		[52, infoMil, 2001]
	567		Séparation du NH <sub>3</sub>		
	570		processus RID		
	570		processus ACES		
	564		Spécification pour les nouvelles usines		[130, Uhde, 2004]
	580 – 600		Chiffres typiques pour les processus conventionnels		[124, Stamicarbon, 2004]
CO <sub>2</sub>	735	kg	Séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub>		[9, Austrian UBA, 2002]
	740 – 750		Autres processus de séparation		
	730		Spécification pour les nouvelles usines		[130, Uhde, 2004]
	733		Séparation du CO <sub>2</sub>		[52, infoMil, 2001]
	735		Séparation du NH <sub>3</sub>		
	740		processus ACES		
	740		processus RID		

**Tableau 8.3 : Niveaux rapportés de consommation de matière première pour la production d'urée**

Consommation de	Par tonne d'urée	Unité	Remarques		Référence
eau de refroidissement	80	m <sup>3</sup>	Séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub>		[9, Austrian UBA, 2002]
	60 – 70	m <sup>3</sup>	processus de séparation du CO <sub>2</sub>		
	75 – 80	m <sup>3</sup>	processus de séparation du NH <sub>3</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à air		[52, infoMil, 2001]
	60	m <sup>3</sup>	processus de séparation du CO <sub>2</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur		
	70	m <sup>3</sup>	processus de séparation du CO <sub>2</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à air		
	60 – 80	m <sup>3</sup>	processus ACES, compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à vapeur		
	51	m <sup>3</sup>	Processus ACES, compressions du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur		
	60	m <sup>3</sup>	Processus RID, compression du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur		
	75	m <sup>3</sup>	processus RID, compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à vapeur		
	70	m <sup>3</sup>	processus Stamicarbon de séparation du CO <sub>2</sub>		SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	75	m <sup>3</sup>	Processus de séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub>		SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	100	m <sup>3</sup>	Figures typiques pour les processus conventionnels		[124, Stamicarbon, 2004]

**Tableau 8.4 : Niveaux rapportés de consommation d'eau de refroidissement pour la production d'urée**

Consommation de	Par tonne d'urée	Unité	Remarques		Référence
vapeur	0.76	tonne	Séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub>	à 108 bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0.77 – 0.92	tonne	processus de séparation du CO <sub>2</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à air	à 120 bar	[52, infoMil, 2001]
	0.77	tonne	processus de séparation du CO <sub>2</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à air	à 120 bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0.8	tonne	processus de séparation du CO <sub>2</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur	à 24 bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0.8	tonne	processus de séparation du CO <sub>2</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur	à 24 bar	[52, infoMil, 2001]
	1.3	tonne	Processus conventionnel de recyclage total (Toyo)		BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	1.6 – 1.8	tonne	Figures typiques pour les processus conventionnels	à 13 bar	[124, Stamicarbon, 2004]
	0.92	tonne	processus Stamicarbon de séparation du CO <sub>2</sub>	À 20 – 25 bar	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	0.85	tonne	Processus de séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub>		SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	0.76 – 0.95	tonne	processus de séparation du NH <sub>3</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à air	à 108 bar	[52, infoMil, 2001]
	0.7 – 0.8	tonne	processus ACES, compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à vapeur	à 98 bar	
	0.57	tonne	Processus ACES, compressions du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur	à 24,5 bar	
	0.84	tonne	Processus RID, compression du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur	à 24 bar	
	0.6	tonne	processus RID, compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à vapeur	à 105 bar	

**Tableau 8.5 : Niveaux rapportés de consommation de vapeur pour la production d'urée**



Par tonne d'urée	Unité	Remarques	Référence
21.1	kWh	Séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub>	[9, Austrian UBA, 2002]
21 – 23		Séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub> , sans compression du CO <sub>2</sub>	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
115		Séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub> , avec compression du CO <sub>2</sub>	
21.1		processus de séparation du CO <sub>2</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à air	[9, Austrian UBA, 2002]
110		processus de séparation du CO <sub>2</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur	[9, Austrian UBA, 2002]
70		Processus de recyclage total conventionnel (Toyo), la figure ne comprend pas l'électricité pour la compression du CO <sub>2</sub>	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
43		Processus Stamicarbon de séparation du CO <sub>2</sub> . La figure ne comprend pas l'électricité pour la compression du CO <sub>2</sub> . La figure comprend 23 kWh pour la granulation.	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
76 – 82	MJ	processus de séparation du NH <sub>3</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à air	[52, infoMil, 2001]
54		processus de séparation du CO <sub>2</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à air	
396		processus de séparation du CO <sub>2</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur	
54 – 108		processus ACES, compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à vapeur	
436		Processus ACES, compressions du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur	
425		Processus RID, compression du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur	
79		processus RID, compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à vapeur	

**Tableau 8.6 : Niveaux rapportés de consommation d'électricité pour la production d'urée**

Par tonne d'urée en GJ	Remarques	Référence
2.7	Processus conventionnel de recyclage total (Toyo), électricité pour la compression de CO <sub>2</sub> non comprise	[121, German UBA, 2001]
1.9	Processus Stamicarbon de séparation du CO <sub>2</sub> , électricité pour la compression du CO <sub>2</sub> non comprise	
1.7	Séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub> , électricité pour la compression de CO <sub>2</sub> non comprise	
3.3	Processus moderne de recyclage total, conversion de l'ammoniaque en urée solide	[107, Kongshaug, 1998]
4.1	Besoins moyens pour les usines européennes	
4.6	Meilleures usines il y a 30 ans	
3.1	Spécification pour les nouvelles usines (vapeur + électricité), y compris la compression du CO <sub>2</sub>	[130, Uhde, 2004]
2.7	Process Stamicarbon de séparation du CO <sub>2</sub> (vapeur + électricité)	SKW Piesteritz
2.9	Processus de séparation du NH <sub>3</sub> , compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à vapeur, solidification en billes	[126, Snamprogetti, 1999]
2.0	Processus de séparation du NH <sub>3</sub> , solidification en billes, compression du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur, solidification en billes	[126, Snamprogetti, 1999]
3.1	Processus de séparation du NH <sub>3</sub> , solidification en billes, compression du CO <sub>2</sub> avec la turbine à vapeur, granulation	[126, Snamprogetti, 1999]
1.9	Processus de séparation du NH <sub>3</sub> , solidification en billes, compression du CO <sub>2</sub> avec l'électromoteur, granulation	[126, Snamprogetti, 1999]
5.5	Installation existante, recyclage total conventionnel, cristallisation, mise en billes à courant	[122, Toyo, 2002]

d'air naturel compression avec la turbine à vapeur

3.8 Étude de remaniement, séparation du CO<sub>2</sub>, évaporation à vide, mise en billes avec ventilateur, traitement du condensât de processus

3.9 Étude de remaniement, séparation du CO<sub>2</sub>, évaporation à vide, granulation, traitement du condensât de processus

3.0 Séparation du CO<sub>2</sub> (ACES21), granulation à bain de fluide pulvérisé, pompes de CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/carbamate entraînées par une turbine à vapeur [123, Toyo, 2003]

2.7 Séparation du CO<sub>2</sub> (ACES21), granulation à bain de fluide pulvérisé, uniquement avec la pompe de CO<sub>2</sub> entraînée par une turbine à vapeur

**Tableau 8.7 : Niveaux rapportés de consommation d'énergie totale pour la production d'urée (somme des importations et exportations de vapeur et d'électricité)**

Eau usée par tonne d'urée						Remarque		
m 3	COD	Urée-N	NO3-N	NH3-N	Ntotal			
	g							
						Aucune évacuation d'eau usée	Processus conventionnel de recyclage total. L'eau de processus reste dans la solution d'urée produite pour la production en aval de colle, l'eau usée des processus à vide est utilisée dans une tour de refroidissement	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
0.46	50				100	Vers le traitement biologique des eaux usées	Processus Stamicarbon de séparation du CO2. Le volume comprend 0,3 tonne d'eau de processus (chargée de NH3 à 6 % ,CO2 à 4% et d'urée à 1%) provenant de la réaction, et aussi de l'eau de rinçage/lavage et de la vapeur	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
0.65	48					Vers l'usine de traitement de l'eau de processus	Séparation Snamprogetti du NH3 L'eau de processus contient environ 0,08 kg de NH3/tonne d'urée et 0,06 kg d'urée/tonne d'urée	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]

		75	341	120		Vers l'usine de traitement de l'eau de processus	Une partie de l'eau de processus est utilisée comme eau de refroidissement, le reste et l'eau de refroidissement sont envoyés vers le traitement des eaux usées. Les niveaux comprennent l'eau de refroidissement et d'épuration.	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
—	3.7 – 5.2	51 – 102	6 – 8.4		Après traitement			
			95.7		96.4 x	Vers le traitement biologique	Les niveaux comprennent l'eau de refroidissement et d'épuration.	Yara Sluiskil 5 + 6 [52, infoMil, 2001]
			<500		338 x		Les niveaux comprennent l'eau de refroidissement et d'épuration.	Kemira Rozenburg [52, infoMil, 2001]
	12			51	131 x	Évacuation directe	Volume total de 40000 m <sup>3</sup> /jour, y compris l'eau de refroidissement. La solution d'épuration est partiellement recyclée vers la production d'autres engrais Les niveaux convertis de kg/tonne de N par la division par 4,29	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
x Kjeldahl-N								

**Tableau 8.8 : Niveaux rapportés spécifiques d'eaux usées exprimés par tonne d'urée**

Eau de processus après traitement ppm M/M		Utilisation	Remarque	Référence
Urée	NH <sub>3</sub>			
		Eau d'alimentation de chaudière	La réaction produit 0,3 tonnes d'eau de processus par tonne d'urée. Des sources supplémentaires peuvent accroître le niveau à une quantité finale d'environ 0,5 m <sup>3</sup> /tonne d'urée	[128, EFMA, 2000]
1	1		Les valeurs typiques d'effluent réalisées avec le 1 <sup>er</sup> désorbeur/hydrolyseur/2 <sup>ème</sup> désorbeur/condenseur de reflux	[125, Stamicarbon, 2003]

<5	<5	Aucun	Les figures de performance dans les usines récentes, réalisée avec le 1 <sup>er</sup> désorbeur/hydrolyseur/2 <sup>ème</sup> désorbeur/condenseur de reflux	[125, Stamicarbon, 2003]
<1 _1.2	eau de refroidissement			
<1 _<1	Eau d'alimentation de chaudière			
<1 _<1	Eau d'alimentation de chaudière			
<1 _<1	Eau d'alimentation de chaudière			
1	1	Par ex. eau d'alimentation de chaudière		[126, Snamprogetti, 1999]
1	1		Réalisable avec le séparateur de condensât, système hydrolyseur d'urée	[127, Toyo, 2006]
	66	Aucun	Recyclage de l'ammoniaque par distillation, niveau avant traitement 37 000 ppm M/M	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
<10	<10	Partiellement pour le refroidissement	Désorption/hydrolyse. L'eau est envoyée vers le traitement biologique	SKW Piesteritz
3 – 5	3 – 5	Par ex. l'eau d'alimentation de chaudière	Réalisable avec le système de séparation/hydrolyse	[128, EFMA, 2000]
1	5		Réalisable avec le système de distillation/hydrolyse	
1	5		Réalisable avec le système de désorbeur/hydrolyse/désorbeur	
1	1		Spécification pour les nouvelles usines	[130, Uhde, 2004]

**Tableau 8.9 : Niveaux rapportés de concentration dans les condensâts de processus traités**

Polluant	Source	g/tonne d'urée	mg/m <sup>3</sup>	Remarques	Référence
Poussière	Mise en billes	270	15 – 23	Épuration humide, 300 000 – 350 000 Nm <sup>3</sup> /heure. Concentrations de gaz brut de 60 – 130 mg/Nm <sup>3</sup>	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	Unité centrale de dépoussiérage		18.8 – 20		
	Mise en billes	500 – 2200	35 – 125	Aucun traitement	[128, EFMA, 2000]
	Granulation	100 – 550	30 – 75	Épuration	
	Mise en billes ou granulation		30	Épurateur à garniture à bain	[127, Toyo, 2006]
	Mise en billes		25 – 30	épurateur	[129, Stamicarbon, 2006]
	Séchage de l'urée	<20	<20	Sauf pour la mise en billes, tous les gaz d'échappement sont traités dans un épurateur (légèrement acide)	SKW Piesteritz
	Mise en billes	1500/1250	50/75		
	Granulation	200	jusqu'à 30		
	Séchage de l'urée (1+2)	30	- {}-20	Cyclone	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	Séchage de l'urée 3	30	20	Cyclone et épurateurs	
	Mise en billes	1000 – 1300	55	épurateur	
	Mise en billes	510	40	Aucun traitement	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	Granulation		30	Spécification pour les nouvelles usines	[130, Uhde, 2004]

\* Suite du Tableau page suivante

Polluant	Source	g/tonne d'urée	mg/m <sup>3</sup>	Remarques	Référence
NH <sub>3</sub>	Mise en billes	500 – 2700	35 – 245	Aucun traitement	[128, EFMA, 2000]
	Granulation	200 – 700	60 – 250	Épuration	
	Granulation		30	Spécification pour les nouvelles usines, y compris l'épuration humide	[130, Uhde, 2004]
	Ventilation de processus	2.5	<700	Épuration avec de l'eau, 420 m <sup>3</sup> /heure	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	Mise en billes	60	3 – 9	Épuration humide, 300 000 – 350 000 Nm <sup>3</sup> /heure. Concentrations de gaz brut de 70 – 140 mg/Nm <sup>3</sup>	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	Unité centrale de dépoussiérage		6.8 – 19.2		
	Section de synthèse		1.5 – 1.73	Processus de séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub> , épuration CH <sub>4</sub> : 22,9 mg/Nm <sup>3</sup> , CO : 2,5 mg/Nm <sup>3</sup>	
	Système de vanne d'urgence		1.7 – 3.7		
	Section de synthèse	70	2000	Séparation Stamicarbon du CO <sub>2</sub> , épurateur à basse pression	SKW Piesteritz
	Séchage de l'urée	<20	<20	Sauf pour la mise en billes, tous les gaz d'échappement sont traités dans un épurateur (légèrement acide)	
	1600	60			
Granulation	300	10 – 20			
	Séchage de l'urée (1+2)	90	60	Cyclone	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	Séchage de l'urée 3	55	35	Cyclone et épurateur	
	Mise en billes	600 – 700	30	épurateur	
	décomposition du carbamate	180	16700	Processus de séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub> , épuration	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	Concentration	150	29300	Processus de séparation Snamprogetti du NH <sub>3</sub> , pas de traitement	
	Mise en billes	400	30	Aucun traitement	

**Tableau 8.10 : Niveaux rapportés d'émission dans l'air pour la production d'urée**

Usine	émission	Quantité (tonne/an)	Mesure/estimation
DSM, Geleen	NH <sub>3</sub>	<11	Estimation
YARA, Sluiskil 5	NH <sub>3</sub>	12.4	Estimation
	CO <sub>2</sub>	15.2	Estimation
YARA, Sluiskil 6	NH <sub>3</sub>	11.6	Estimation
	CO <sub>2</sub>	12.9	Estimation
Kemira Rozenburg	NH <sub>3</sub>	10	Estimation

**Tableau 8.11 : Émissions diffuses dans l’atmosphère provenant des usines hollandaises [52, infoMil, 2001]**

Matière première	Par tonne de solution d’UNA à 30 %
Urée	327,7 kg
AN	425,7 kg
NH <sub>3</sub>	0,3 kg
Inhibiteur de corrosion	1,4 kg
Eau	244,9 kg
Vapeur et électricité	10–11kWh
<p>L’urée utilisée a une teneur en azote de 46%, une concentration minimum de 75 % et un pH of 9 – 10.  L’AN a une teneur en azote de 33 – 34%, une concentration minimum de 85% et un pH de 4 – 5.  L’inhibiteur de corrosion est utilisé pour la protection des réservoirs de stockage en acier au carbone, si nécessaire. Du gaz de HNO<sub>3</sub> ou NH<sub>3</sub> peut être nécessaire pour ajuster le pH pour la solution finale. Le condensât contenant de l’azote issu des usines de AN ou d’urée peut être utilisé comme solvant dans ce processus. L’utilisation de la vapeur et de l’électricité est en fonction du type de matériau brut (solide ou solution) et de la température ambiante.</p>	

**Tableau 8.12 : Consommation des utilités et matériaux bruts pour la production d’UNA [128, EFMA, 2000]**



## 8.4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD

- ←• pour le refroidissement du produit, voir la Section 7.4.5
- ←• concernant le recyclage de granulation, voir la Section 7.4.7.

### 8.4.1 Processus conventionnel de recyclage total

#### Description

Le Tableau 8.13 donne un aperçu d'un processus conventionnel de recyclage total. Une caractéristique clé de ce processus est la séparation du  $\text{NH}_3$  et du  $\text{CO}_2$  issus de la solution de réaction par une réduction de pression étagée (décomposeurs) et en les recyclant dans le réacteur (sous forme de carbamate ou  $\text{NH}_3$ ).

Afin de minimiser les volumes d'effluents, des solutions aqueuses de  $\text{NH}_3$  d'origines variées sont recyclées dans le réacteur. Ceci diminue la conversion de l'urée dans le réacteur dû à la teneur plus élevée en eau. Pour conserver la production d'ensemble, le recyclage du carbamate et du  $\text{NH}_3$  sont étendus, exigeant davantage d'énergie.

Séquence de processus	Étapes et conditions	
Réacteur	Rapport $\text{NH}_3/\text{CO}_2$	4:1
	Conversion	65 – 67 % d'apport en $\text{CO}_2$
	Pression	200 bar
Décomposition du carbamate (distillation de la chaleur)	Décomposeur 1	à 16 – 20 bar
	Décomposeur 2	à 3 bar
	Décomposeur 3	à 1 bar
Recyclage du carbamate	Absorption/rectification	
recyclage du $\text{NH}_3$	Condensation, tampon de $\text{NH}_3$	
Traitement du gaz de purge (issu de la décomposition)	Épuration avec du $\text{H}_2\text{O}$ , la liqueur (solution de $\text{NH}_3$ ) est recyclée vers le processus	
Solidification et finition	Cristallisation à vide, traitement du condensât (séparation)	
	Centrifugation	
	Séchage, cyclones (humide), épuration pour le traitement du gaz d'échappement	
	Fonte	
	Mise en billes, épurateur pour le traitement du gaz d'échappement	

**Tableau 8.13 : Exemple pour un processus conventionnel de recyclage total**  
[121, German UBA, 2001], BASF, Ludwigshafen

### **Avantages environnementaux réalisés**

- permet un recyclage presque complet du matériau brut.

### **Effets cross média**

Consommation d'énergie plus élevée comparée aux processus plus récents (séparation à (voir aussi le Tableau 8.5)

### **Données opérationnelles**

voir Tableau 8,13

### **Applicabilité**

Généralement applicable. Des usines de recyclage conventionnel total ont été construites au début des années 1990. Les usines modernes sont conçues avec la technologie de séparation et présente une performance plus favorable.

### **Données économiques**

Aucune information fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Installation la plus économique à cette époque.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 122, Toyo, 2002, 123, Toyo, 2003, 128, EFMA, 2000], BASF, Ludwigshafen (mise en service la 1<sup>ère</sup> fois en 1968, étendue en 1979), Achema, Lituanie

## **8.4.2 Processus de séparation du CO<sub>2</sub>**

### **Description**

Le Tableau 8.14 donne un aperçu d'un processus de séparation de recyclage total du CO<sub>2</sub>. Une caractéristique clé de cette technologie est le retrait de la plupart du carbamate résiduel et du NH<sub>3</sub> de la solution par séparation du CO<sub>2</sub> à haute pression. Comparé aux processus conventionnels, ceci économise des quantités considérables d'énergie pour la décomposition à basses pressions et recompression pour le processus de recyclage.

Séquence de processus	Étapes et conditions	
Réacteur	Rapport NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	2.8, le CO <sub>2</sub> est alimenté via un séparateur à HP
	Température	180 °C
	Pression	140 bar
Séparation avec du CO <sub>2</sub> et recyclage à haute pression	séparateur HP	
	condenseur HP	
Gaz de purge (issu du réacteur)	traité dans l'épurateur HP, épurateur LP (4 bar), solutions de NH <sub>3</sub> sont recyclés	
décomposeur de carbamate (rectification)	Pression	3 bar
Recyclage du carbamate	Condensation, gaz d'échappement traités avec l'épuration	
recyclage du NH <sub>3</sub>	Condensation, tampon de NH <sub>3</sub> , solution de NH <sub>3</sub> est recyclée	
Solidification et finition	cristallisation à vide, traitement du condensât, (désorbeur/hydrolyseur/désorbeur)	
	Centrifugation	
	Séchage, cyclones, épuration acide pour le traitement du gaz d'échappement	
	Fonte	
	Mise en billes ou granulation	

**Tableau 8.14 : Exemple pour un processus de séparation du CO<sub>2</sub> de recyclage total [121, German UBA, 2001]**

### Avantages environnementaux réalisés

- ←• permet un recyclage presque complet du matériau brut.
- ←• économies d'énergie comparée aux processus conventionnels

### Effets cross média

On pense qu'aucuns ne sont enclin à se produire comparé aux autres processus de production d'urée.

### Données opérationnelles

voir Tableau 8,14

### Applicabilité

Généralement applicable. La technologie de séparation du CO<sub>2</sub> est aujourd'hui le type d'usine le plus fréquent pour la production d'urée.

### Données économiques

Aucune information fournie.

### Force motrice pour l'exécution

Performance améliorée comparée aux processus conventionnels de recyclage total.

### Références à des ouvrages et usines exemples

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 124, Stamicarbon, 2004, 125, Stamicarbon, 2003, 128, EFMA, 2000], SKW, Piesteritz

## 8.4.3 Processus de séparation du NH<sub>3</sub>

### Description

Le Tableau 8.15 donne un aperçu d'un processus de séparation de recyclage total du NH<sub>3</sub>. Une caractéristique clé de cette technologie est le retrait de la plupart du carbamate résiduel et du NH<sub>3</sub> de la solution par auto séparation du NH<sub>3</sub> à haute pression. Comparé aux processus conventionnels, ceci économise des quantités considérables d'énergie pour la décomposition à basses pressions et recompression pour le processus de recyclage.

Séquence de processus	Étapes et conditions	
Réacteur	Rapport NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	3.5
	Température	170 °C
	Pression	150 bar
Séparation du NH <sub>3</sub> et recyclage à haute pression	séparateur HP (alimentation de NH <sub>3</sub> via le séparateur ou l'auto séparation)	
	condenseur HP	
décomposition du carbamate	pré-décomposeur	
	Décomposeur 1	17 bar
	Décomposeur 2	4,5 bar

Recyclage du carbamate	Condensation	
recyclage du NH <sub>3</sub>	Condensation	
Gaz de purge (issu de la décomposition)	traité dans un épurateur à 2 étapes, les solutions de NH <sub>3</sub> sont recyclées	
Solidification	décomposeur à vide	traitement de condensât (désorption, hydrolysatation avec de la vapeur à 25 bar,
	Évaporation	hydrolysatation avec de la vapeur à 70 bar)
	Mise en billes	

**Tableau 8.15 : Exemple pour un processus de séparation du NH<sub>3</sub> de recyclage total [121, German UBA, 2001]**

### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• permet un recyclage presque complet du matériau brut.
- ←• économies d'énergie comparé aux processus conventionnels

### **Effets cross média**

On pense qu'aucuns ne sont enclin à se produire comparé aux autres processus de production d'urée.

### **Données opérationnelles**

voir Tableau 8,14

### **Applicabilité**

Généralement applicable. La technologie de séparation du NH<sub>3</sub> est un type d'usine fréquent pour la production d'urée.

### **Données économiques**

Aucune information fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Performance améliorée comparée aux processus conventionnels de recyclage total.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 126, Snamprogetti, 1999, 128,

EFMA, 2000], Yara, Brunsbüttel; AMI, Linz

#### **8.4.4 Processus de recyclage isobaric double (RID)**

##### **Description**

Dans ce processus, la synthèse de l'urée se produit à 180 – 200 bar et 185 – 190 °C. Le rapport  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  est environ de 3,5 – 4, donnant une conversion de  $\text{CO}_2$  d'environ 70 % par passage.

La plupart des matériaux non convertis dans l'effluent issu du fond du réacteur sont séparés par chauffage et séparation dans deux séparateurs fonctionnant à la pression du réacteur et chauffé à une vapeur de 25 bar. Le carbamate est décomposé dans le premier séparateur, avec le reste du  $\text{NH}_3$  qui est retiré du second séparateur en utilisant du  $\text{CO}_2$  comme agent de séparation. Les surdébits du premier séparateur sont alimentés directement dans le réacteur avec les surdébits du second épurateur qui sont recyclés vers le réacteur via le condenseur de carbamate. La chaleur de condensation est recyclée sous forme de vapeur à 7 bar et utilisée plus loin dans ce processus.

Alors que tout le dioxyde de carbone est alimenté dans l'usine à travers le deuxième séparateur, seulement 40 % de l'ammoniaque est alimenté dans le condenseur de carbamate. Le reste va directement dans le réacteur pour contrôler la température. Les vapeurs riches en ammoniaque du premier séparateur sont alimentées directement dans le réacteur d'urée. Les vapeurs riches en dioxyde de carbone du deuxième séparateur sont recyclées dans le réacteur via le condenseur de carbamate, irrigué par la solution de carbamate recyclée depuis la section à moyenne pression de l'usine.

La chaleur de condensation est recyclée sous forme de vapeur à 7 bar et utilisée en aval dans ce processus. La solution d'urée quittant la boucle RID contient de l'ammoniaque non converti, du dioxyde de carbone et du carbamate. Ces résidus sont décomposés et vaporisés dans trois distillateurs successifs et chauffés avec de la vapeur à moyenne pression et de la vapeur à recycler à basse pression. Après, les vapeurs sont condensées en solution de carbamate et recyclées à nouveau dans la boucle de synthèse. La solution d'urée quittant la décomposition LP pour plus de concentration est alimentée vers deux évaporateurs à vide en série, produisant de la fonte d'urée pour la mise en billes et la granulation.

##### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• permet un recyclage presque complet du matériau brut.
- ←• économies d'énergie comparée aux processus conventionnels

##### **Effets cross média**

On pense qu'aucuns ne sont enclin à se produire comparé aux autres processus de production d'urée.

##### **Données opérationnelles**

Voir Description.

##### **Applicabilité**

Généralement applicable.

### **Données économiques**

Aucune information fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Performance améliorée comparée aux processus conventionnels de recyclage total.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[52, infoMil, 2001, 128, EFMA, 2000], Yara, Ferrara, Zaklady Azotowe Pulawy, Pulawy.

## **8.4.5 Lavage sûr du $\text{NH}_3$ issu des gaz inertes**

### **Description**

Une méthode spéciale de lavage a été développée afin de retirer en conditions sûres, le  $\text{NH}_3$  de la vapeur de gaz de purge inerte, produite par la section de synthèse de l'urée de l'usine . Ce processus consiste à laver les gaz inertes avec de l'eau après l'ajout d'une quantité de gaz inflammable, par ex. du gaz naturel, dans de telles proportions que la composition est maintenue de manière sûre au-delà des limites d'explosion. Les gaz inertes lavés sont envoyés vers un brûleur avec le gaz naturel.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• réduction des émissions de  $\text{NH}_3$
- ←• recyclage du  $\text{NH}_3$
- ←• recyclage de la chaleur du  $\text{H}_2$ .

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

L'applicabilité dépend de :

- ←• la disponibilité sur site de gaz inflammable à la bonne pression
- ←• la disponibilité de système de recyclage de  $\text{NH}_3$
- ←• la possibilité d'utiliser le flux de gaz produit comme d'un carburant, par ex. pour une chaudière

### **Données économiques**

Avantages de coûts supposés.

### **Force motrice pour l'exécution**

Réduction des émissions de  $\text{NH}_3$  et recyclage de l'énergie à partir du gaz inerte.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

YARA, Ferrara.

## **8.4.6 Rediriger les fines vers la solution d'urée concentrée**

### **Description**

Quand la granulation est appliquée comme une technique de finition, les produits trop gros et trop petits sont recyclés vers le granulateur et forment le noyau des granules. La poussière est souvent séparée après le granulateur et aussi redirigée vers l'installation, où elle est prise avec l'air de fluidisation vers l'épurateur et finie dans la solution diluée. Cette solution est concentrée due à l'évaporation. Cependant, il est aussi possible de *rediriger la poussière vers la solution concentrée au lieu du granulateur* [52, infoMil, 2001].

### **Avantages environnementaux réalisés**

Économies d'énergie

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Applicable à toutes les usines d'urée où un processus de solidification est appliqué.

YARA Sluiskil, a appliqué cette technique en 1999, et économise environ 32 000 tonnes de vapeur par an [52, infoMil, 2001].

### **Données économiques**



Le coût du projet était de 143 000, mis en oeuvre en 1999.

### Force motrice pour l'exécution

Avantages en coût.

### Références à des ouvrages et usines exemples

[52, infoMil, 2001], YARA, Sluiskil

## 8.4.7 Remodelage des usines conventionnelles avec la technologie de la séparation

### Description

Remodeler une usine conventionnelle avec la technologie de la séparation comprend généralement une ou plusieurs des techniques suivantes :

- ←• augmenter la capacité de production frontale
- ←• réduire la consommation des utilités
- ←• potentiel de réduction de la pollution
- ←• réduire les frais d'entretien
- ←• augmenter le facteur en service

Le Tableau 8.16 présente des exemples pour le remodelage des usines conventionnelles avec la technologie de la séparation et le Tableau 8.17 présente des cas d'étude pour un projet de remodelage.

	Exemple 1	Exemple 2	
capacité avant/après remodelage	1620 / 2460	1065 / 1750	tonnes/jour
Économie d'énergie	30 %		par tonne d'urée
consommation de vapeur avant/après remodelage		1.6 / 1	tonne/tonne d'urée
eau de refroidissement consommation avant / après remodelage		100 / 73	m <sup>3</sup> /tonne d'urée
compression de CO <sub>2</sub>	nouveau compresseur centrifuge		
séparateur HP installé	ACES amélioré	Stamicarbon	
condenseur installé	VSCC x	condenseur liquide x	
pompes HP de NH <sub>3</sub>	recyclage de NH <sub>3</sub> évité, des besoins de pompage moindre malgré la capacité accrue		

réacteur de synthèse	regarni avec de l'acier 25Cr-22Ni-2Mo		
	Installation of déflecteurs	Installation de plateaux	
	surveillance continue du rapport N/C		
x voir aussi la Section 8.4.9			

**Tableau 8.16 : Exemples de remodelage d'usines conventionnelles avec la technologie de la séparation [123, Toyo, 2003, 124, Stamicarbon, 2004]**

	<b>Usines existantes</b>	<b>Cas 2 option de remodelage</b>	<b>Cas 3 option de remodelage</b>
Quelques caractéristiques	conventionnelle, cristallisation, mise en billes à courant d'air naturel	séparation du CO <sub>2</sub> , évaporation à vide, mise en billes avec ventilateur, traitement du condensât de processus	séparation du CO <sub>2</sub> , évaporation à vide, granulation, traitement du condensât de processus
consommation d'énergie en GJ/tonne d'urée			
vapeur	4.6	3.1	3.1
Électricité	0.9	0.7	0.8
Total	5.5	3.8	3.9

**Tableau 8.17 : Études sur la consommation de vapeur et d'électricité pour un projet de remodelage [122, Toyo, 2002]**

### **Avantages environnementaux réalisés**

- potentiel spécifique pour la réduction de consommation de vapeur (voir aussi le Tableau 8.5)
- potentiel considérable pour la réduction de la consommation d'énergie électrique
- potentiel considérable pour la réduction de la consommation d'eau de refroidissement

### **Effets cross média**

Improbable.

## **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

## **Applicabilité**

Généralement applicable pour les usines existantes conventionnelles de recyclage total. Des fournisseurs variés de technologie déclarent leur équipement de séparation compatible avec les divers systèmes existants.

## **Données économiques**

Les coûts élevés d'investissement sont remboursés par des économies importantes via :

- une capacité accrue, en supposant que ceci nécessite une capacité de compression supplémentaire du CO<sub>2</sub> et une capacité supplémentaire pour la finition du produit
- des besoins plus faibles en utilités
- frais d'entretien plus faibles
- facteur en service accru

## **Force motrice pour l'exécution**

Augmente la capacité de production

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[52, infoMil, 2001, 123, Toyo, 2003, 124, Stamicarbon, 2004, 126, Snamprogetti, 1999]

- Sichuan Chemical Works Ltd a remodelé une installation Toyo TR-Ci en un système ACES en 2004
- PIC Kuwait a remodelé une usine conventionnelle de 1 065 tonnes/jour à 1750 tonnes/jour avec la technologie de séparation du CO<sub>2</sub> et un condenseur liquide en 2004.

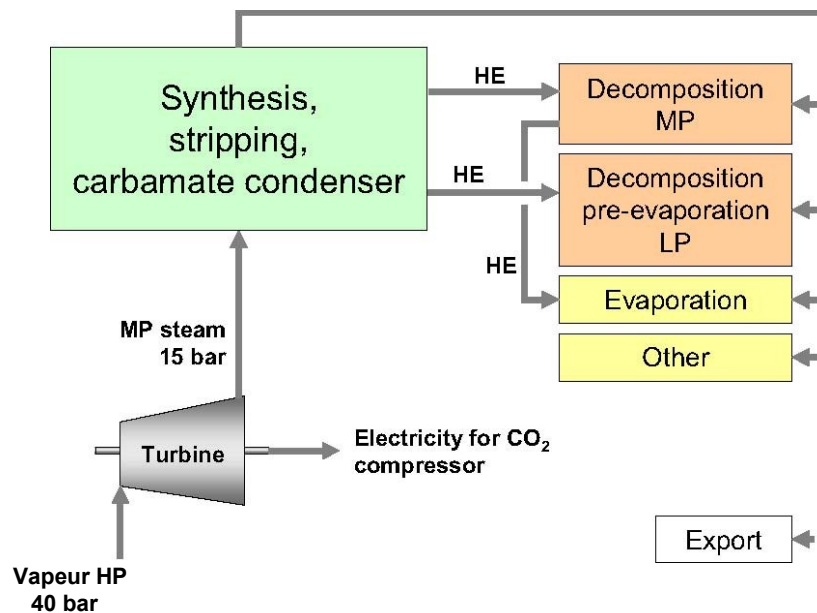
## **8.4.8 Intégration de la chaleur dans des usines de séparation**

### **Description**

L'intégration de la chaleur entre la section de synthèse et les sections en aval réduit le besoin en énergie. La vapeur MP est fournie vers la synthèse pour décomposer et séparer le surplus de NH<sub>3</sub> et de carbamate dans le séparateur. Le mélange de gaz du CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> séparés est envoyé vers le condenseur de carbamate et la chaleur de condensation est recyclée sous forme de vapeur LP ou par le processus vers l'échange de chaleur de processus dans les sections MP et LP de décomposition, et la/les étapes d'évaporation. Selon le degré d'intégration, l'usine d'urée exporte de la vapeur LP.

Voir aussi la Section 8.4.7 « remodelage des usines conventionnelles avec la technologie de la séparation »

**Vapeur LP 5,5 bar**



**Figure 8,3 : Exemple pour l'intégration de la chaleur dans une usine de séparation à recyclage total**  
**HE : processus vers échange de chaleur de processus**  
 Basé sur [124, Stamicarbon, 2004]. Similaire : [122, Toyo, 2002, 126, Snamprogetti, 1999]

#### Avantages environnementaux réalisés

- consommation d'énergie réduite.

Dans un processus moderne de recyclage total, la conversion de l'ammoniaque en urée solide nécessite 3,3 GJ/tonne d'urée. On suppose que le besoin moyen pour les usines européennes est de 4,1 GJ/tonne d'urée [107, Kongshaug, 1998].

#### Effets cross média

Improbable.

#### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

#### Applicabilité

Généralement applicable.

#### Données économiques

Pas d'informations spécifiques fournies, mais des économies importantes sont supposées.

## Force motrice pour l'exécution

Réduit les frais d'énergie

## Références à des ouvrages et usines exemples

[122, Toyo, 2002, 124, Stamicarbon, 2004, 126, Snamprogetti, 1999]

### 8.4.9 Condensation combinée et réaction dans une cuve

#### Description

En fait, avec la condensation et la réaction combinées dans une cuve, deux configurations sont possibles.

- ←• séparateur + condenseur/pré-réacteur combinés + réacteur (plutôt comme option de remodelage)
- ←• séparateur + condenseur/réacteur combinés (plutôt pour les nouvelles usines)

**Réacteur liquide** Les gaz d'échappement du séparateur sont condensés dans un condenseur horizontal submergé, qui est une partie intrinsèque du réacteur d'urée. De cette manière, deux étapes de processus complètes, c-à-d condensation et déshydratation peuvent être combinées dans une cuve. Le séparateur de CO<sub>2</sub> reste inchangé. Cependant, les gaz d'échappement du séparateur ainsi que la solution de carbamate recyclée et l'alimentation de l'ammoniaque sont introduits dans le réacteur liquide. La phase liquide est vigoureusement agitée par les gaz du séparateur. La chaleur de condensation est utilisée pour aider la réaction de déshydratation et pour générer de la vapeur dans le faisceau tubulaire. La pression de la vapeur générée contrôle le taux de condensation. La partie du réacteur liquide qui est équipée de faisceau tubulaire est la partie permettant la condensation du réacteur, alors que l'autre section peut être appelée partie de réaction. La pression du côté de la coque du réacteur est de 140 bar, la température à la sortie du réacteur est de 185 °C [52, infoMil, 2001, 124, Stamicarbon, 2004].

**Condenseur liquide** Il est possible d'installer seulement un condenseur liquide. en fait, le condenseur liquide est une cuve horizontale avec un faisceau tubulaire en U submergé. Il est fabriqué d'acier au carbone avec des organes internes et revêtement en acier inoxydable. Les gaz séparés sont condensés dans un bassin de liquide du côté de la coque, avec une vapeur basse pression étant générée du côté des tubes. Appliquer un temps de résidence approprié permet la réaction de carbamate d'ammonium en urée et eau de se réaliser jusqu'à 60% de l'équilibre. La température de condensation sur le côté de la coque est élevée suite à la formation de composants à forte ébullition d'urée et d'eau, résultant en un différentiel de température plus élevé pour l'échangeur. La formation de bulles de gaz assure un haut degré de turbulence et fournit une grande zone pour le transfert de masse et de chaleur. Les deux phénomènes contribuent à un transfert de chaleur plus élevé [52, infoMil, 2001, 124, Stamicarbon, 2004].

**Condenseur de carbamate vertical submerge (VSCC/ACES21).** Les gaz séparés issus du séparateur sont conduits vers un séparateur vertical de carbamate submerge, où le NH<sub>3</sub> et le CO<sub>2</sub> se condense pour former du carbamate d'ammonium et de l'urée sur le côté de la coque. La chaleur de condensation est recyclée pour générer de la vapeur à faible pression sur le côté tubulaire. Un bain à garnissage pour l'épuration est fourni en haut du condenseur de carbamate pour absorber le NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> non condensés dans la solution de carbamate recyclée (venant de la section à moyenne pression). De l'urée est partiellement formée dans le condenseur de carbamate et la réaction est terminée dans le réacteur [122, Toyo, 2002, 123, Toyo, 2003].

Avantages techniques du condenseur/réacteur combinés sont :

- ←• le transfert de chaleur dans le réacteur/condenseur conducteurs est bien meilleur que dans les condenseurs à film tombant.
- ←• les déflecteurs dans le réacteur empêchent le retour de mélange
- ←• la réponse inverse de la boucle de synthèse est éliminée
- 0• la synthèse est bien moins sensible aux déviations du rapport N/C.

1 Avantages techniques du condenseur/pré-réacteur combinés sont :

- ←• le volume du réacteur d'urée est réduit, ou la capacité du réacteur est accrue en conséquence
- ←• moins de zone de transfert de chaleur
- ←• le dispositif horizontal offre une alternative structurelle
- ←• moins de corrosion de stress
- ←• flexibilité de fonctionnement plus grande

### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• quand un réacteur liquide est utilisé, une émission d'ammoniaque dans la phase de synthèse de 2,5 g/tonnes de produit ( $<700 \text{ mg/m}^3$ ) est réalisable.
- ←• un certain potentiel d'économie d'énergie

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

La combinaison condenseur/réacteur est applicable essentiellement pour les nouvelles usines. L'installation de ce type de réacteur dans une usine d'urée existante pourrait être économiquement viable. Des systèmes de combinaison de condenseur/pré-réacteur sont généralement applicables.

### **Données économiques**

Pas d'informations spécifiques fournies, l'installation d'une combinaison condenseur/réacteur dans une usine d'urée existante pourrait ne pas être économiquement viable. Généralement, des économies sont escomptées par une efficacité accrue et une consommation d'utilité plus faible.

### **Force motrice pour l'exécution**

Augmentation de la capacité du réacteur.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[132, Stamicarbon, 2001], [52, infoMil, 2001], [122, Toyo, 2002], [123, Toyo, 2003], [124, Stamicarbon, 2004], [125, Stamicarbon, 2003], [127, Toyo, 2006], [129, Stamicarbon, 2006], [130, Uhde, 2004], [131, Toyo, 2002].

DSM Geleen (1998, 525 ktonnes/an): réacteur liquide Karnaphulli  
Fertilisers Company, Bangladesh : Condenseur liquide  
P.T. Pupuk Kujang, Indonésie : ACES21 Sichuan  
Chemical Works, Chine : ACES21

#### **8.4.10 Minimisation des émissions de $\text{NH}_3$ provenant de la granulation**

##### **Description**

La charge d'alimentation de l'urée liquide vers la section de solidification, soit comme fonte soit comme solution concentrée, contient du  $\text{NH}_3$  dissout. Ceci provient des traces résiduelles de carbonates d'ammonium, produits de décomposition d'urée et la dimérisation en biuret. Le  $\text{NH}_3$  résiduel est séparé/flashé lors du processus de solidification et est relâché avec l'air de refroidissement dans l'air.

Le formaldéhyde gazeux, vaporisé à partir d'une fine brume liquide injectée dans le flux d'air chaud au niveau de la ventilation du granulateur, réagit de préférence avec le  $\text{NH}_3$  séparé pour former le HMTA (hexaméthylène tétramine). Dans cet atmosphère chaud et sec, ceci est la réaction de préférence plutôt que la réaction standard urée-formaldéhyde. La réaction urée-formaldéhyde prévaudrait dans l'étape de la solution d'urée diluée de l'opération d'épuration en aval. Le composé HMTA instable est dissout dans la liqueur d'épuration diluée (dans cet exemple, condensât d'eau de processus) et est recyclé vers la section de concentration à vide, où le HMTA se décompose en  $\text{NH}_3$  et formaldéhyde. Le formaldéhyde est conservé en solution, où il réagit avec le surplus important d'urée et finalement devient une partie de l'additif de granulation. Par absorption dans le condensât d'eau de processus, le  $\text{NH}_3$  est recyclé dans la section de synthèse de l'urée. Le formaldéhyde termine finalement dans l'urée produite, où il est de toute façon utilisé comme un additif normal.

##### **Avantages environnementaux réalisés**

- 50% de réduction d'émission de  $\text{NH}_3$

##### **Effets cross média**

On pense qu'aucuns ne sont enclin de se produire, si on suppose que le formaldéhyde aurait de tout façon été utilisé comme un additif normal.

##### **Données opérationnelles**

Voir Description.

##### **Applicabilité**

Généralement applicable.

##### **Données économiques**

Aucune information fournie.

## Force motrice pour l'exécution

Niveaux d'émission réduits.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[133, Hydro Fertilizer Technology, 2000], YARA, Sluiskil and Incitec, Brisbane

### 8.4.11 Traitement du gaz d'échappement provenant de la mise en billes/granulation

#### Description

Dans les usines modernes, la pollution principale dans l'environnement tire ses origines de la section de finition, mise en billes ou granulation. Dans les deux cas, la charge de polluants (0,4 – 0,6 % de l'alimentation totale de l'usine) contre balancent la charge de la section humide de l'usine par au moins un ordre de magnitude (environ 0,005 – 0,05 % de l'alimentation totale). Dans la phase de finition, (que ce soit la mise en billes ou la granulation) une énorme quantité d'air entre en contact avec la solution d'urée chaude et l'urée solide, par conséquent les gaz d'échappement sont chargés de  $\text{NH}_3$  et de poussière. En ce qui concerne le traitement du gaz d'échappement, une comparaison de la granulation et de la mise en billes donne les résultats suivants :

- ←• pour certaines applications industrielles particulières, l'avantage peut être donné à la mise en billes de l'urée
- ←• un traitement onéreux contre balance l'avantage principal de la mise en billes faible coût
- ←• la granulation nécessite moins d'air
- ←• la poussière de la granulation est plus grossière, rendant le dépoussiérage plus facile

Les efficacités du retrait du  $\text{NH}_3$  dépendent essentiellement du moyen d'épuration appliqué (épuration acide ou à l'eau) et du nombre d'étapes d'absorption. La liqueur d'épuration contenant du  $\text{NH}_3$  et de la poussière d'urée peut être recyclée vers le processus de l'urée dans le cas de l'épuration à l'eau.

Source	Traitement	niveaux réalisables en $\text{mg}/\text{Nm}^3$		Référence
		Poussière	$\text{NH}_3$	
Mise en billes	(Aucun traitement)	60 – 130	70 – 140	b
	épuration acide, jusqu'à 350 000 $\text{Nm}^3/\text{heure}$	15 – 23	3 – 9	b
	épuration, 1 kWh/1000 $\text{Nm}^3$	25 – 30 <sub>x</sub>		a
		15	20 <sub>xx</sub>	f
	épuration à l'eau	55	30	e
	Épurateur à garniture à bain	30		d



Granulation		30	30 <sub>xx</sub>	c
	Épurateur à garniture à bain	30		d
	épurateur à l'eau, légèrement acide	jusqu'à 30	10 – 20	g
		15	20 <sub>xx</sub>	f
<sub>x</sub> des niveaux plus faibles sont réalisables, mais connectés avec une augmentation rapide de la chute de pression et de la consommation d'énergie <sub>xx</sub> y compris l'épuration acide a [129, Stamicarbon, 2006] b [9, Austrian UBA, 2002], niveaux moyens, le niveau permis pour les deux est de 30 mg/Nm <sub>3</sub> , épurateur acide c [130, Uhde, 2004], spécifications de processus d [127, Toyo, 2006] e [121, German UBA, 2001] f [126, Snamprogetti, 1999] g SKW Piesteritz				

**Tableau 8.18 : Aperçu du traitement des gaz d'échappement issus de la finition de l'urée**  
**Avantages environnementaux réalisés**

Émissions réduites dans l'air. Pour les niveaux réalisables, voir le Tableau 8.18.

#### Effets cross média

- ←• consommation d'eau
- ←• recycler plus d'eau vers la section de synthèse de l'urée pourrait avoir un effet négatif sur le taux de conversion par passage, en conséquence, la consommation d'énergie dans la décomposition et la recompression suivantes pourrait augmenter. Ceci est important surtout dans les usines conventionnelles à recyclage total [121, German UBA, 2001]
- ←• consommation d'énergie électrique supplémentaire

#### Données opérationnelles

Voir Description.

#### Applicabilité

Généralement applicable.

La formation de nitrate d'urée doit être considérée comme un problème de sécurité lors de l'utilisation de HNO<sub>3</sub> comme moyen d'épuration [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Espace disponible ou limitations structurelles de fondation peut inhiber l'installation d'un équipement d'épuration de capacité suffisante en haut de la tour de mise en billes. Un épurateur au niveau du sol est généralement beaucoup trop cher.

#### Données économiques

Les données économiques pour l'installation d'un système d'épuration pour la mise en billes en 1994 [9, Austrian UBA, 2002] :

- ←• investissement : EUR 2 900 000 (en haut de la tour de mise en billes)
- ←• coût total de fonctionnement : EUR 110 000 par an.

### **Force motrice pour l'exécution**

Niveaux d'émission réduits.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 127, Toyo, 2006, 129, Stamicarbon, 2006]

BASF, Ludwigshafen; SKW Piesteritz, AMI, Linz

## **8.4.12 Traitement de l'eau de processus**

### **Description**

Une usine d'urée de 1 000 tonnes/jour génère environ 500 M<sup>3</sup> d'eau de processus par jour. La source principale de cette eau est la réaction de synthèse, où 0,3 tonnes d'eau est formé par tonne d'urée produite. Les autres sources d'eau sont la vapeur d'éjecteur, l'eau de chasse et l'eau d'étanchéité utilisée dans l'usine de traitement des eaux usées.

La figure 8.4 présente un exemple d'un traitement d'eau de processus. L'eau de processus chauffée est alimentée par le haut du désorbeur 1, où le NH<sub>3</sub> et le CO<sub>2</sub> sont retirés par le flux de gaz issu du désorbeur 2 et de l'hydrolyseur. Le liquide quittant le fond du désorbeur 1 est préchauffé et alimenté sous pression par le haut de l'hydrolyseur. La vapeur est alimentée par la base de l'hydrolyseur. Dans ces conditions l'urée est décomposée et les gaz sont séparés à contre courant. Les vapeurs vont dans le désorbeur 1. La vapeur liquide sans urée quittant l'hydrolyseur est utilisée pour chauffer la vapeur d'alimentation de l'hydrolyseur et est alimentée, après expansion, vers le désorbeur 2 où la vapeur LP à contre-courant sépare le NH<sub>3</sub> et le CO<sub>2</sub> et les gaz d'échappement passent vers le désorbeur 1.

Les gaz d'échappement du désorbeur 1 sont condensés dans un condenseur/séparateur à reflux refroidi. Une partie du liquide séparé est repompée vers le désorbeur 1 et le reste est renvoyé vers l'usine de processus d'urée. Le NH<sub>3</sub> résiduel dans le séparateur de gaz d'échappement est recyclé dans l'absorbeur atmosphérique et est aussi renvoyé vers le processus.

**Gaz d'échappement  
dans l'épurateur  
atmosphérique**

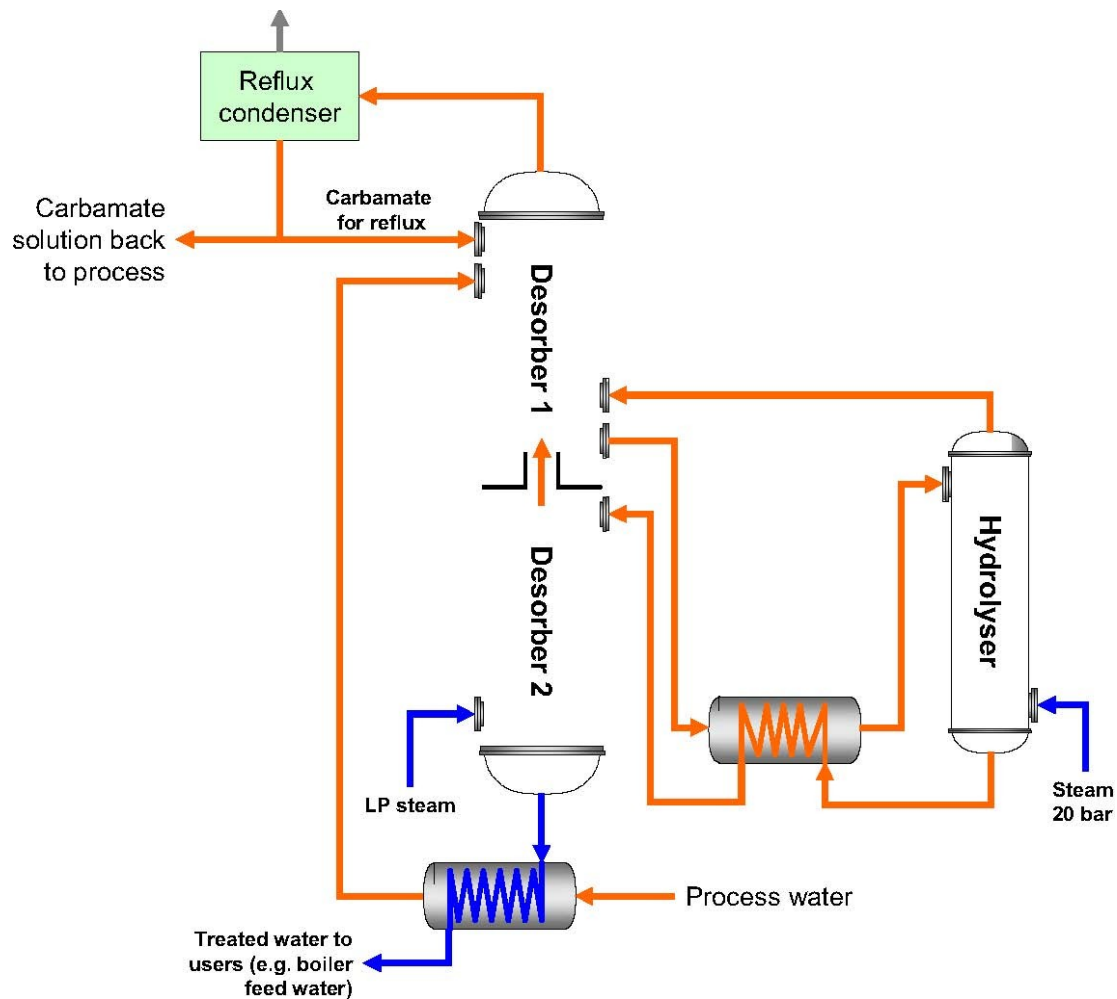


Figure 8,4 : Exemple de traitement d'eau de processus [52, infoMil, 2001, 125, Stamicarbon, 2003]

D'autres approches du traitement de l'eau de processus comprennent :

- ←• distillation et hydrolyse [52, infoMil, 2001]
- ←• séparation et hydrolyse [52, infoMil, 2001]
- ←• retrait du  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  (distillation, séparation) et traitement biologique suivant de l'eau usée [52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001].

#### Avantages environnementaux réalisés

- ←• consommation d'eau plus faible, si la réutilisation de l'eau de processus est possible
- ←• niveaux d'émission dans l'eau plus faible (pour les niveaux réalisables, voir le Tableau 8.9)
- ←• recyclage du  $\text{NH}_3$  et du  $\text{CO}_2$  vers le processus

#### Effets cross média

- Consommation d'énergie:

## Données opérationnelles

Voir Description.

## Applicabilité

Généralement applicable. La combinaison avec le traitement biologique est uniquement applicable si la source-C nécessaire et les équivalents de neutralisation sont disponibles, par ex. dans le cas d'un traitement joint dans une usine de traitement des eaux usées urbaines [52, infoMil, 2001].

## Données économiques

Aucune information spécifique fournie.

## Force motrice pour l'exécution

Avantages environnementaux.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 125, Stamicarbon, 2003, 126, Snamprogetti, 1999, 127, Toyo, 2006]

- ←• [125, Stamicarbon, 2003] références 36 usines utilisant l'hydrolyse à contre-courant.
- ←• toutes les usines d'urée des Pays-Bas traitent leur eau de processus et réutilisent partiellement les eaux traitées.
- ←• Sichuan Chemical Works Ltd a mis à niveau un système d'hydrolyse/désorption.
- ←• SKW Piesteritz applique le retrait du  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  et le traitement biologique des eaux usées
- ←• BASF applique la séparation et réutilise l'eau traitée pour la tour de refroidissement.

### 8.4.13 Surveillance des paramètres de performance clés

#### Description

La surveillance des paramètres clé de performance crée la base pour les stratégies d'amélioration et permet le benchmarking. Pour un aperçu des paramètres de performance clés dans la production d'urée, voir le Tableau 8.19.

			Niveau	
--	--	--	--------	--

Charges d'alimentation	NH3	Total		tonnes/jour
		Pression		bar
		Phase		liquide ou gaz
	CO2	Total		tonnes/jour
		Pression		bar
		Phase		liquide ou gaz
	Autre	Total		tonnes/jour
		Spécifie		par ex. air de passivation
		Conditions		par ex. pression
Utilités consommées	Énergie			MWh/jour
	Vapeur 1	Température		°C
		Pression		bar
		Quantité		tonnes/jour
		Cond. retour		%
	Vapeur 2	Température		°C
		Pression		bar
		Quantité		tonnes/jour
		Cond. retour		%
Utilités générées	Énergie			MWh/jour
	Vapeur 4	Température		°C
		Pression		bar
		Quantité		tonnes/jour
	Vapeur 5	Température		°C
		Pression		bar
		Quantité		tonnes/jour
	condensât	Température		°C
		Quantité		tonnes/jour
Produits	Urée	Total		tonnes/jour
		Teneur		% M/M
		Température		°C
	Eau	Total		tonnes/jour
		NH3		% M/M
		Température		°C
	Autre	Total		tonnes/jour
		Spécifie		% M/M
				°C
Remarques : Les chiffres de la consommation d'énergie ne comprennent pas la mise en billes et/ou la granulation				

**Tableau 8.19 : Exemple d'un lot de paramètres clé de performance pour la production d'urée**  
Questionnaire de benchmarking (Process Design Center)

### Avantages environnementaux réalisés

Paramètres clés de performance créent la base pour des stratégies d'amélioration.

**Effets cross média**

Improbable.

**Données opérationnelles**

Aucun

**Applicabilité**

Généralement applicable.

**Données économiques**

Aucune information fournie.

**Force motrice pour l'exécution**

Benchmarking.

**Références à des ouvrages et usines exemples**

AMI, Linz

#### **8.4.14 UNA : séparation partielle du CO<sub>2</sub> recyclé**

##### **Description**

Dans le processus de séparation partiel du CO<sub>2</sub> recyclé, le NH<sub>3</sub> et le CO<sub>2</sub> non convertis issus de la solution d'urée séparée, avec les gaz issus de l'unité de traitement de l'eau, sont transférés pour conversion dans les solutions de UNA.

Dans ces usines, la production de UNA est une partie essentielle du complexe d'engrais. L'UNA issu des systèmes d'épuration, des machines de tamisage, etc. sont alimentés dans le système central d'UNA, où des ajustements de la qualité peuvent être effectués.

##### **Avantages environnementaux réalisés**

- économie considérable de consommation d'utilités par l'omission de plusieurs étapes de finition de l'urée.

##### **Effets cross média**

Improbable.

##### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

##### **Applicabilité**

Généralement applicable.

##### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie, mais des économies de coûts peuvent être supposées.

##### **Force motrice pour l'exécution**

Des avantages en coûts en ne faisant pas diverses étapes de finition.

##### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[9, Austrian UBA, 2002, 128, EFMA, 2000]

## 8.5 MTD pour l'Urée et l'UNA

MTD consiste à appliquer les MTD communes présentées en Section 1.5.

MTD pour le stockage consiste à appliquer les MTD présentées dans [5, European Commission, 2005].

MTD consiste à améliorer les performances environnementales de la section de finition par une ou une combinaison des techniques suivantes :

- ←• appliquer le refroidissement à plateaux du produit (voir Section 7.4.5)
- ←• rediriger les fines d'urée vers la solution d'urée concentrée
- ←• sélectionner de la taille appropriée des tris préliminaires et laminoirs, par exemple laminoirs à roues ou à chaîne

←• application de silos tampon pour le contrôle du recyclage de la granulation

0• appliquer la mesure et le contrôle de la distribution de la taille du produit

1MTD consiste à optimiser la consommation totale d'énergie pour la production d'urée en appliquant une ou une combinaison des techniques suivantes.

←• pour les installations de séparation existantes, continuer à appliquer la technologie de séparation

←• pour les nouvelles installations, appliquer les processus de séparation du recyclage total (voir Sections 8.4.2, 8.4.3 et 8.4.4)

←• pour les installations de recyclage total conventionnelles existantes, uniquement dans le cas d'une augmentation substantielle de la capacité de l'usine d'urée, modernisation vers une technologie de séparation (voir Section 8.4.7)

←• augmenter l'intégration de la chaleur des usines de séparation (voir Section 8.4.8)

←• application de la technologie de condensation combinée à la réaction (voir Section 8.4.9)

MTD consiste à traiter tous les gaz d'échappement depuis les sections humides par épuration, en prenant en compte la limite d'explosion la plus basse et recycler les solutions d'ammoniaque vers le processus (par ex. voir Section 8.4.5).

MTD consiste à réduire les émissions d'ammoniaque et de poussière depuis la mise en billes ou la granulation et pour réaliser des niveaux d'émission d'ammoniaque de 3 - 35 mg/Nm<sup>3</sup>, par exemple par épuration ou optimisation des conditions de fonctionnement des tours de mise en billes, et à réutiliser les liquides d'épuration sur site (voir Section 7.4.11). Si le liquide d'épuration peut être réutilisé, alors de préférence par épuration acide, si non, par épuration de l'eau. En optimisant les niveaux d'émission aux valeurs mentionnées plus haut, on suppose que des niveaux d'émission de poussière de 15 – 55 mg/Nm<sup>3</sup> sont réalisés, même avec l'épuration à l'eau.

Là où l'eau de processus avec ou sans traitement n'est pas réutilisée, MTD consiste à traiter l'eau de processus, par ex. par désorption et hydrolyse et à réaliser les niveaux donnés dans le Tableau 8.20 (voir la Section 8.4.12). Si dans les usines existantes les niveaux ne peuvent pas être réalisés, c'est MTD que d'appliquer le traitement biologique des eaux usées.

		NH <sub>3</sub>	Urée	
--	--	-----------------	------	--



Après traitement de l'eau de processus	Nouvelles usines	1	1	ppm M/M
	Usines existantes	<10	<5	

**Tableau 8.20 : Niveaux MTD pour le traitement de l'eau de processus depuis la production d'urée**

MTD pour la production d'urée consiste à surveiller les paramètres clé de performance conformément à la Section 8.4.13.

## 9 AN ET CAN

### 9.1. Information Générale

**Le Nitrate d'ammonium (AN)** est utilisé de manière extensive comme engrais azoté. Les principaux produits pouvant aller sur le marché sont : solution chaude de nitrate d'ammonium, nître d'ammonium contenant 33,5 – 34,5 % d'azote et le nitrate d'ammonium de calcium contenant moins de 28 % d'azote. La production mondiale de solution de AN (ANS) est estimée à 40 – 45 Mtonnes par an.

**Le nitrate d'ammonium de calcium (CAN)** est obtenu à partir de solution de AN en le mélangeant avec de la dolomite, du calcaire ou carbonate de calcium et représente le produit d'engrais le plus appliqué en Europe occidentale. Les usines pour la production de AN et de CAN produisent généralement de quelques tonnes par jour à 3 600 tonnes par jour.

De la même manière, par le mélange, on peut obtenir d'autres produits similaires comme le **nitrate d'ammonium de magnésium, MAN** (ajout de quantité relativement grande de dolomite), **nitrate de sulfate d'ammonium, ASN** (ajout de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et engrais NS (généralement à base de gypse).

Les produits d'engrais doivent se conformer aux réglementations européennes 2003/2003/EC. Les engrais AN et CAN dépassant le seuil spécifié en nitrate d'ammoniaque sont classés comme substances oxydantes dans les Réglementations du Transport UN.

Pays	Entreprise	Emplacement	Année de démarrage	Capacité en kt/an	Commentaire
Autriche	Agrolinz	Linz	1989	630	
Belgique	BASF	Anvers	1990	650	
République Tchèque	Lovochemie	Lovosice	1991	415	
France	Grande Paroisse	Mazingarbe	1971	250	
Allemagne	Yara	Rostock	1985	633	ligne 1
		Rostock	1985	633	ligne 2

Lituanie	Achema	Jonava	2003	415	statut inconnu
Les Pays Bas	DSM	Geleen	1979	1150	
			1993		
Pologne	Anwil	Wloclawek	2000	500	
	Zaklady Azotowe	Kedzierzyn	1987	616	
	Zaklady Azotowe	Tarnow	1965	360	
Portugal	Adubos	Alverca	1961	290	
Slovaquie	Chemko Strazske	Straske	1997	75	
	Duslo	Sala Nad Vahom	1976	500	
Espagne	Fertiberia	Avilés	1970	250	
Suisse	Lonza	Visp	1982	120	nombre d'usines en état inconnu

**Tableau 9.1 : Usines de production de CAN dans l'Union Européenne en juillet 2006 [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**

Pays	Entreprise	Emplacement	Année de démarrage	Capacité en kt/an	Commentaire
Belgique	BASF	Anvers	1980	300	
	Kemira GrowHow	Tertre	1990	900	
France	Grande Paroisse	Grandpuits	1970	300	
		Rouen	1989	550	
		Mazingarbe		150	technique
	PEC RHIN	Ottmarsheim	1970	330	
	Yara	Ambès	1990	500	
		Montoir	1972	260	
		Pardies	1990	120	technique
Allemagne	Yara	Rostock	1985	65	technique
Grèce	PFI	Kavala	1982	300	
Hongrie	Nitrogenmuvek	Petfuerdoe	1975	479	
			1991	200	
Italie	Yara	Ravenna	1970	500	
Lituanie	Achema	Jonava	1972	550	statut inconnu
Les Pays Bas	DSM	IJmuiden	1948	550	
			1997		
	Yara	Sluiskil	1983	550	
			1989	1100	

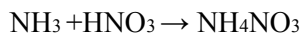
Pologne	Anwil	Wloclawek	2000	353	
	Zaklady Azotowe	Pulawy	1968	1100	
Espagne	Fertiberia	Luchana	1974	300	Arrêt en juin 2006
		Puertollano	1959	215	Remaniement en 1980
		Sagunto	1988	500	
Suède	Dyno	Ljungaverk		44	technique
	Yara	Koeping	1991	170	technique
RU	Kemira GrowHow	Ince	1971	400	Mise en billes
	Terra	Billingham	1979	500	
		Sevenside	1965	500	

**Tableau 9.2 : Usines de production de AN/CAN dans l'Union Européenne en juillet 2006 [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**

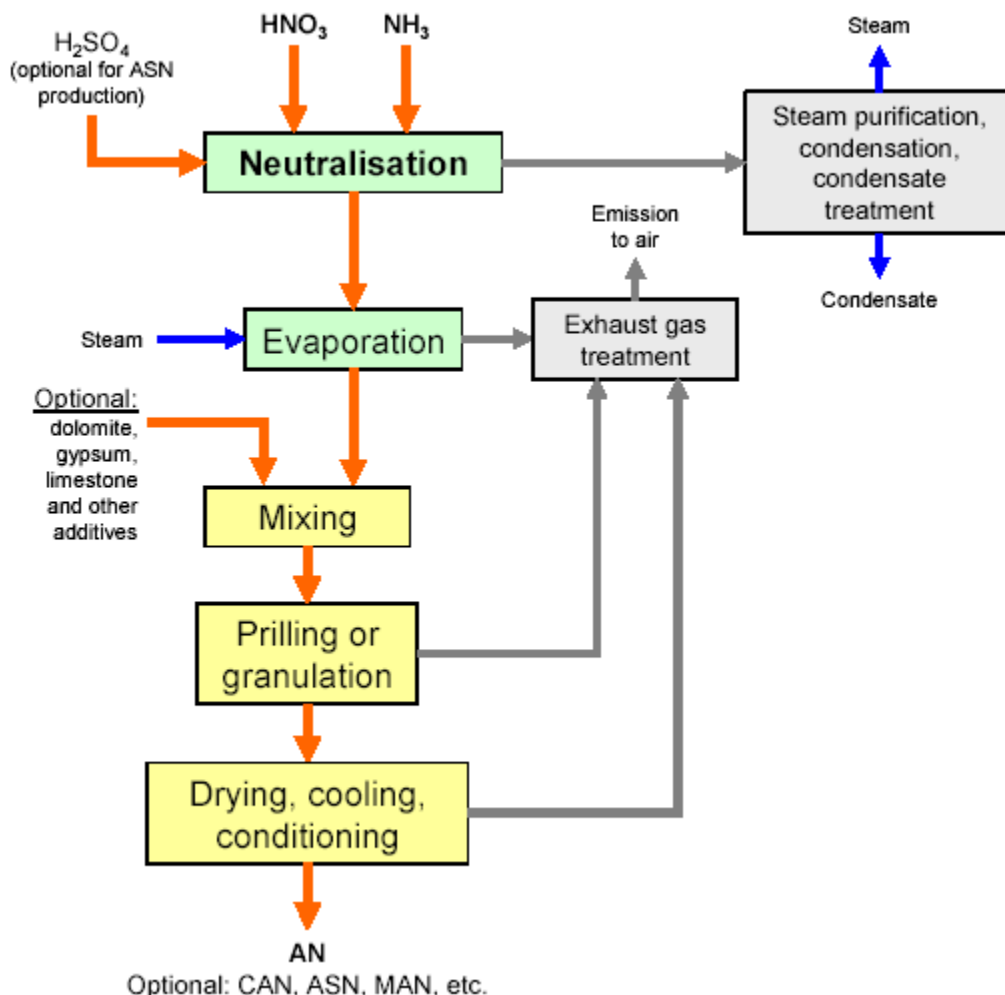
## 9,2 Processus et techniques appliquées

### 9.2.1 Aperçu

L'AN ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) est produit en neutralisant 50 – 70 pds-% de  $\text{HNO}_3$  aqueux avec du  $\text{NH}_3$  gazeux :



La réaction est hautement exothermique et se produit rapidement. La chaleur produite est souvent utilisée pour générer de la vapeur. La solution de AN obtenue peut être concentrée par évaporation. La plupart des processus de production appliqués comprend trois opérations principales neutralisation, évaporation et solidification (mise en billes ou granulation).



**Figure 9,1 : Aperçu de la production de AN et produits liés**

Cette figure est basée sur [52, infoMil, 2001] et les descriptions dans [148, EFMA, 2000]

## 9.2.2 Neutralisation

La neutralisation exothermique du  $\text{HNO}_3$  avec le gaz de  $\text{NH}_3$  produit une ANS (solution de nitrate d'ammonium) et de la vapeur. Le  $\text{HNO}_3$  est normalement préchauffé dans un équipement résistant à la corrosion, en particulier si la concentration d'acide nitrique est située à l'extrémité inférieure de l'éventail de 50 – 70 %. Préchauffer en utilisant de la vapeur ou du condensât chaud issu du processus AN est l'utilisation la plus efficace de ce surplus de chaleur.

La quantité de préchauffage nécessaire peut être estimée à partir d'un équilibre énergétique d'enthalpie en utilisant la concentration de  $\text{HNO}_3$  et la concentration de AN à partir des données physiques mesurées. La neutralisation est effectuée en une étape ou en deux étapes. Un neutralisateur à deux étapes fonctionne avec un pH faible dans la première étape (conditions acides) et à un pH neutre dans la deuxième étape. L'équipement peut fonctionner à des pressions et températures de fonctionnement variées. La pression, la température et les concentrations dans la plupart des neutralisateurs sont liées par les caractéristiques de point d'ébullition des solutions de AN, avec seulement deux de ces variables étant indépendantes. Par

exemple, lors de l'utilisation d'un neutralisateur à 4 bar et lors du contrôle de l'ANS à 76 % M/M, la température est de 180°C.

Pour des raisons de sécurité, la température dans le neutralisateur doit être limitée. Pour réaliser ceci, une partie de la vapeur condensée peut être recyclée de nouveau vers le neutralisateur. Autrement ceci peut être réalisé en limitant la force de l'acide conduit vers le neutralisateur. La même température devrait être réalisée en alimentant le neutralisateur avec un HNO<sub>3</sub> à 55%. Par conséquent, dans un processus conventionnel, il n'est pas possible de prendre le plein avantage de l'utilisation d'un HNO<sub>3</sub> fortement concentré pour la réduction de la teneur en eau.

Du gaz de NH<sub>3</sub> peut contenir de petites quantités de H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> inertes non réagis. Ceux-ci sont ventilés à partir du système de neutralisateur à un point approprié, selon les caractéristiques du processus particulier. À la température de fonctionnement du neutralisateur, le contrôle des impuretés est d'une grande importance parce qu'un accident dû à la sécurité constituerait un accident environnemental très important. Quelques fabricants ne recyclent pas les déchets d'épuration de AN vers le neutralisateur pour cette raison. Le recyclage doit être particulièrement évité si les déchets d'épuration sont contaminés par un additif anti-gâteau organique. Il faut noter qu'une ANS acide est plus instable qu'une solution alcaline.

Le choix de la pression du neutralisateur implique, entre autres choses, un compromis entre sécurité inhérente et efficacité énergétique.

Les neutralisateurs peuvent être des cuves d'ébullition libres, des systèmes de circulation, ou des réacteurs à tuyau. Les facteurs qui influencent le choix du neutralisateur sont :

- ←• un neutralisateur à deux étapes produit la plupart de la vapeur d'évaporation dans la première étape et la plupart des émissions de NH<sub>3</sub> dans la seconde étape. Ceci réduit l'émission totale de NH<sub>3</sub>.
- ←• un neutralisateur à simple étape est plus simple et moins cher.
- ←• la neutralisation à une pression élevée produira de la vapeur à une température plus élevée. Cette vapeur est plus instable pour les processus en aval tels que l'évaporation et le séchage.
- ←• le contrôle du neutralisateur est un paramètre critique. Le pH et la température doivent tous deux être strictement contrôlés pour limiter les pertes issues du neutralisateur. Toutes les installations doivent, par conséquent, inclure les contrôles de pH et de température, en utilisant un équipement fiable, qui doit être testé de manière routinière.

Un exemple de neutralisateur est le réacteur à tuyau. La réaction de neutralisation est effectuée dans un tuyau. La conception permet un mélange efficace du HNO<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>, ce qui à terme permet la minimisation du temps de résidence. Les deux, NH<sub>3</sub> et HNO<sub>3</sub> sont préchauffés en utilisant une partie de la vapeur de processus générée dans la réaction. Le dosage du matériau brut est optimisé par la mesure du débit. À cause du mélange et de la réaction, la pression baisse dans le tuyau d'environ 4 – 7 bar à la tête du réacteur à environ 1 bar dans le réservoir du séparateur suivant, où est située la sortie du réacteur à tuyau. Dans le séparateur, l'ANS s'écoule vers le bas et la vapeur de processus générée s'écoule vers le haut. L'ANS se déverse par gravité vers un tampon, où le pH est automatiquement ajusté par un petit flux de NH<sub>3</sub> gazeux. Le processus de du réacteur à tuyau peut être utilisé avec du HNO<sub>3</sub> à 63% (préchauffé à 60 °C) et peut produire de l'ANS à 97 % M/M sans davantage de concentration/évaporation.

L'ANS est le produit issu du neutralisateur. Les concentrations sont variables selon les matériaux

d'alimentation et/ou les conditions de fonctionnement. La solution de produit peut être envoyée vers le stockage sans davantage de traitement. Si elle doit être utilisée dans la fabrication d'engrais de AN, CAN ou NPK solides, elle est normalement concentrée par évaporation.

Les matériaux de base AN et carbonate de calcium peuvent être dérivés de processus de nitrophosphate, voir la section 7.4.8.

### 9.2.3 Évaporation

L'ANS est normalement concentrée dans un évaporateur à la teneur en eau requise pour la finition du produit particulier. La concentration en eau est normalement inférieure à 1 % pour un produit mis en billes et jusqu'à 8% pour certains processus de granulation.

La vapeur issue du granulateur ou d'un dispositif générant de la vapeur sur site est utilisée comme source de chaleur pour l'évaporation. De la vapeur saturée à une température contrôlée doit être utilisée pour éviter la décomposition de l'AN. L'évaporation peut être effectuée à la pression atmosphérique ou sous vide. Le dernier permet la réutilisation de la vapeur du neutralisateur, mais c'est plus cher.

Il y a une grande variété de systèmes d'évaporateur en utilisation dans l'industrie ; ils comprennent des échangeurs de chaleur circulatoires, à coque et à tuyau et des évaporateurs à film tombant. Les évaporateurs à film tombant ont l'avantage d'utiliser un faible volume de travail et un temps de résidence court. La vapeur formée lors du processus d'évaporation pourrait être contaminée avec de l'ammoniaque, avec des gouttelettes de nitrate d'ammoniaque. Les techniques pour la décontamination comprennent :

- ←• des séparateurs à gouttelettes, tels qu'utilisés dans les neutralisateurs
- ←• des épurateurs, tels qu'utilisés pour le retrait de poussières fines et des fumées dans la production de produit solide
- ←• utiliser de la vapeur, qui peut être condensée et utilisée dans le système pour purifier de condensât du neutralisateur.

La solution de AN produite doit être conservée à une concentration et une température qui empêche la cristallisation de l'AN. Afin de minimiser les effluents de l'équipement en aval, la solution de l'évaporateur peut nécessiter d'être refroidi.

### 9.2.4 Purification de la vapeur de processus

La vapeur de processus quittant le neutralisateur peut être utilisée directement ou est purifiée, ou elle peut être condensée et ensuite purifiée. La vapeur peut être utilisée dans l'évaporateur ou elle peut être utilisée pour préchauffer et évaporer l'ammoniaque, et aussi pour préchauffer l'acide nitrique. Les techniques suivantes ont été utilisées pour la purification de la vapeur :

Techniques de séparation de gouttelette :

- ←• patins de dispositif antibuée de tamis à fils tressés
- ←• séparateurs à plateau à ondes
- ←• séparateurs à patins en fibre en utilisant par exemple les fibres PTFE.

Dispositifs d'épuration

- ←• colonnes emballées
- ←• épurateurs venturi
- ←• plateaux à tamis irrigué

Émissions d'AN issues des neutralisateurs sont très difficiles à retirer car les particules sont très fines. On peut utiliser une combinaison de séparateurs à gouttelette et d'épurateurs. Pour tous ceux mentionnés ci-dessus, les épurateurs nécessiteraient l'ajout d'acide, normalement de l'acide nitrique, pour neutraliser tout ammoniacque libre et pour optimiser son retrait. On préfère traiter l'échange de chaleur de processus, lorsqu'il est possible, pour la condensation de la vapeur. Autrement, un/des échangeur(s) refroidi(s) à l'eau ou à l'air est/sont nécessaires.

## 9.2.5 Mise en billes et granulation

La technique de mise en billes (la formation de sphères par la solidification de gouttelettes liquides de matériau d'engrais) est utilisée dans de nombreuses usines pour la production d'AN et dans quelques usines pour le CAN. La granulation de AN peut être effectuée dans une usine dédiée, ou dans une qui puisse aussi produire du CAN. Les engrais CAN et NPK peuvent être produits dans la même installation.

### 9.2.5.1 Mise en billes

L'AN issu d'une tour de mise en billes nécessite d'être pratiquement anhydre. Pour réaliser ceci, la boue est pulvérisée à travers des pulvérisateurs à un composant, des plateaux perforés, ou des centrifugeuses perforées en haut de la tour. De l'air est soufflé à travers la tour à contre courant pour extraire la chaleur de la cristallisation. Les gouttelettes se solidifient en granules ronds alors qu'elles tombent à travers la tour, et sont retirées à la base de la tour de mise en billes, où elles sont alors refroidies et triées. Quand le CAN est produit, du matériau de remplissage (calcaire et/ou dolomite) est ajouté avant que la boue ne soit mise en billes. Parfois la taille des billes de la tour de mise en billes peut être agrandie en procédant dans un fût d'agrandissement.

Le  $\text{NH}_3$  et l'AN (et le matériau de remplissage dans la production de CAN) sont entraînés dans l'air évacué en haut de la tour de mise en billes. Une température plus faible peut réduire les émissions. L'ammoniacque est généralement retiré par absorption dans un épurateur humide. De petites particules de nitrate d'ammonium (mini billes) sont réalisées avec l'air et celles-ci peuvent être retirées en utilisant un équipement relativement simple. De la fumée d'AN est aussi perdue depuis la surface des billes, qui sont d'une micro-taille et plus difficiles à retirer.

### 9.2.5.2 Granulation

La granulation, contrairement à la technique de mise en bille, nécessite une usine plus compliquée et une variété d'équipement, y compris des assiettes et des fûts rotatifs, des bains fluidisés et autre équipement plus spécialisé. Le principal avantage de la granulation, au niveau environnemental, est que, bien que la nature de l'effluent soit similaire, la quantité d'air à traiter est bien plus petite, donc l'équipement d'abattement type est plus rentable. Le produit granulaire peut aussi être fabriqué de tailles particulières

variées, qui sont plus grandes que des billes. Certains processus de granulation peuvent utiliser de l'AN contenant jusqu'à 8 % d'eau mais cette eau doit toujours être retirée dans le processus. Cependant, alors que la température nécessaire est plus basse, une meilleure économie d'énergie d'ensemble est possible. Certains exemples de granulateurs utilisés dans les usines AN/CAN comprennent des assiettes et des fûts rotatifs, des sphérodiseurs, des malaxeurs à glaise et bains fluidisés. Le matériau de remplissage est normalement ajouté dans le processus avant le granulateur si le CAN doit être produit, avec l'AN ajouté dans la granulateur sous forme d'un spray de solution concentrée chaude. Normalement les granules n'ont pas besoin d'être séchés davantage. Les granules sont triés ; les granules trop gros sont écrasés et, avec les fines, ils sont recyclés vers le granulateur. Les granulateurs CAN et CAN/NPK comprennent les fûts et les malaxeurs à glaise, où le matériau de remplissage peut être mélangé avec la solution de AN avant granulation ou dans le granulateur lui-même. Normalement les granules de ce processus auront besoin d'être séchés dans un séchoir à bain fluidisé ou rotatif. Lors du séchage du CAN, il ne serait peut-être pas nécessaire d'ajouter de la chaleur supplémentaire puisque les granules peuvent fournir la force motrice nécessaire. Un tel processus est connu pour être un processus autothermique. Les granules sont triés après séchage.

### **9.2.6 Refroidissement**

Les deux granulateurs et les tours de mise en billes produisent normalement un produit qui nécessite davantage de refroidissement dans des refroidisseurs à bain fluidisé, avec de l'air nettoyé. L'air nettoyé dans un système sec peut généralement être réutilisé comme air secondaire dans le séchoir, après dépoussiérage.

Un échangeur de chaleur à flux global peut être utilisé. Le produit est refroidi en transférant la chaleur dans l'eau issue de la tour de refroidissement dans un développement d'échangeur de chaleur à assiette. Ceci a des effluents atmosphériques minimales.

Parfois un refroidissement à deux étapes est utilisé où, normalement, l'échangeur de chaleur à flux global fonctionne comme la seconde étape [28, Comments on D2, 2004].

### **9.2.7 Conditionnement**

L'AN et le CAN tendent à faire un gâteau lors du stockage et sont donc conditionnés. Des agents anti-gâteau peuvent être compris dans le produit ou appliqués comme revêtement sur l'extérieur. Ces additifs peuvent aussi minimiser la formation de poussière et l'absorption d'humidité lors du stockage.



### 9.3 Émissions actuelles et niveaux de consommation

Produit	vapeur	Électricité	eau de refroidissement	Total	
	kg/tonne de produit	kWh/tonne de produit	m <sup>3</sup> /jour	GJ/tonne de produit	
CAN	13	13.2	24500 x		AMI, Linz
	150 – 200	10 – 50			[148, EFMA, 2000] / [52, infoMil, 2001]
AN solide		25 – 60			Nouvelle installation d'AN [148, EFMA, 2000]
	0–50				[148, EFMA, 2000]
				0.7	Moyenne européenne [52, infoMil, 2001]
				0.09 – 0.22	Usines modernes d'AN [52, infoMil, 2001]
ANS	-170 xx	5			[148, EFMA, 2000]
x avec un $\Delta T$ de 10 °C, production de 663 000 tonnes de CAN en 2000 xx exportation de vapeur					

**Tableau 9.3 : Consommation d'énergie et d'eau de refroidissement pour la production de CAN/AN**

Polluant	mg/Nm <sup>3</sup>	g/tonne de produit	Remarque	Référence
----------	--------------------	--------------------	----------	-----------

<b>Poussière</b>	14.5 – 14.8	17.4	Épurateur central des effluents gazeux (volume d'effluent gazeux de 92 250 Nm <sup>3</sup> /heure)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5 – 6.5	13.5	Provenant du fût de refroidissement, des cyclones (volume d'effluents gazeux de 107 750 Nm <sup>3</sup> /heure)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5		Provenant du fût de refroidissement, des cyclones (volume d'effluents gazeux de 91500 Nm <sup>3</sup> /heure)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5	20.5	Provenant de la tour de mise en billes produisant du AN de qualité technique, environ 100 000 Nm <sup>3</sup> /heure, épuration dans une colonne à garnissage, 10 000 Nm <sup>3</sup> traité avec des filtres à bougie.	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	15		Provenant de la tour de mise en billes des nouvelles usines, pas de solides non solubles.	[148, EFMA, 2000]
	30		Nouvelles usines, autres sources que la mise en billes, pas de solides non solubles.	[148, EFMA, 2000]
	50		Nouvelles usines, avec des solides non solubles présents, y compris du CAN	[148, EFMA, 2000]
	72	12	Concentration, épurateur de haute efficacité	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1	1	Granulation, séchoir à fût rotatif 1, séparateurs à tissu	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1	2	Granulation, séchoir à fût rotatif 2, séparateurs à tissu	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1	2	Granulation, séchoir à fût rotatif 3, séparateurs à tissu	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	37	86	refroidissement à bain fluidisé 1	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	44	99	refroidissement à bain fluidisé 2	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	26	70	refroidissement à bain fluidisé 3	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	25	17	granulation à système de dépoussiérage	DSM IJmuiden, [52, infoMil, 2001]
		400	Provenant des tours de mise en billes et des refroidisseurs, abattement de la gaine de CFCA	Terra, Billingham [28, Comments on D2, 2004]
		30	Provenant de la tour de mise en billes (« avec abattement de pointe »)	Terra, Severnside [28, Comments on D2, 2004]

Polluant	mg/Nm <sup>3</sup>	g/tonne de produit	Remarque	Référence
NH <sub>3</sub>	2	4	refroidissement à bain fluidisé 1	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	2	4	refroidissement à bain fluidisé 2	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	2	4	refroidissement à bain fluidisé 3	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	36	47	séchoir à fût rotatif 1, séparateurs à tissu	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	38	47	séchoir à fût rotatif 2, séparateurs à tissu	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	41	49	séchoir à fût rotatif 3, séparateurs à tissu	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	0	0	Concentration, épurateur de haute efficacité	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1.30 – 5.07	1.6	Épurateur central des effluents gazeux (volume d'effluent gazeux de 92 250 Nm <sup>3</sup> /heure)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	2.75 – 3.65	6.7	Provenant du fût de refroidissement, des cyclones (volume d'effluents gazeux de 107750 Nm <sup>3</sup> /heure)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	3.2 – 3.05		Provenant du fût de refroidissement, des cyclones (volume d'effluents gazeux de 91500 Nm <sup>3</sup> /heure)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	4.25 – 6.55	13.7	Provenant de la tour de mise en billes produisant du AN de qualité technique, environ 100 000 Nm <sup>3</sup> /heure, épuration dans une colonne à garnissage, 10 000 Nm <sup>3</sup> traité avec des filtres à bougie.	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	10		Provenant de la tour de mise en billes des nouvelles usines, pas de solides non solubles.	[148, EFMA, 2000]
	50		Nouvelles usines, autres sources que la mise en billes, pas de solides non solubles.	[148, EFMA, 2000]
	50		Nouvelles usines, avec des solides non solubles présents, y compris du CAN	[148, EFMA, 2000]
Fas HF	0.40 – 0.44	0.5	Épurateur central des effluents gazeux (volume d'effluent gazeux de 92 250 Nm <sup>3</sup> /heure) L'usine de CAN utilise des matériaux bruts obtenus de l'usine d'ODDA	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]

**Tableau 9.4 : Émissions dans l'air issues de la production d'engrais CAN**

Paramètre	Niveaux d'émission d'eau usée	
Volume d'eau usée	6 m <sup>3</sup> /heure	0.24 m <sup>3</sup> /t N <sub>x</sub>
Total N (NH <sub>3</sub> -N + NO <sub>3</sub> -N)	16 kg/j	0,026 kg/t N <sub>x</sub>
x calcul base sur la capacité de production de 612 tonnes N/jour (correspondent à la capacité de production de 1 800 tonnes/jour d'AN et une teneur en N de 34% dans l'AN		

**Tableau 9.5 : Niveaux d'émission d'eaux usées de la neutralisation à pression de l'AN chez AMI, Linz [9,Austrian UBA,2002]**

Usine	Quantité (m3/heure)	Émission spécifique (1)		
		N-émission	g/m 3	g/tonne de CAN
DSM Geleen (3)	37 (5)	Kj-N	8.4 – 11.7 (167)	2.5 – 3.4 (49)
		NO3 sous forme de N	33.8 – 67.5 (225)	9.9 – 19.8 (66)
	10 (4)	Kj-N	1 – 1.4 (20)	0.08 – 0.11 (1.6)
		NO3 sous forme de N	16.5 – 33 (110)	1.3 – 2.6 (8.8)
Kemira Rozenburg	20 (2)	Kj-N		
		NO3 sous forme de N		
Les chiffres entre parenthèses sont les niveaux avant traitement (1) Calculs basés sur un processus continu (± 8640 heures/an) (2) Y compris l'eau de refroidissement (3) Évacuation dans la station d'épuration des eaux usées (4) Évacuation de l'eau usée provenant du système d'eau de refroidissement (5) condensât de processus + eau d'épurateur				

**Tableau 9.6 : Émission dans l'eau de DSM Geleen and Kemira Rozenburg pour la production d'engrais à base d'AN [52, infoMil, 2001]**

## 9,4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD

- ←• pour le refroidissement du produit, voir la Section 7.4.5
- ←• pour le recyclage de l'air chaud, voir les Sections 7.4.6
- ←• concernant le recyclage de granulation, voir la Section 7.4.7.

### 9.4.1 Optimisation de la section de neutralisation

#### Description

La section de neutralisation a un effet important sur la performance environnementale du système. Des processus de neutralisation variés sont utilisés et plusieurs paramètres peuvent affecter la performance environnementale de la section de neutralisation. Le Tableau 9,7 présente un aperçu.

Paramètre	Description
Préchauffage	La formation d'AN est une réaction exothermique. La chaleur produite est fréquemment utilisée pour préchauffer le $\text{HNO}_3$ ou pour concentrer l'ANS.
contrôle du pH	Un neutralisateur à deux étapes fonctionne avec un pH faible dans la première étape et à un pH neutre dans la deuxième étape. À cause de ce changement de la valeur du pH, la plupart de la vapeur est produite dans la première étape et la plupart de l'émission de $\text{NH}_3$ dans la seconde. Un neutralisateur à deux étapes réduit l'ensemble des émissions de $\text{NH}_3$ comparé à un neutralisateur à simple étape, mais il coûte plus cher.
teneur en eau	La décomposition de l'AN s'effectue plus lentement à des teneurs en eau plus élevées.
Température	Des températures plus élevées conduisent à la décomposition de l'AN. Plus la température est élevée dans le neutralisateur, plus le contrôle de la valeur du pH et le niveau des impuretés sont importants.

Pression	La neutralisation à une pression élevée augmente la température de la vapeur et la concentration d'AN dans la solution. Bien que l'énergie soit nécessaire pour pressuriser le neutralisateur, la plupart des processus modernes à pressions élevées sont des producteurs nets d'énergie (sauf la finition du produit). La plupart des usines plus anciennes fonctionnant à pression atmosphérique doivent importer de la vapeur. Les neutralisateurs atmosphériques ont des coûts d'infrastructure faibles et sont relativement simples à faire fonctionner, donc les neutralisateurs sont souvent préférés lorsque suffisamment de vapeur est aussitôt disponible depuis le sous-produit ou depuis d'autres sources à faible coût. Faire monter la pression pourrait causer des explosions physiques, cependant dans tous les cas il devrait être possible de relâcher la pression.
Impuretés	Beaucoup de substances ont un effet catalytique important sur la décomposition de l'AN. Toutes les contaminations sont potentiellement dangereuses, mais les matériaux organiques (<100 ppm du carbone total comparé à de l'AN à 100 %), chlorure (<300 ppm), métaux lourds (Cu, Zn, Mn, Fe, Cr <50 ppm) et du nitrite (<200 ppm) devraient être évitées. Les matériaux organiques, chlorure, métaux lourds et nitrite donneront des mélanges particulièrement dangereux. Quelques fabricants ne recyclent pas les déchets d'épuration vers le neutralisateur pour cette raison. Si ces déchets d'épuration sont potentiellement contaminés par des additifs organiques anti-gâteau, il n'est pas conseillé de les recycler.

**Tableau 9.7 : Paramètres affectant la performance environnementale de la section de neutralisation [52, infoMil, 2001]. Notons que toutes les conditions mentionnées sont spécifiques à chaque usine. Les valeurs actuelles peuvent varier considérablement d'une usine à une autre.**

### Avantages environnementaux réalisés

- ←• concentration réduite de  $\text{NH}_3$  et d'AN dans la vapeur
- ←• la neutralisation à une pression élevée produira de la vapeur à une température élevée et de l'AN à une concentration plus élevée.

### Effets cross média

Le processus utilisant une pression plus importante pourrait nécessiter de l'énergie pour la compression du  $\text{NH}_3$ .

### Données opérationnelles

Aucune information spécifique fournie.

### Applicabilité

Les problèmes listés plus haut ne sont pas seulement importants pour empêcher les effets environnementaux, et les conditions dangereuses, mais assurent aussi une haute qualité de produit et un processus plus efficace. L'équilibre entre ces paramètres est très sensible. On peut supposer que ces paramètres seront optimisés pour la spécification technique de l'usine existante. Des neutralisateurs fonctionnant sous pression ou à deux étapes pour améliorer la performance environnementale sont techniquement faisables pour le retour vers une usine existante mais peuvent être économiquement non viables.

### Données économiques

L'optimisation de la section de neutralisation n'est pas seulement importante d'un point de vue environnemental, il optimise aussi le processus. Des investissements plus importants pour, par ex. des neutralisateurs à deux étapes, ont de fortes chances de se rembourser par eux-mêmes. Des neutralisateurs à simple étape sont moins chers et plus simples.

### **Force motrice pour l'exécution**

On pourrait s'attendre à ce que toutes les usines dans le monde fonctionnent à un optimum avec les limites techniques de l'usine. En principe, de meilleures performances sont obtenues en utilisant des neutralisateurs fonctionnant à un pH faible et/ou à forte pression.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[52, infoMil, 2001], AMI, Linz

DSM Agro IJmuiden (Pays-Bas) utilise des neutralisateurs à deux étapes. La première étape a lieu dans un environnement acide, pressurisé à 2 bar. La solution de AN est dépressurisée avant de l'envoyer dans la deuxième étape, où la solution est neutralisée. [10, InfoMil, 2001]

Kemira Agro Rozenburg (Pays-Bas), qui est maintenant fermée, utilisait un neutralisateur à deux étapes. La première étape de la neutralisation avait lieu à une valeur de pH de 2 pour empêcher les pertes d'ammoniaque. Dans la seconde étape, la solution était neutralisée à un pH de 6.

Lovochemie (République tchèque) utilise un neutralisateur à simple étape pressurisé à 72 – 75 % à une température de 168 – 171 °C.

## **9.4.2 Recyclage de la chaleur résiduelle pour le refroidissement de l'eau de processus**

### **Description**

De grandes quantités de vapeur à basse température (125 – 130 °C) contaminée sont générés lors de la fabrication de AN. Une partie de cette vapeur est évacuée dans l'air.

Cependant, de la chaleur résiduelle à faible température peut être utilisée pour refroidir l'eau, en utilisant un refroidisseur à absorption LiBr/H<sub>2</sub>O. Dans l'usine en exemple, l'eau refroidie était utilisée pour refroidir l'air pour le refroidissement du produit.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- réduction de la consommation d'énergie

### **Effets cross média**

Consommation d'énergie pour les pompes.

## **Données opérationnelles**

- source de chaleur : vapeur de processus
- pressions de la vapeur de processus : 180 kPa
- flux de la vapeur de processus : 2.77 kg/kWh
- concentrateur, nombre de passages : 1
- énergie de refroidissement : 2019,05 kW
- consommation d'énergie :
  - pompes du système : 11,19 kW
  - pompe de l'eau refroidie : 88 kW
  - pompe de condensât : 14 kW
  - pompe à eau de refroidissement : 57 kW

## **Applicabilité**

Les systèmes de refroidissement d'absorption sont largement utilisés dans l'industrie. L'application dans l'industrie de l'engrais est particulièrement intéressante, où il n'y a pas de consommateur de  $\text{NH}_3$  basse pression de disponible. Ce système est plus lucratif qu'un système de réfrigération de compression d'ammoniaque conventionnel.

## **Données économiques**

Investissement: environ EUR 900 000.

## **Force motrice pour l'exécution**

Modernisation de l'usine et avantage de coût.

## **Références à des ouvrages et usines exemples**

[52, infoMil, 2001, 152, Galindo and Cortón, 1998] Fertiheria S.A. en Cartagène (Espagne) faisait fonctionner deux unités de granulation pour la production d'AN/CAN et d'engrais NPK, avec une capacité allant jusqu'à 900 tonnes/jour, chacun. Cette usine a fermé en 2003. Les unités avaient été en fonctionnement depuis 1969. La production était basée sur la liqueur d'AN fournie par l'usine de neutralisation construite en même temps et remodelée en 1975 lorsqu'une deuxième unité d'acide nitrique avait été construite. La fabrique avait à l'origine des problèmes de concentration de la liqueur d'AN, de consommation d'énergie, de pollution, de qualité et de capacité de production. Pour contrer ces problèmes, la société a décidé d'installer le système de refroidissement d'absorption dans l'usine d'AN.

## **9.4.3 Considérations de l'énergie et exportation de vapeur**

### **Description**

La formation d'AN est fortement exothermique. La chaleur produite est souvent utilisée pour générer de la vapeur, qui est souvent utilisée pour préchauffer l'acide nitrique ou pour concentrer la solution d'AN



obtenue. La concentration de  $\text{HNO}_3$  utilisée représente un facteur important, puisqu'il influence la quantité d'eau qui doit être retirée. La finition du produit nécessite de l'énergie, mais à cause de la quantité d'énergie introduite dans la section de finition par l'ANS chaude, l'énergie supplémentaire nécessaire est de zéro pour le séchage ou très faible (voir aussi la Section 9.4.5).

La consommation moyenne d'énergie en Europe est de 0,7 GJ/tonne d'AN produit, mais les usines d'AN modernes ont seulement besoin de 0,09 – 0,22 GJ/tonne d'AN. La consommation d'énergie d'une usine de production de CAN est un temps soit peu plus élevée, dû au fait que le meulage des matériaux bruts (par ex. la dolomite) requiert aussi de l'énergie. Le processus requiert 150 – 200 kg vapeur/tonne de CAN et 10 – 50 kWh/tonne de CAN (environ 36 – 180 MJ/tonne de CAN) [52, infoMil, 2001].

De la vapeur est nécessaire pour évaporer l'ANS mais la quantité nécessaire dépendra de la concentration en  $\text{HNO}_3$  et des besoins en concentration du produit. Le processus d'évaporation peut, dans certaines usines, utiliser de la vapeur issue des neutralisateurs mais ceci peut ne pas être une proposition faisable comme mise à niveau d'un processus existant. De l'énergie est nécessaire pour évaporer l'ammoniaque liquide dans certaines usines. Elle est normalement fournie par le processus, par exemple, en utilisant la vapeur issue du neutralisateur. Les besoins en vapeur peuvent varier de zéro à 50 kg/tonne de produit. Si l'usine ne fait que de l'ANS, de la vapeur peut être exportée à un taux allant jusqu'à 170 kg/tonne d'AN et certaines usines peuvent exporter de l'eau chaude. La production d'ANS avec de l'AN à environ 95% est réalisable sans demande énergétique supplémentaire pour l'évaporation en réalisant une neutralisation sous pression. Les usines qui fabriquent du CAN solide ont aussi besoin d'environ 150 – 200 kg de vapeur par tonne de produit, avec une énergie électrique de 10 – 50 kWh/tonne de produit [148, EFMA, 2000]. Le Tableau 9.8 présente une comparaison des niveaux de consommation attendus pour les nouvelles usines.

	Neutralisation à vide	Neutralisation sous pression	
		à 2 bar avec recyclage direct de la chaleur	à 4 bar avec production de vapeur propre
importation de vapeur, kg/tonne d'AN	130 (10 bar)	10	52 (10 bar)
exportation de vapeur, kg/tonne d'AN	Aucun	Aucun	240 (5 bar)
eau de refroidissement, m <sup>3</sup> /tonne d'AN	31.0	22.5	3.8
Électricité, kWh/tonne d'AN	2.0	3.8	4.8
Ammoniaque, kg/tonne d'AN	213	213	213
Acide nitrique, kg/tonne d'AN	789	789	789
Chiffres pour 60 % M/M de $\text{HNO}_3$ et 96 % M/M d'AN produit, un $\Delta T$ de l'eau de refroidissement de 10 °C			

**Tableau 9.8 : comparaison des consommations attendues pour les nouvelles usines [101, Uhde, 2003]**

#### **Avantages environnementaux réalisés**

Si l'usine ne fait que de l'ANS, de la vapeur peut être exportée à un taux allant jusqu'à 170 kg/tonne d'AN et certaines usines peuvent exporter de l'eau chaude. La production d'ANS avec de l'AN à environ 95% est réalisable sans demande énergétique supplémentaire pour l'évaporation en réalisant une neutralisation sous pression.

#### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

#### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

#### **Applicabilité**

Généralement applicable.

#### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie, mais des avantages de coûts peuvent être supposés.

#### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

#### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 52, infoMil, 2001, 101, Uhde, 2003, 148, EFMA, 2000]

### **9.4.4 Purification de la vapeur et traitement/recyclage des condensâts**

#### **Description**

Peu importe le processus, de l'eau est alimentée avec le  $\text{HNO}_3$  et, puisque seulement une partie de cette eau peut finir dans l'ANS, il y a une quantité restante importante à retirer du processus sous forme de vapeur de processus ou sous forme de section d'évaporation. Selon les conditions de processus et le traitement de la vapeur de processus, le condensât restant peut être pollué par diverses quantités d'AN,  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NH}_3$ .

Le Tableau 9.9 présente un exemple de combinaison de purification de vapeur et traitement de condensât. Selon [148, EFMA, 2000], le condensât contaminé peut être réutilisé ou purifié en utilisant des techniques variées comprenant :

←• la séparation avec de l'air ou de la vapeur et l'ajout d'alcalin pour libérer l'ammoniaque ionisé si nécessaire

- ←• distillation
- ←• techniques de séparation à membranes, telle que l'osmose inversée

Une autre option est l'échange d'ion mais, ce qui concerne l'utilisation de matériau organique, il y a des risques de sécurité qui doivent être pris en compte. Le recyclage de résines organiques dans le processus de nitrate d'ammonium doit être empêché, et la résine d'échange ne doit pas pouvoir devenir nitrée.

Des options pour l'évacuation du condensât, générée par la vapeur quittant le neutralisateur, comprennent les méthodes suivantes [148, EFMA, 2000] :

- ←• vers le traitement biologique (sur site ou traitement joint avec l'eau usée urbaine)
- ←• vers une usine d'acide nitrique pour l'utilisation comme eau d'absorption, si la qualité est acceptable pour la production
- ←• vers d'autres utilisateurs sur le site, tels que dans la fabrication de solution d'engrais
- ←• comme eau d'alimentation de chaudière, après davantage de purification
- ←• vers la section d'épuration de la mise en billes ou granulation du AN/CAN

entrée	vapeur de processus issue du neutralisateur
épurateur équipé	épuration acide avec l'ANS pour neutraliser le NH <sub>3</sub>
colonne cyclonique	
bougies de filtre	retrait des gouttelettes d'AN restantes
évaporation	Dans une coque ou un tuyau, une partie de la vapeur de processus est utilisée pour produire une vapeur « propre » et un condensât concentré, en chauffant les tubes et l'évaporation dans la coque.
condenseur	condensation de la vapeur « propre »
Sortie	condensât concentré pour son recyclage comme liquide d'épuration dans l'usine d'ANS, vers la tour d'absorption de HNO <sub>3</sub> , ou ailleurs.
	Condensât « propre » avec une teneur en AN <50 mg/l

**Tableau 9.9 : Exemple de processus de purification de la vapeur et de traitement du condensât [140, Peudpièce, 2006]**

#### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• émissions réduites dans l'eau
- ←• recyclage des composés de N dans la production

#### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie, mais des avantages de coûts peuvent être supposés.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 148, EFMA, 2000], [140, Peudpièce, 2006]

Grande Paroisse,

voir Tableau 9.9

Mazingarbe :

DSM Geleen:

La vapeur « sale » est nettoyée par un épurateur équipé et un filtre à bougie et est utilisée pour vaporiser et chauffer l'ammoniaque à 90°C. La vapeur utilisée est condensée (25 m<sup>3</sup>/heure de condensât) : 20 – 25 % est recyclé en eau d'épurateur, le reste est envoyé vers le traitement des eaux usées de l'usine.

DSM IJmuiden :

La vapeur « sale » à 2 bar est utilisée pour vaporiser et chauffer l'ammoniaque, pour chauffer l'acide nitrique et pour produire de la vapeur « propre » à 1,5 bar. Le reste de la vapeur « sale » est condensé et partiellement réutilisée, le reste est émis dans l'eau de surface. La vapeur d'eau issue de la section de concentration est condensée, nettoyée par épuration avec une solution d'AN acide circulante et émise dans l'eau de surface.

Kemira

Rozenburg :

La vapeur « sale » est condensée et collectée avec le condensât issu de la section d'évaporation. La moitié de cette eau est réutilisée comme eau d'absorption dans l'usine d'acide nitrique, alors 3 % est réutilisée comme eau de dilution dans l'usine de UNA. Le reste est émis dans l'eau de surface.

Yara Sluiskil :

La vapeur « sale » est condensée et collectée par un système d'assainissement dans un bassin. Toute l'eau issue du bassin est réutilisée comme eau d'épurateur, comme eau de processus dans l'usine d'urée ou l'usine d'acide nitrique et/ou déminéralisée avant sa réutilisation.

AB ACHEMA

La société utilise l'échange d'ion pour traiter les condensats de processus. Le régénérât, contenant jusqu'à 180 g/litre d'AN et jusqu'à 70 g/l de  $\text{HNO}_3$ , est réutilisé dans l'usine de  $\text{HNO}_3$ .

## **9.4.5 Granulation autothermique**

### **Description**

Le gaz d'échappement issu des refroidisseurs à bain fluidisé peut être utilisé pour le séchage du produit dans le fût de séchage. Ceci est une caractéristique importante d'économie d'énergie et permet à l'usine de fonctionner de manière autothermique pour presque toutes les qualités de CAN.

voir aussi la section 7.4.6.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- ←• économies d'énergie importantes
- ←• flux volumétriques de gaz d'échappement réduit d'environ 50%

### **Effets cross média**

Aucun supposé possible.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Généralement applicable à la production de CAN.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie, mais des avantages de coûts peuvent être supposés.

### **Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

## Références à des ouvrages et usines exemples

[147, Uhde, 2006, 148, EFMA, 2000]

### 9.4.6 Traitement du gaz d'échappement

#### Description

Le Tableau 9.10 donne un aperçu du traitement des gaz d'échappement dans les usines en exemple.

Source	Traitement	Référence
tour de mise en billes	épurateur humide, colonne à garnissage pour les flux recyclés, filtres à bougies irrigués pour le flux volumétrique relâché	a
gaz d'échappement non condensable issus de la neutralisation/évaporation	purification de la vapeur, condensation, épurateur central	a
Évaporation	épurateur à forte efficacité	b
Granulation, séchage	Cyclones, épurateur central	a
Granulation	Séparateur à tissu	c
Séchage	Séparateur à tissu	b
Fûts de refroidissement	Cyclones	a
meulage du matériau de remplissage	Séparateurs à tissu, cyclones	b, c, d, f
tour de mise en billes + effluent évaporé	filtres à bougies irrigués	e
refroidisseur à bain fluide	Cyclones	e
	Épurateurs	f
a) AMI, Linz b) DSM, Geleen c) DSM, IJmuiden d) Kemira, Rozenburg e) Terra, Severnside f) Yara, Sluiskil		

**Tableau 9.10 : Aperçu du traitement des gaz d'échappement dans les usines en exemple [9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**

#### Avantages environnementaux réalisés

- niveaux d'émissions réduits dans l'air.

Avec les séparateurs à tissu, des niveaux de poussière  $<10 \text{ mg/Nm}^3$  sont réalisables

### **Effets cross média**

Aucun a priori, si les liquides de l'épurateur sont recyclés.

### **Données opérationnelles**

Aucune information spécifique fournie.

### **Applicabilité**

Les filtres à bougies irrigués ne sont pas applicables pour les produits finis contenant un matériau insoluble. Recycler les solutions d'épuration, issues en particulier de la production de CAN peut influencer sur la qualité du produit.

Espace disponible ou limitations structurelles de fondation peuvent freiner l'installation d'un équipement d'épuration de capacité suffisante en haut de la tour de mise en billes. Un épurateur au niveau du sol est généralement beaucoup trop cher.

### **Données économiques**

Coût supplémentaire pour les systèmes de recyclage/abattement.

### **Force motrice pour l'exécution**

Émissions réduites dans l'air.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

AMI, Linz DSM, Geleen DSM, IJmuiden

## **9.5 MTD pour le AN/CAN**

MTD consiste à appliquer les MTD communes présentées en Section 1.5.

MTD pour le stockage consiste à appliquer les MTD présentées dans [5, European Commission, 2005].

MTD consiste à optimiser l'étape de neutralisation/évaporation par une combinaison des techniques suivantes :

- utilisation de la chaleur de réaction pour préchauffer le  $\text{HNO}_3$  et/ou vaporiser le  $\text{NH}_3$  (voir Section

#### 9.4.1)

- faire fonctionner la neutralisation à une pression élevée et exportation de la vapeur (voir Section 9.4.1)
- utiliser la vapeur générée pour l'évaporation de l'eau issue de l'ANS (voir Section 9.4.3)
- recycler la chaleur résiduelle pour le refroidissement de l'eau de processus (voir Section 9.4.2)
- utilisation de la vapeur générée pour le traitement des condensats de processus
- utilisation de la chaleur de réaction pour une plus grande évaporation de l'eau

MTD consiste à contrôler efficacement et de manière fiable le pH, le flux et la température.

MTD consiste à améliorer les performances environnementales de la section de finition par une ou une combinaison des techniques suivantes :

- appliquer le refroidissement à plateaux du produit (voir Section 7.4.5)
- recycler l'air chaud (voir Section 7.4.6 et 9.4.5)
- sélectionner la taille appropriée des tris préliminaires et laminoirs, par exemple laminoirs à roues ou à chaîne (voir Section 7.4.7)
- appliquer des trémies de purge pour le contrôle de recyclage de granulation (voir Section 7.4.7)
- appliquer la mesure et le contrôle de la distribution de la taille du produit (voir Section 7.4.7)

MTD consiste à réduire les émissions de poussière du meulage des dolomites à des niveaux  $<10 \text{ mg/Nm}^3$  en appliquant, par exemple des séparateurs à tissu.

À cause d'une base de données insuffisante, aucune conclusion ne devrait être tirée pour les émissions dans l'air depuis la neutralisation, l'évaporation, la granulation, la mise en billes, le séchage, le refroidissement et le conditionnement.

MTD consiste à recycler l'eau de processus sur site ou hors site et de traiter les eaux usées restantes dans une usine de traitement biologique ou en utilisant tout autre technique réalisant une efficacité de retrait équivalente.

## 10 SUPERPHOSPHATES

### 10,1. Information Générale

Les superphosphates, c-à-d simple superphosphate (SSP) et triple superphosphate (TSP), compte pour un quart de la production mondiale d'engrais phosphaté. Les superphosphates sont définis par le pourcentage de phosphore sous la forme de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et sont utilisés comme des engrais non ramifiés (produits pouvant aller sur le marché), mais sont aussi une charge d'alimentation pour les engrais multi nutriments. Le Tableau 10.1 fournit un aperçu général des superphosphates. Les SSP et TSP sont essentiellement utilisés pour la production, en aval, d'engrais PK et NPK.

	Teneur en %		consommation mondiale en 1999/2000	Matières premières
	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaSO}_4$	Mtonnes de $\text{P}_2\text{O}_5$	roche phosphatée et ...



<b>SSP normal</b>	16 x – 24	50 – 38	6.1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>SSP concentré</b>	25 – 37	37 – 15		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>TSP</b>	38 x – 48	15 – 5	2.2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
x conformément à la Directive EC 2003/2003, le SSP doit contenir au moins 16 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> soluble dans le citrate d'ammonium neutre, dont au moins 93 % est soluble dans l'eau. Le TSP doit contenir au moins 38% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> soluble dans le citrate d'ammonium neutre, dont au moins 85% est soluble dans l'eau				

**Tableau 10.1 : Aperçu des superphosphates [154, TWG sur LVIC-AAF, 2006]**

		<b>Capacité en 2006 ktonnes de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
Autriche	Donauchemie (Roullier Group)	16
Belgique	Ste Chimique Prayon Ruppel x	60
	Rosier SA	27
France	Roullier Group x	101
Allemagne	Amfert	54
Hongrie	Tiszamenti Vegyimuek	211
Italie	Roullier Group	41
	Puccioni	15
Les Pays Bas	Amfert x	110
	Zuid Chemie x	40
Pologne	Zaklady Chemiczne Siarkopol	110
	Zaklady Chemiczne Lubon	100
	Fabrija Nawozow Fosforowych Ubozcz	50
	Szczecinskie Zaklady Nawozow Fosforowych	80
Portugal	Adubos	56
Roumanie	SA Continatul de Ingrasaminte	15
Espagne	Asturiana de Fertilizantes	90
	Roullier Group	23
	Mirat	9
x aussi producteurs de TSP		

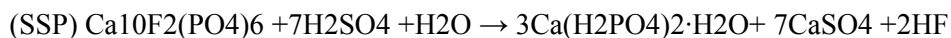
**Tableau 10.2 : Aperçu des usines européennes de superphosphate en juillet 2006 [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**

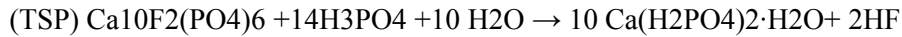
## 10.2 Processus et techniques appliquées

### 10.2.1 Aperçu

Pour avoir un aperçu, voir la Figure 10,1.

Les SSP et TSP sont fabriqués comme suit : la roche phosphatée est broyée très finement et mélangée avec de l'acide (SSP : 65 – 75 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; TSP: a H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec une teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 50 – 55 %), donnant les réactions d'ensemble suivantes :





dans le processus de SSP, le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est formé uniquement comme un intermédiaire. Les réactions sont rapides (plus de 96% de production) mais peuvent continuer sur plusieurs jours tant que l'acide restant libre continue de réagir avec le surplus de roche phosphatée. Le processus de SSP retient le sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) dans le produit contrairement à la réaction similaire produisant de l'acide phosphorique.

La roche phosphatée broyée et l'acide sont mélangés dans une cuve de réaction. La réaction commence dans le réacteur, et est exothermique, atteignant des températures de 90 – 100 °C. La boue est alimentée sur la courroie de transport lente (appelée « den ») ou vers la cuve de rétention et conservé pendant une période de 10 à 40 minutes. Le superphosphate est écrasé et ensuite alimenté dans une ligne de granulation (granulation directe) ou vers le stockage (pile) pour « en phase de solidification » pendant une à six semaines. Le superphosphate peut être alimenté dans la ligne de granulation (granulation indirecte) ou vendu sans davantage de traitement depuis l'installation de stockage.

Comme les SSP ou TSP, de la roche phosphatée partiellement acidulée (PAPR) peut aussi être produite. La PAPR est un mélange des superphosphates et de roche phosphatée. Ce produit peut être fabriqué dans une usine de SSP ou TSP en utilisant une faible proportion de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  avec de la roche phosphatée.

Depuis la pile de stockage, le superphosphate durci est broyé et mis en granules. De la vapeur, de l'eau ou de l'acide peut être ajouté pour faciliter la granulation. La granulation directe a certains avantages comparé à la granulation après stockage (pile) pour durcissement ; les coûts de production sont généralement plus faibles et les granules sont plus denses et plus forts [52, infoMil, 2001]. Certains inconvénients de granulation directe sont le besoin d'utiliser de la roche phosphatée réactive et les possibles de plus grandes pertes de  $\text{P}_2\text{O}_5$  soluble dû aux réactions incomplètes.

La roche phosphatée peut contenir de petites quantités de composés organiques. Lors de la réaction avec l'acide, ces composés organiques sont relâchés. Des composés tels que le mercaptane peut causer des nuisances olfactives. Pour le choix de la roche phosphatée, voir la section 5.4.9.

## 10.2.2 Matériaux bruts

Un facteur important dans la production de SSP et TSP est la quantité de composés d'aluminium (sous la forme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de fer (sous la forme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et de magnésium dans la roche phosphatée ; la présence de ces éléments réduit la solubilité du phosphate dans l'eau. Deux sources de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilisées dans la production de superphosphate sont de l'acide vierge et de l'acide usagé de qualité suffisante. L'acide vierge est produit à partir de  $\text{SO}_2$  dérivé du brûlage de soufre élémentaire ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  de soufre), de la pyrite (acide de pyrite) ou comme acide sous produit à partir de fondeur de métaux non ferreux traitant des minerais de sulfure (acide mortel). L'acide usage est recyclé depuis diverses industries (par ex. les fondeurs de métaux non ferreux) qui utilisent de grandes quantités de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pour plus d'information sur la roche phosphatée et l'acide sulfurique, voir les Sections 5.2.2.1.1 et 5.2.2.1.2.

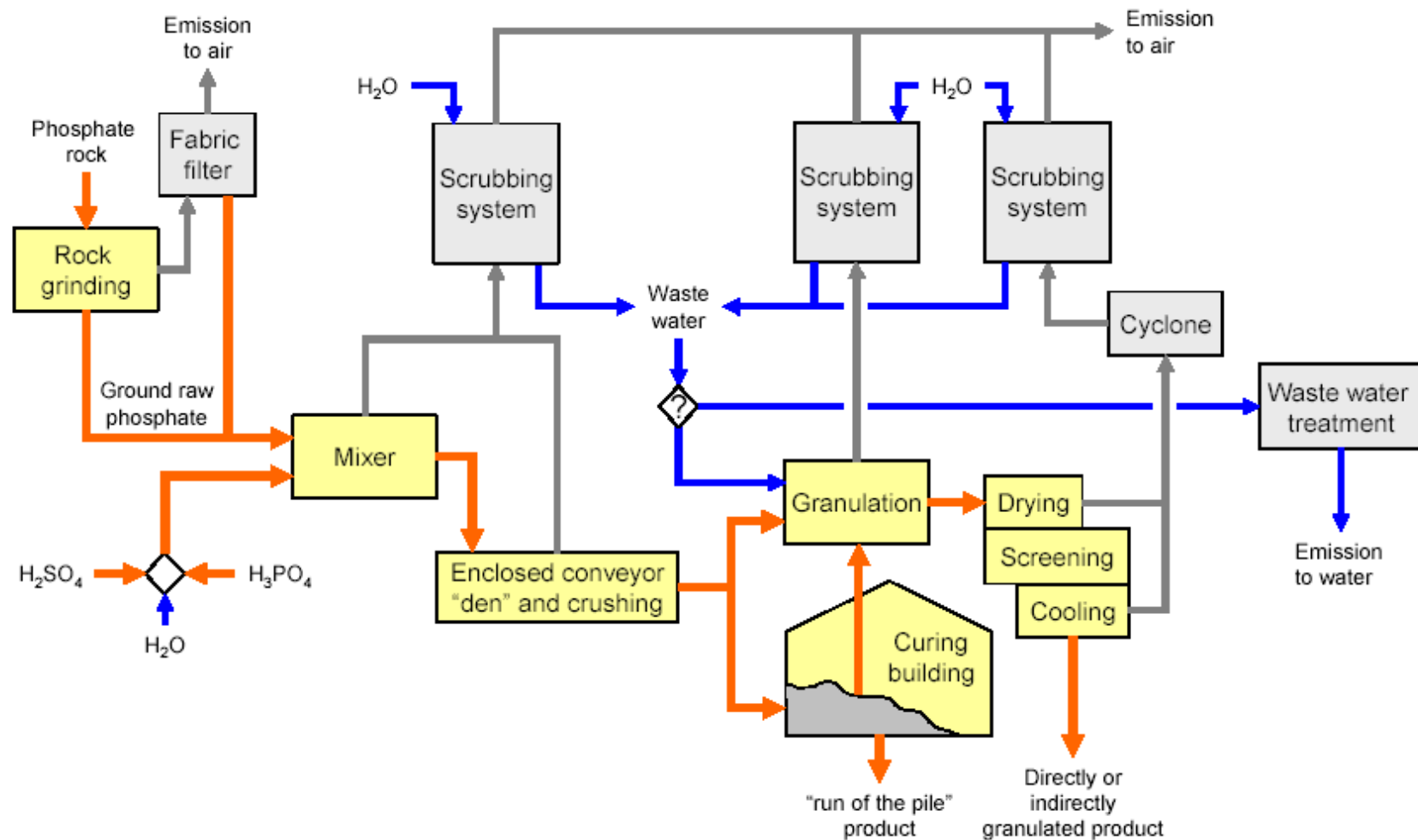


Figure 10,1 : Aperçu de la production de superphosphates y compris un exemple de système d'abattement de gaz d'échappement. Cette figure est basée sur [9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 53, German UBA, 2002]

### 10,3 Émissions actuelles et niveaux de consommation

Le Tableau 10.3 donne un aperçu des niveaux de consommation pour la production de superphosphate. Pour comparer la granulation du TSP directe et indirecte, voir le Tableau 10.4. Le Tableau 10.5 donne un aperçu des émissions dans l'air, le Tableau 10.6 présente un exemple de niveaux d'émissions d'eau.

		par tonne de produit		
Énergie	meulage		Dépend du type de roche phosphatée environ 15 – 18 kWh par tonne de roche phosphatée	[9, Austrian UBA, 2002]
	Épuration		Épuration à trois étapes : 20 kWh/tonne de produit dû à la forte chute de pression dans les épurateurs équipés	
Eau		1,2 m <sup>3</sup>	Ceci comprend 0,8 m <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> O/tonne de produit pour l'épuration.	
Énergie	exécution de la pile (produit en poudre, SSP à P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> à 18 %)	19 kWh		[53, German UBA, 2002]
Eau		0,1 m <sup>3</sup>	La plupart des liquides d'épurateur sont recyclés à nouveau dans le processus	
vapeur/carburant			Pas de consommation de vapeur ni de carburant	
Énergie	Granulat (SSP à P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> à 18 %)	34 kWh		
Eau		2,0 m <sup>3</sup>		
vapeur		55 kg		
Carburant		0,75 GJ	Pour le chauffage de l'air	
Énergie	transformé directement en SSP en granules	1,4 GJ	Ceci comprend 0,4 GJ pour la production de poudre et 1,0 GJ pour la granulation.	[52, infoMil, 2001]
Énergie	SSP en poudre	19 kWh		
Énergie	TSP directement en granules	2,0 GJ	Ceci comprend 0,3 GJ pour la production de poudre, 1,0 pour la granulation, 0,7 pour l'évaporation.	

**Tableau 10.3 : Niveaux de consommation pour la production de superphosphates**

<b>entrée</b>	<b>Granulation indirecte</b>	<b>Granulation directe</b>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Basée sur du P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> à 52%	>50%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	<b>Par tonne de TSP en granules</b>	
Rapport de recyclage		1.0 – 1.25
TSP solidifié	1,02 tonnes	-
vapeur	75kg	50 – 60 kg
eau de refroidissement	250 kg	250 kg
Consommation d'eau		60 – 65 kg
Carburant	0,67 GJ	
Électricité	29 kWh	36 kWh
Travail opérationnel	0,3 heures de travail	0,25 heures de travail

**Tableau 10.4 : Comparaison de certains besoins pour la granulation directe et indirecte du TSP. Le tableau est basé sur [52, infoMil, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**

		mg/Nm 3	kg/heure		
Poussière	AMFERT, meulage de roche, différents laminoirs	<7 – 8	<0.05	Cyclones, séparateurs à tissu	[52, infoMil, 2001]
		<9.3	<0.05	Cyclones, séparateurs à tissu	
	AMFERT, dépoussiérage du sol de l’atelier du laminoir	<10	<0.05	Séparateur à tissu	
	AMFERT, tambour d'agglomération, fût de séchage	16.8		Cyclones, épurateur	
	Zuid-Chemie, meulage de roche, différents laminoirs, flux volumétriques de 1x 3600 et 2 x 4900 Nm3/heure	2.5 – 3.8	0.04	Cyclones/filtres céramiques	
		2.5 – 3.8	0.04	Cyclones/filtres céramiques	
		2.5 – 3.8	0.05	Cyclones/filtres céramiques	
Poussière	Donauchemie, meulage de roche	4.2		Séparateur à tissu	[9, Austrian UBA, 2002]
Poussière	Donauchemie (de den, broyeur, et courroie de transporteur en intérieur)	46		Séquence de trois épurateurs, 25 000 Nm3/heure, efficacité de retrait >99 % pour le HF	
fluorure sous forme HF	4.9				
Fluorures sous forme de HF	AMFERT, origines variées	0.2 x –5		Épurateur, cyclones et épurateur	[52, infoMil, 2001]
	Zuid-Chemie	<5		épurateur	
Fluorures sous forme de HF	Amsterdam Fertilizers, les gaz d’échappement issus de l’acidulation, granulation et séchage	0.5 –4		épurateurs, cyclone	[53, German UBA, 2002]
Chlorures xx _	19.1				
Poussière	30 – 50				
x les dernières informations indiquent que ce niveau concerne la production de produits NPK					
xx dans le cas de production de NPK en aval					

**Tableau 10.5 : Émissions dans l'air issues de la production de superphosphates**

depuis l'épuration	Volume	5–10m <sup>3</sup> /heure	Donauchemie, [9, Austrian UBA, 2002]
	Température	29 °C	
	pH	6–7.5	
	substances filtrables	0.36 kg/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	P total	0,59 kg/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	NH <sub>4</sub> – N	1,7 kg/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Fluorure sous forme F	1,17 kg/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Cd	<0.01 g/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Hg	<0.01 g/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Zn	n.d.	
	COD	0,6 kg/tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	

**Tableau 10.6 : Exemple d'émissions dans l'eau issues de la production de superphosphates avec production en aval de NP/NPK.**  
**Sur le site de Donauchemie, aucune eau usée n'est générée dans la production de NPK. Toute la liqueur d'épuration est recyclée à nouveau dans le processus. Généralement, les eaux de rinçage et de nettoyage sont collectées et utilisées comme liquide d'épuration dans la campagne de production suivante si la production est effectuée alternativement en conditions acides (PK) et alcalines (NPK). L'eau usée est rejetée seulement si le même type d'engrais est produit dans les deux campagnes suivantes [9, Austrian UBA, 2002].**

## 10.4 Techniques à prendre en compte dans la détermination des MTD

- ←• pour le refroidissement du produit, voir la Section 7.4.5
- ←• pour le recyclage de l'air chaud, voir les Sections 7.4.6
- ←• concernant le recyclage de granulation, voir la Section 7.4.7.

### 10.4.1 Éviter les émissions diffuses depuis la solidification

#### Description

Dans la granulation directe, le produit n'est pas stocké pour solidification, par conséquent il se produit moins d'émissions diffuses. Cependant, la granulation directe nécessite de la roche phosphatée réactive et pourrait causer des pertes de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> disponible pour l'usine à cause de la réaction incomplète.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- la granulation directe est une mesure pour réduire le potentiel d'émissions diffuses depuis la solidification.

### **Effets cross média**

La granulation directe pourrait causer des pertes en  $P_2O_5$  disponible pour l'usine.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

La granulation directe nécessite de la roche phosphatée réactive pour réduire la quantité de  $P_2O_5$  disponible qui ne soit pas à l'usine. Dans le cas de granulation indirecte, la section de solidification peut être conçue comme un système en intérieur et la ventilation provenant de la solidification peut être connectée à un système d'épurateur ou à la section de granulation.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Économies de coûts

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[52, infoMil, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006], Donauchemie

## **10.4.2 Recyclage et abattement de poussière du meulage de roche**



**Description**

Pour avoir une description, voir la section 5.4.8.

**Avantages environnementaux réalisés**

- •recyclage des matières premières
- •émissions de poussière bien inférieures à 10 mg/m<sup>3</sup> [17, 2nd TWG meeting, 2004].

**Effets cross média**

Aucun supposé possible.

**Données opérationnelles**

voir Tableau 10,5

**Applicabilité**

Généralement applicable. La prévention de la poussière par l'humidification n'est pas applicable si le produit est soluble dans l'eau.

**Données économiques**

Le coût pour l'application de filtre céramique [52, infoMil, 2001] :

- • par 1 000 m<sup>3</sup>/heure : EUR 30 000 - 55 000 (à peu près linéaire avec le flux volumétrique, puisque le matériau du filtre détermine essentiellement l'investissement)
- •coûts opérationnels spath 1 000 m<sup>3</sup>/heure : >EUR 650 par an.

Voir aussi [11, European Commission, 2003].

**Force motrice pour l'exécution**

Avantages en coût.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[11, European Commission, 2003, 17, 2nd TWG meeting, 2004, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

## **10.4.3 Recyclage et abattement du fluorure**

### **Description**

Pour avoir une description, voir la section 5.4.7.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- aux Pays-Bas, des niveaux d'émission de  $0,2^x - 5 \text{ mg/Nm}^3$  étaient réalisés [52, infoMil, 2001]
- dans un exemple allemand, des niveaux d'émission de  $0.5 - 4 \text{ mg/Nm}^3$  étaient réalisés [53, German UBA, 2002].

(<sup>x</sup> les dernières informations indiquent que ce niveau concerne la production de NPK).

### **Effets cross média**

Eau, énergie et consommation de produits chimiques pour l'épuration.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

L'abattement de fluorures est généralement applicable. Cependant, le recyclage de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  assez pure pour la valorisation n'est pas considéré viable.

### **Données économiques**

Pour des estimations de coûts, voir le Tableau 6.10.

### **Force motrice pour l'exécution**

Niveaux d'émission de fluorure réduits.

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

## **10.4.4 Recyclage et épuration des liquides de nouveau dans le processus**

### **Description**

L'épuration des gaz d'échappement issus de la fabrication des superphosphates génère de l'eau usée. Là où, en plus de la fabrication de SSP ou TSP, de la roche phosphatée acidulée (PAPR) est aussi produite, l'équilibre de l'eau permet la réduction des volumes d'eau usée de manière radicale par le recyclage des liquides d'épuration à nouveau dans le processus.

### **Avantages environnementaux réalisés**

- volumes réduits d'eau usée

### **Effets cross média**

Improbable.

### **Données opérationnelles**

Aucune information fournie.

### **Applicabilité**

applicable à la production de PAPR en plus de la fabrication de SSP/TSP.

### **Données économiques**

Aucune information spécifique fournie.

### **Force motrice pour l'exécution**

Volume réduit d'eau usée

### **Références à des ouvrages et usines exemples**

[53, German UBA, 2002]

## **10.5 MTD pour les superphosphates**

MTD consiste à appliquer les MTD communes présentées en Section 1.5.

MTD pour le stockage consiste à appliquer les MTD présentées dans [5, European Commission, 2005].

MTD pour le traitement des eaux usées consiste à appliquer les MTD présentées dans [11, European Commission, 2003].

MTD consiste à réduire les émissions de poussières issues du meulage de la roche en appliquant, par ex. des séparateurs à tissu ou des filtres céramiques et de réaliser des niveaux d'émission de poussière de 2,5 – 10 mg/Nm<sup>3</sup> (voir la Section 10.4.2).

MTD consiste à empêcher la dispersion de poussière de roche phosphatée en utilisant des courroies de convoyeurs couvertes, un stockage en intérieur, et des nettoyages/balayages fréquents des sols de l'usine et du quai (voir la Section 5.4.8). MTD consiste à améliorer les performances environnementales de la section de finition par une ou une combinaison des techniques suivantes :

- appliquer le refroidissement à plateaux du produit (voir Section 7.4.5)
- recycler l'air chaud (voir Section 7.4.6)
- sélectionner de la taille appropriée des tris préliminaires et laminoirs, par exemple laminoirs à roues ou à chaîne
- application de silos tampon pour le contrôle du recyclage de la granulation

- application de mesure de distribution de la taille des produits pour le contrôle du recyclage de la granulation.

MTD consiste à réduire les émissions de fluorure par l'application d'épurateurs avec des liquides d'épuration appropriés et à réaliser des niveaux d'émission de fluorure de 0,5 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> exprimé en HF (voir Section 10.4.3).

MTD consiste à réduire les volumes d'eaux usées en recyclant les liquides d'épuration, où, en plus de la fabrication du SSP ou TSP, de la roche phosphatée acidulée (PAPR) est aussi produite.

MTD pour la production de SSP/TSP et la production à multi utilisation consiste à réduire les émissions dans l'air depuis la neutralisation, la granulation, le séchage, le revêtement, le refroidissement par l'application des techniques suivantes et à réaliser des niveaux d'émissions ou des efficacités de retrait fournis dans le Tableau 10.7.

- ←• cyclones et/ou séparateurs à tissu (voir Sections 7.4.6 et 7.4.10)
- ←• épuration humide, par exemple épuration combinée (voir Section 7.4.10).

	Paramètre	Niveau	Efficacité de retrait en %
		mg/Nm <sup>3</sup>	
Neutralisation, granulation, séchage, revêtement, refroidissement	NH <sub>3</sub>	5–30 <sub>x</sub>	
	Fluorures sous forme de HF	1 – 5 <sub>xx</sub>	
	Poussière	10 – 25	> 80
	HCl	4 – 23	
<p><sub>x</sub> Les valeurs les plus faibles de la gamme sont atteintes avec de l'acide nitrique comme le moyen d'épuration, les valeurs supérieures de la gamme sont atteintes avec d'autres acides comme le moyen d'épuration. Selon la qualité réelle du NPK produit (par ex. DAP), même en appliquant l'épuration multi étape, des niveaux d'émission plus élevés pourraient être escomptés.</p> <p><sub>xx</sub> dans le cas de la production DAP avec épuration multi étape avec du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, des niveaux allant jusqu'à 10 mg/Nm<sup>3</sup> peuvent être escomptés.</p>			

**Tableau 10.7 : Niveaux d'émission dans l'air associés à l'application des MTD**

## 11. REMARQUES DE CONCLUSION

## 11.1 Qualité de l'échange d'information

### Timing du travail

L'échange d'informations sur les Meilleures Techniques Disponibles pour la Fabrication de Produits Chimiques Inorganiques en Grand Volume – Ammoniaque, Acides et Engrais était réalisé de 2001 à 2006. Le Tableau 11.1 présente l'immense étendue du travail.

Réunion de démarrage		29 – 31 octobre 2001
Premier brouillon		mars 2003
second brouillon		août 2004
Première réunion technique de groupe de travail		6 – 10 septembre 2004
réunion de suivi de la réunion finale		07 octobre 2004
Réunions pour finaliser le travail	sur l'ammoniaque, HF	18 – 19 janvier 2006
	sur les H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , SSP/TSP, NPK, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	02 – 05 mai 2006
	sur les AN/CAN, urée, HNO <sub>3</sub>	12 – 14 juin 2006

**Tableau 11.1 : timing du travail sur le BREF LVIC-AAF**

### Sources d'informations et développement de ce document

Certains rapports ont été élaborés exprès pour fournir l'information ciblée pour le développement de ce document. Les brochures de l'EFMA « Meilleurs Techniques Disponibles sur la Prévention et le Contrôle de la Pollution dans l'Industrie de l'Engrais Européenne » et les rapports soumis par l'Autriche, l'Allemagne, les Pays-Bas, l'ESA et Eurofluor peuvent être considérés comme des pièces de construction de ce document.

Ce document a été développé en se basant sur 600 commentaires pour le premier brouillon et environ 1 100 commentaires pour le second.

## Niveau de censure

Le processus d'échange d'information n'a pas produit un deuxième brouille suffisamment développé pour permettre la finalisation du travail basé sur les commentaires des groupes de travail et la réunion finale du groupe de travail basée sur un niveau de qualité suffisant. Pour cette raison, une série de réunions supplémentaires a été nécessaire afin d'établir avec succès une version finale. Enfin, un grand niveau de consensus fut atteint. Deux vues divergentes ont été enregistrées (voir Section 3.5 et 6.5).

## 11.2 Recommandations pour un travail futur

### Collecte de données

Beaucoup d'informations ont été fournies pour développer ce document. Cependant, pour la détermination des MTD, il aurait été souhaitable de pouvoir se fier sur plus de données d'usines individuelles, soumettant des techniques particulières plus spécifiques dans le contexte avec les niveaux de performance réalisés (charges, concentrations, flux volumétriques, rapports de surveillance complets auraient même été mieux). Dans les cas suivants, la majorité de l'information a été fournie sous forme de données agrégée.

- ←• pour la production d'ammoniaque
- ←• pour la production d'acide phosphorique
- ←• pour la production de HF
- ←• pour la production d'urée

De même, la détermination des MTD a été retardée dans les cas où le nombre d'usines exemple était faible par rapport à la diversité de la production à évaluer. Ceci s'applique surtout pour la fabrication de NPK et d'AN/CAN. Le Tableau 11.2 donne quelques recommandations pour la collecte de données future.

Production de	Problème	Remarque
Ammoniaque	Consommation d'énergie	Plus d'usines exemple avec les chiffres nets de consommation d'énergie concernant les techniques appliquées. Exemple pour les remaniements et améliorations réalisées.
	oxydation partielle	Pas assez d'information disponible pour travailler et conclure sur l'oxydation partielle.
HF	émissions de poussière	élargir la base de données.
	Consommation d'énergie	Évaluation en profondeur de la consommation d'énergie

Urée	Poussière et émissions de $\text{NH}_3$	Plus d'usines exemple avec les chiffres de consommation et d'émission concernant les techniques appliquées. Exemple pour les remaniements et améliorations réalisées.
	consommation d'énergie (voir par ex. le Tableau 8.19)	
AN/CAN	Émissions dans l'air:	À cause d'une base de données insuffisante, aucune conclusion ne devrait être tirée pour les émissions dans l'air depuis la neutralisation, l'évaporation, la granulation, la mise en billes, le séchage, le refroidissement et le conditionnement.
$\text{HNO}_3$	Émissions de $\text{N}_2\text{O}$	collecte d'informations et données d'émission des usines exemple qui ont mis/vont mettre en place des techniques de dé- $\text{N}_2\text{O}$
En général	Émissions dans l'eau	Collecter plus de données sur les eaux usées évacuées (volumes et concentrations) et les efficacités de retrait du traitement de l'eau usée.
	bilan massique	Plus d'exemples pour les bilans massiques (voir conclusions des MTD en Section 1.5.1) fourniraient une meilleure compréhension.

**Tableau 11.2 : quelques recommandations pour la future collecte de données**

### **Production de $\text{HNO}_3$ :catalyseurs et techniques de dé- $\text{N}_2\text{O}$**

Deux approches ont été réalisées dans les usines *existantes* pour réduire les émissions de  $\text{N}_2\text{O}$  de la production d'acide nitrique.

- 1.décomposition catalytique du  $\text{N}_2\text{O}$  dans la chambre du réacteur (voir Section 3.4.6) et
- 2.abattement catalytique combiné du  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_x$  appliqué aux gaz de fin (voir Section 3.4.7).

Un traitement catalytique combiné modifié appliqué aux gaz de fin est présenté en Section 3.6.1 comme une technique émergente. Cependant, aucune *nouvelle* usine n'a encore été équipée de ces technologies catalytiques de Dé- $\text{N}_2\text{O}$ . Les futurs travaux pourraient présenter et retracer l'expérience gagnée de la mise en œuvre de ces techniques dans les projets actuels, projets déclenchés par les conclusions de la Section 3.5, projets CDM ou JI.



### **Catalyseur de RCS amélioré**

La technique présentée dans la Section 3.4.7 offre aussi la réduction catalytique sélective de NO<sub>x</sub> à des niveaux très faible de NO<sub>x</sub> et avec pratiquement zéro glissement de NH<sub>3</sub>. Les travaux futurs pourraient évaluer jusqu'où cette performance peut être transférée à d'autres système de RCS. Ceci représenterait une réalisation majeure.

### **Abatement/recyclage du NO<sub>x</sub> si la RNCS ou RCS ne sont pas appliquées**

Par exemple, la Section 1.4.7 présente une technique pour recycler le NO<sub>x</sub> des gaz d'échappement basée sur l'épuration. Les travaux futurs pourraient évaluer la viabilité technique et économique du recyclage du NO<sub>x</sub> des gaz d'échappement, par ex. issus de fortes sources de NO<sub>x</sub>, telles que la digestion de la roche phosphatée avec du HNO<sub>3</sub> (voir, par ex. la Section 7.4.9 et la MTD concernée en Section 7.5).

### **Programmes RTD lancé par la CE**

La CE lance et soutient par ses programmes RTD une série de projets traitant des technologies propres, des technologies émergentes pour le traitement de l'effluent et des technologies du recyclage ainsi que des stratégies de gestion. Ces projets pourraient fournir une contribution utile pour les futures révisions du BREF. Les lecteurs sont par conséquent invités à informer le BEPRIP de tout résultat de recherche lié à l'étendue de ce document (voir aussi la préface de ce document).



---

## 12 REFERENCES

- 1 EFMA (2000). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 2 IFA (2005). "Production and international trade statistics", <http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/>.
- 3 European Commission (1997). "Pilot Document for Ammonia Production".
- 4 European Commission (2000). "Preliminary Document Inorganic Sector".
- 5 European Commission (2005). "BREF on Emissions from Storage".
- 6 German UBA (2000). "Large Volume Gaseous and Liquid Inorganic Chemicals".
- 7 UK EA (1999). "IPC Guidance note on Inorganic Chemicals", S2 4.04.
- 8 European Commission (2002). "BREF on Mineral Oil and Gas Refineries".
- 9 Austrian UBA (2002). "State-of-the-Art Production of Fertilisers", M-105.
- 10 European Commission (2005). "BREF on Large Combustion Plants".
- 11 European Commission (2003). "BREF on Common waste water and waste gas treatment in the chemical sector".
- 12 Uhde (2004). "Ammonia".
- 13 Barton and Hunns (2000). "Benefits of an Energy Audit of a Large Integrated Fertilizer Complex".
- 14 Austrian Energy Agency (1998). "A technological breakthrough in radiant efficiency - major fuel saving on a steam reforming furnace", IN 0031/94/NL.
- 15 Ullmanns (2001). "Ullmanns Encyclopedia of industrial Chemistry".
- 17 2nd TWG meeting (2004). "Discussions and conclusions of the 2nd TWG plenary meeting", personal communication.
- 18 J. Pach (2004). "Ammonia plant efficiency - existing plants", personal communication.
- 19 IPCOS (2004). "First Yara implementation of advanced process control on-line on Ammonia plant in Sluiskil (NOV 2004)", [www.ipcos.be](http://www.ipcos.be).
- 20 Eurofluor (2005). "Eurofluor HF - A snapshot of the fluorine industry", [www.eurofluor.org](http://www.eurofluor.org).
- 21 German UBA (2000). "Production plants of liquid and gaseous large volume inorganic chemicals in Germany (UBA 1/2000)".
- 22 CEFIC (2000). "Best available techniques for producing hydrogen fluoride".
- 24 Dreveton (2000). "Fluosilicic acid - an alternative source of HF", *Industrial Minerals*, pp. 5.
- 25 Davy (2005). "Hydrofluoric acid from fluosilicic acid".
- 26 Dipankar Das (1998). "Primary reformer revamping in ammonia plants - a design approach", *Chemical Industry Digest*, pp. 85 - 94.

## References

---

- 27 UNEP (1998). "The Fertilizer Industry's Manufacturing Processes and Environmental Issues", 26 part 1.
- 28 Comments on D2 (2004). "TWG's comments on the second draft BREF", personal communication.
- 29 RIZA (2000). "Dutch notes on BAT for the phosphoric acid industry".
- 31 EFMA (2000). "Production of Phosphoric Acid".
- 32 European Commission (2001). "Analysis and Conclusions from Member States' Assessment of the Risk to Health and the Environment from Cadmium in Fertilisers", ETD/00/503201.
- 33 VITO (2005). "Information and data about Belgium LVIC-AAF production", personal communication.
- 48 EFMA (1995). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 49 ERM (2001). "Analysis and conclusions from member states' assessment of the risk to health and the environment from cadmium in fertilisers", ETD/00/503201.
- 50 German UBA (2002). "Decadmatation of phosphoric acid at Chemische Fabrik Budenheim (CFB)", personal communication.
- 52 infoMil (2001). "Dutch notes on BAT for the production of fertilisers".
- 53 German UBA (2002). "German notes on BAT for the production of superphosphates".
- 54 Snyder, W., Sinden, (2003). "Energy saving options in granulation plants" AIChE Clearwater Convention, 13.
- 55 Piché and Eng (2005). "Cooling Fertilizer Granules with the Bulkflow Heat Exchanger".
- 57 Austrian UBA (2001). "Stand der Technik in der Schwefelsäureerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie", M-137.
- 58 TAK-S (2003). "Proposal by the Technischer Arbeitskreis Schwefel (TAK-S) im VCI (Technical Working group for Sulphur, VCI)".
- 59 Outokumpu (2005). "Sulphuric acid plants".
- 60 Windhager (1993). "A modern metalurgical sulphuric acid plant for an urban environment" Internatinal Proceedings of Sulphur.
- 61 European Commission (2003). "BREF non ferrous metals industries".
- 62 EFMA (2000). "Production of Sulphuric Acid".
- 63 Laursen (2005). "Sulphuric Acid from Off-gas in Viscose Staple Fibre Production" Lenzing AG Viscose Conference.
- 64 Kristiansen and Jensen (2004). "The Topsoe Wet gas Sulphuric Acid (WSA) Process for Treatment of lean Sulphurous Gases" Sulphur 2004.
- 66 Haldor Topsoe (2000). "SNOX(TM) process".
- 67 Daum (2000). "Sulphuric Acid - Integrated heat Exchangers in Sulphuric Acid Plants for enhanced and sustainable SO<sub>2</sub> emission reduction".
- 68 Outokumpu (2006). "Communication concerning the report "Sulphuric Acid Plants"", personal communication.

- 71 Maxwell and Wallace (1993). "Terra International's Cost Effective Approach To Improved Plant Capacity and Efficiency" Ammonia Symposium, 8.
- 73 Riezebos (2000). "Pre-Reforming, a revamp option" Südchemie seminar.
- 74 Versteede and Crowley (1997). "Revamp of Hydro Agri Sluiskil's Ammonia Unit C".
- 75 MECS (2006). "Personal communication concerning sulphuric acid production", personal communication.
- 76 EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the nitrophosphate route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
- 77 EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the mixed acid route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
- 78 German UBA (2001). "German notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: NPK - Fertilizer".
- 79 Carillo (2002). "New Technologies to produce High Quality Fertilizers efficiently without environmental impact" IFA Technical conference, 18.
- 80 Jenssen (2004). "N<sub>2</sub>O Emissions Trading - Implications for the European Fertiliser Industry" Meeting of the International Fertiliser Society, 16.
- 82 Uhde/AMI (2004). "Uhde combined Nitrous Oxide / NO<sub>x</sub> Abatement Technology realised on a commercial scale by AMI", Fertilizer Focus, pp. 42 - 44.
- 83 Maurer and Groves (2005). "Combined Nitrous Oxide and NO<sub>x</sub> Abatement in Nitric Acid Plants" 2005 IFA Technical Committee Meeting.
- 84 Schwefer (2005). "Uhde EnviNO<sub>x</sub> process for the combined reduction of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> emissions from nitric acid plants", ThyssenKrupp Techforum, pp. 6.
- 85 Uhde (2004). "Developments in Nitric Acid Production Technology", Fertilizer Focus, pp. 3.
- 86 IPCC (2000). "Good Practice Guidance and uncertainty management in National Greenhouse Gas Inventories - N<sub>2</sub>O emission from adipic and nitric acid production".
- 87 infoMil (2001). "Reduction of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) in the nitric acid industry".
- 88 infoMil (1999). "Dutch notes on BAT for the production of nitric acid".
- 89 Kuiper (2001). "High temperature catalytic reduction of nitrous oxide emission from nitric acid production plants".
- 92 Maurer and Merkel (2003). "Uhde's Azeotropic nitric acid process - design features, start-up and operating experience" ACHEMA 2003, 18.
- 93 Uhde (2005). "Nitric acid".
- 94 Austrian UBA (2001). "State-of-the-art for the production of nitric acid with regard to IPPC directive", M-150.
- 95 Wiesenberger (2004). "Combined NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> abatement reactor - Uhde Process".
- 96 Maurer and Groves (2004). "N<sub>2</sub>O abatement in an EU nitric acid plant: a case study" International fertiliser society meeting, 26.
- 98 ADEME (2003). "Nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) and N<sub>2</sub>O emissions from nitric acid workshop".

## References

---

- 99 IRMA (2003). "IRMA and Grande Paroisse develop a new catalytic process for combined treatment of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) and nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) for nitric acid workshops".
- 100 AMI (2006). "Personal communication on production of nitric acid, NPK, Urea, CAN and AN", personal communication.
- 101 Uhde (2003). "Nitrate fertilisers".
- 102 EFMA (2000). "Production of Nitric Acid", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control.
- 103 Brink, V., Gent and Smit (2000). "Direct catalytic Decomposition and Hydrocarbon-assisted Catalytic Reduction of N<sub>2</sub>O in the Nitric Acid Industry", 358510/0710.
- 104 Schöffel, H., Nirisen, Waller (2001). "Control of N<sub>2</sub>O emissions from nitric acid plants" NOXCONF 2001.
- 105 Müller (2003). "Mit Edelmetallen gegen "Ozonkiller"", Technik und Mensch, pp. 1.
- 106 Yara (2006). "A real reduction", nitrogen + syngas, pp. 45-51.
- 107 Kongshaug (1998). "Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions in Fertiliser production" IFA Technical Symposium.
- 108 Groves, M., Schwefer, Sieffert (2006). "Abatement of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> emissions from nitric acid plants with the Uhde EnviNO<sub>x</sub> Process - Design, Operating Experience and Current Developments" Nitrogen2006, 121 - 133.
- 109 Lenoir (2006). "Yara De-N<sub>2</sub>O secondary abatement from nitric acid production - a proven technology" Nitrogen2006, 113 - 119.
- 110 F&C (2005). "Catalytic reduction of N<sub>2</sub>O inside the ammonia burner of the nitric acid plant at Fertilizers & Chemicals Ltd, Israel".
- 111 NCIC (2004). "Nanjing Chemical Industries Co Ltd (NCIC) nitrous oxide abatement project".
- 112 Gry (2001). "Program to reduce NO<sub>x</sub> emissions of HNO<sub>3</sub> plants with selective catalytic reduction" NOxConf2001.
- 113 Sasol (2006). "Sasol nitrous oxide abatement project".
- 116 Jantsch (2006). "Industrial application of Secondary N<sub>2</sub>O Abatement Technology in the Ostwald Process" Nitrogen2006, 2.
- 117 UNFCCC (2006). "National Inventories".
- 118 French Standardization (2003). "BP X30-331: Protocol for quantification for nitrous oxide emissions in the manufacture of nitric acid".
- 119 Hu-Chems (2006). "Catalytic N<sub>2</sub>O destruction project in the tail gas of three nitric acid plants at Hu-Chems Fine Chemical Corp."
- 121 German UBA (2001). "German Notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: Urea".
- 122 Toyo (2002). "Latest Urea Technology for Improving Performance and Product Quality".
- 123 Toyo (2003). "The improved ACES Urea Technology - Case studies in China and India" Nitrogen 2003.

- 124 Stamicarbon (2004). "Latest developments in revamping of conventional urea plants".
- 125 Stamicarbon (2003). "The environmental impact of a Stamicarbon 2002 mtpd urea plant".
- 126 Snamprogetti (1999). "The Urea Process".
- 127 Toyo (2006). "Process descriptions for ACES and ACES21 technology".
- 128 EFMA (2000). "Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 129 Stamicarbon (2006). "Emissions from Urea Plant Finishing Sections" 2006 IFA Technical Symposium.
- 130 Uhde (2004). "Urea".
- 131 Toyo (2002). "Mega-capacity urea plants".
- 132 Stamicarbon (2001). "Stamicarbon's mega urea plant: 4500 mtpd in a single train" IFA Technical Committee Meeting, 4.
- 133 Hydro Fertilizer Technology (2000). "Ammonia emissions abatement in a fluid bed urea granulation plant" IFA, 1-12.
- 140 Peudpièce (2006). "Integrated production of nitric acid and ammonium nitrate: Grande Paroisse experience" 2006 IFA Technical symposium, 13.
- 145 Nitrogen2003 (2003). "Nitrogen 2003 conference report" Nitrogen 2003, 19 - 26.
- 146 Uhde (2006). "EnviNOx - Solutions for clean air".
- 147 Uhde (2006). "The Uhde pugmill granulation: The process for safe and reliable production of CAN and other AN based fertilizers" 2006 IFA Technical Symposium.
- 148 EFMA (2000). "Production of ammonium nitrate and calcium ammonium nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 149 BASF (2006). "BASF De-N<sub>2</sub>O Technology for Nitric acid plants", personal communication.
- 152 Galindo and Cortón (1998). "Environmental and energy optimisation with cold production in an existing ammonia nitrate plant" IFA Technical Conference.
- 153 European Commission (2006). "BREF on Organic Fine Chemicals".
- 154 TWG on LVIC-AAF (2006). "Information provided after the 2nd TWG meeting", personal communication.
- 155 European Commission (2006). "BREF on Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and others".
- 163 Haldor Topsoe (2001). "Start-up of the World Largest Ammonia plant" Nitrogen 2001.
- 173 GreenBusinessCentre (2002). "Routing of ammonia vapours from urea plant to complex plant".





## 13 GLOSSAIRE

### Masses moléculaires de certains composés utilisés dans ce document

composé	Masse	Multiplié par	Pour convertir en
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	1.38	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	0.725	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	310		
CaSO <sub>4</sub>	136		
CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	172		
NH <sub>3</sub>	17	0.823	N <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	44		
F <sub>2</sub>	38		
HF	20		
HCl	36.5		
HNO <sub>3</sub>	63	0.222	N <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	144	0.792	F <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98		

### Conversion des unités d'énergie

entrée		Sortie	
1	GJ	0.2388	Gcal
		0.2778	MWh
		0.9478	MBtu <sup>(1)</sup>
1	Gcal	4.1868	GJ
		1.1630	MWh
		3.9683	MBtu
1	MWh	3.6	GJ
		0.86	Gcal
		3.4121	MBtu
<sup>(1)</sup> Unité thermique mega britannique			

Pour une conversion en ligne des niveaux d'énergie, voir

<http://www.eva.ac.at/enz/converter.htm>.

### Conversion des autres unités

Pour la conversion en ligne des autres unités, telle que la pression, le volume, la température et la masse, voir <http://www.chemicool.com/cgi-bin/unit.pl>.

### Calcul des propriétés de la vapeur

Pour le calcul en ligne des propriétés de la vapeur, voir :

<http://www.higgins.ucdavis.edu/webMathematica/MSP/Examples/SteamTable>

ou [http://www.thexcel.de/HtmlDocs/Frame\\_funkt.html](http://www.thexcel.de/HtmlDocs/Frame_funkt.html).

### Abréviations et explications A

ACES	Processus Avancé pour l'économie de coût et d'énergie
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
AG	société par action
aMDEA	Diéthanolamine de Méthyle Activé
AN	(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )
ANS	Solution de nitrate d'ammonium
APC	contrôle de processus avancé
ASN	Nitrate de sulfate d'ammonium

### B

---

BAT	Meilleures techniques disponibles
BFW	Eau d'alimentation de chaudière
BOD	Demande Biochimique d'Oxygène
BPL	chaux de phosphate d'os
BREF	Document de Référence des MTD

### C

CAN	Nitrate d'Ammonium de Calcium
CEFIC	Conseil Européen de l'Industrie Chimique
CDM	Mécanisme de Développement Propre – projets de réduction d'émission, où un pays industrialisé investit dans un projet de réduction d'émission dans un pays développé
CHF	Francs suisses
CIS	Commonwealth des États Indépendants – Arménie, Azerbaïdjan, Biélorussie, Géorgie, Kazakhstan, Kirghizstan, Moldavie, Russie, Tadjikistan, Ukraine, et Ouzbékistan
CN	Nitrate de calcium Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

CNTH	Hydrate tetra de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
COD	Demande chimique d'oxygène
Taux de conversion	Le taux de conversion du $\text{SO}_2$ pour la production de $\text{H}_2\text{SO}_4$ est définie comme suit :
	$(\text{SO}_2 \text{ entrant} - \text{SO}_2 \text{ sortant}) \times 100 (\%)$
combinaison de	Taux de conversion = $\text{SO}_2$ entrant, voir la Section 4.2.1 au moins deux

## D

DAP	Phosphate Diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
DeNO <sub>x</sub>	système d'abattement pour retirer les oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )
DeN <sub>2</sub> O	système d'abattement pour retirer les oxydes nitreux (N <sub>2</sub> O)
DH	Processus dihydraté
DHH ou DH/HH	Processus de recristallisation di-hémihydraté avec filtration à double étape

## E

---

EFMA	Association des Fabricants d'Engrais Européens
EGTEI	Groupe expert des Problèmes Technico-économique – ce groupe travaille sous l'ombrelle des Nations Unies/Commission Économique pour l'Europe
EIPPCB	BEPRIP : Bureau IPPC Européen
EMAS	Programme d'Audit et d'éco-gestion
EMS	Systèmes de management environnemental
EA	Agence de l'Environnement
EPER	Registre Européen des Émissions de Polluant
ERM	Gestion des Ressources Environnementales
ESP	Précipitateur Électrostatique
UE	Union Européenne
EU-15	Autriche, Belgique, Danemark, Finlande, France, Allemagne, Grèce, Irlande, Italie, Luxembourg, Pays-Bas, Portugal, Espagne, Suède, Royaume Uni
EU-25	Autriche, Belgique, Chypres, République Tchèque, Danemark, Estonie, Finlande, France, Allemagne, Grèce, Hongrie, Irlande, Italie, Lettonie, Lituanie, Luxembourg, Malte, Pays-Bas, Pologne, Portugal, Slovaquie, Slovénie, Espagne, Suède, Royaume Uni
EUR	Euro

## H

---

F/F	usines d'acide nitrique à double pression haute/haute, voir le Tableau 3.1
HDH-1	Processus de recristallisation hémi dihydraté, filtration à une étape

HDH-2	Processus de recristallisation hémi dihydraté, filtration à double étape
HDS	Unité d'hydrodésulfuration
HEA	Absorption à grande efficacité
HH	Hémihydrate
HHV	Valeur de chauffage élevée – quantité de chaleur relâchée par une quantité spécifiée (initialement à 25 °C) une fois qu'elle est brûlée et que les produits sont retournés à une température de 25 °C.
HMTA	Hexaméthylène Tétramine
HP	Vapeur haute pression
HRC	Processus de recristallisation hémihydraté

## I

IDR	Processus de recyclage isobarique double
IRMA	Institut Régional des Matériaux Avancés
IEF	forum d'échange d'information
IFA	Association Internationale de l'Industrie des Engrais
InfoMil	Centre d'informations hollandais pour la licence et l'application environnementale
IPCC	Panel intergouvernemental sur le changement du climat
IPPC	Prévention et Contrôle de Pollution Intégré
ISO 14001	Organisation Internationale de Normes – gestion environnementale

## J

JI	Mise en oeuvre jointe – projets de réduction d'émission, où un pays industrialisé investit dans un autre pays industrialisé Les deux pays doivent être des états signataires du protocole de Kyoto
----	--

## L

F/M	usines d'acide nitrique à double pression basse/moyenne, voir le Tableau 3.1
LEL	Limite inférieure d'explosivité (LIE)
LHV	Valeur basse de chauffage – quantité de chaleur relâchée en brûlant une quantité spécifiée (initialement à 25 °C ou une autre référence) et ramenant la température des produits de combustion à 150 °C.
brûleur à faible NO <sub>x</sub>	Technologie pour réduire les émissions de NO <sub>x</sub> issues de la combustion, en modifiant l'air et le carburant d'introduction, pour retarder leur mélange, réduire la disponibilité de l'oxygène et la température de pointe des flammes. Il retarde la conversion de l'azote en NO <sub>x</sub> et la formation de NO <sub>x</sub> thermique tout en maintenant la grande efficacité de la combustion.
LP	Vapeur basse pression
GPL	Gaz de pétrole liquéfié

## M

M/F	usines d'acide nitrique à double pression moyenne/haute, voir le Tableau 3.1
M/M	usines d'acide nitrique à double pression moyenne/moyenne, voir le Tableau 3.1
MAN	Nitrate d'Ammonium de Magnésium
MAP	Phosphate de Monoammonium $\text{NH}_4.\text{H}_2\text{PO}_4$
MEA	Mono éthanolamine
MP	Moyenne pression
Multi objectif	Installation pour la production d'engrais de NPK, AN/CAN et phosphaté en utilisant la même ligne d'équipement et le système d'abattement

<b>N</b>	
installations nouvelles	Contrairement à une installation existante ou une modification substantielle d'une installation existante.
NLG	Florins hollandais
NG	Gaz naturel
NPK	engrais composé/multi nutriment
RNCS	Réduction catalytique non sélective

## **O**

ODDA	Voir Section 7.2.2
------	--------------------

## **P**

PAPR	Roche phosphatée partiellement acidulée
PRDS	Réduction de pression et dé-surchauffage
PSA	Adsorption Modulée en Pression – processus de séparation de gaz dans lequel l'absorbent est régénéré en réduisant rapidement la pression partielle du composant absorbé, soit en abaissant la pression totale soit en utilisant un gaz de purge
PTFE	polytétrafluoréthylène

## **R**

R & D	Recherche et Développement
RIZA	Institut hollandais pour la gestion de l'eau intérieure et du traitement des eaux usées
RTD	Recherche et Développement de la Technologie

## **S**

S. A.	Société Anonyme
RCS	Réduction Catalytique Sélective
SNCR	Réduction catalytique non sélective
SSD	Décomposition auto suffisante
SSP	Superphosphates simples

changement substantiel conformément à la Directive IPPC, un change substantiel dans le fonctionnement doit signifier un changement dans le fonctionnement qui, selon l'autorité compétente, peut avoir des effets négatifs sur les être humains ou l'environnement

## T

TAK-S	Technischer Arbeitskreis Schwefel
TSP	superphosphates triples
TWG	groupe de travail technique

## U

UNA	Nitrate d'Ammonium d'Urée
UBA	Agence Fédérale de l'Environnement « Umweltbundesamt »
UNEP	Programme des Nations Unies sur l'Environnement
UNFCCC	Convention des Nations Unies sur le changement climatique
Urée	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
USD	dollar des États-Unis d'Amérique

## V

VITO	Institut flamand pour la recherche technologique
VSCC	Condenseur Vertical Submergé de Carbamate
COV	Composés Organiques Volatiles

## W

WESP	Dépoussiéreur électrostatique humide
WSA	Avide sulfurique de gaz humide (Topsøe)

## formules chimiques

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oxyde d'aluminium (alumina)
Ca(OH) <sub>2</sub>	hydroxyde de calcium
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (F,OH) <sub>2</sub>	Fluorapatite
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	phosphate Tricalcium
CaCO <sub>3</sub>	carbonate de calcium (chaux)
CaF <sub>2</sub>	Fluorite
CaO	oxyde de calcium
CaSO <sub>4</sub>	sulfate de calcium (Gypse)
CH <sub>3</sub> OH	Méthanol
CH <sub>4</sub>	Méthane

CO	Monoxyde de carbone
CO <sub>2</sub>	dioxyde de carbone
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	tetraoxyde de Tricobalt
CoO	oxyde de cobalt
CS <sub>2</sub>	sulfure de carbone
CuO	oxyde de cuivre
CuS	sulfure de cuivre (II)
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Hydrocarbures
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hématite, oxyde de fer (III)
H <sub>2</sub>	Hydrogène
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peroxyde d'hydrogène
H <sub>2</sub> S	sulfure d'hydrogène
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	acide fluosilicique, acide hydrofluorosilicique
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	acide sulphurique
H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	acide peroxomonosulphurique
HCl	acide chlorhydrique
HF	Acide fluorhydrique
HNCO	acide isocyanique
HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	sulfate de potassium
KCl	chlorure de potassium
LiBr	bromure de lithium
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	nitrate de magnésium
MgCO <sub>3</sub>	carbonate de magnésium
MgSiF <sub>6</sub>	hexafluorosilicate de magnésium
MgSO <sub>4</sub>	sulfate de magnésium

MoS <sub>2</sub>	Molybdénite
N <sub>2</sub>	azote
N <sub>2</sub> O	oxyde de diazote, oxyde nitreux
NH <sub>2</sub> CONHCONH <sub>2</sub>	Biuret
NH <sub>2</sub> COONH <sub>4</sub>	carbamate d'ammonium
NH <sub>3</sub>	Ammoniaque
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	sulfate d'ammonium

NO	oxyde nitrique
NO <sub>2</sub>	dioxyde d'azote
NO <sub>x</sub>	Oxydes d'azote
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pentoxyde de phosphore
SiF <sub>4</sub>	Tetrafluorosilane
SiO <sub>2</sub>	dioxyde de silicium
SO <sub>2</sub>	Dioxyde de soufre
SO <sub>3</sub>	trioxyde de soufre
TiO <sub>2</sub>	dioxyde de titane
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pentoxyde de vanadium
ZnO	oxyde de zinc
ZnS	sulfure de zinc



## 14 ANNEXES

### 14.1 Calculs des coûts pour la mise à niveau des usines de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Le Tableau 14.1 présente les calculs des coûts pour la mise à niveau des usines de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le calcul est basé sur les suppositions suivantes :

teneur en SO <sub>2</sub> :	avec 5 – 7 % SO <sub>2</sub> , calculée avec 5 % avec 9 – 12 % SO <sub>2</sub> , calculée avec 10 %
teneur en O <sub>2</sub> :	5 – 7 % SO <sub>2</sub> correspond à 6 – 9 % O <sub>2</sub> 9 – 12 % SO <sub>2</sub> correspond à 8 – 11 % O <sub>2</sub>
Taux de conversion en %	exactitude de 0,1 %

fixes : lifetime for all installations of 10 years

coûts de fonctionnement de 3%

taux d'intérêts de 4%

prix du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : EUR 20/tonne sortie d'usine

coûts du travail : EUR 37000/homme/an

utilités pour l'épuration Peracidox et alcaline : +30 % des coûts d'investissement d'infrastructure

teneur garantie en SO<sub>2</sub> après épuration : <200 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> (<70 ppm SO<sub>2</sub>)

un prix de la vapeur de EUR 10/tonne.

Abréviations : SC simple contact

SA simple absorption  
DC double contact  
DA double absorption

	Capacité	SO <sub>2</sub> d'admission	Processus		conversion moyenne du SO <sub>2</sub>		Coûts	
					%		EUR/tonne SO <sub>2</sub>	EUR/tonne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	tonnes H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /jour	%	avant mise à niveau	après mise à niveau	avant	après	abattue	ajouté
1	250	5–7	SC/SA à 4 bains	DC/DA à 4 bains	98.00	99.60	1.317	13.76
2			SC/SA à 4 bains	DC/DA à 4 bains + Cs dans le bain 4	98.00	99.70	1.159	12.87
3			SC/SA à 4 bains	+ Cs dans le bain 4	98.00	99.10	3	0.02
4			SC/SA à 4 bains	+ TGS Peracidox	98.00	99.87	1.048	12.80
5			SC/SA à 4 bains	+ TGS (alcaline)	98.00	99.87	1.286	15.70
6		9–12	DC/DA à 4 bains	+ Cs dans le bain 4	99.60	99.70	367	0.24
7			DC/DA à 4 bains	DC/DA à 5 bains + Cs dans le bain 5	99.60	99.80	3.100	4.03
8			DC/DA à 4 bains	+ TGS Peracidox	99.60	99.94	3.910	8.68
9			DC/DA à 4 bains	+ TGS (alcaline)	99.60	99.94	6.636	14.73
10	500	5–7	SC/SA à 4 bains	DC/DA à 4 bains	98.00	99.60	867	9.06
11			SC/SA à 4 bains	DC/DA à 4 bains + Cs dans le bain 4	98.00	99.70	835	9.27
12			SC/SA à 4 bains	+ Cs dans le bain 4	98.00	99.10	5	0.04
13			SC/SA à 4 bains	+ TGS Peracidox	98.00	99.87	718	8.77
14			SC/SA à 4 bains	+ TGS (alcaline)	98.00	99.87	883	10.78
15		9–12	DC/DA à 4 bains	+ Cs dans le bain 4	99.60	99.70	363	0.24
16			DC/DA à 4 bains	DC/DA à 5 bains + Cs dans le bain 5	99.60	99.80	1.559	2.03
17			DC/DA à 4 bains	+ TGS Peracidox	99.60	99.94	2.209	4.90
18			DC/DA à 4 bains	+ TGS (alcaline)	99.60	99.94	4.591	10.19
19	1000	9 – 12	DC/DA à 4 bains	+ Cs dans le bain 4	99.60	99.70	356	0.23
20			DC/DA à 4 bains	DC/DA à 5 bains + Cs dans le bain 5	99.60	99.80	1.020	1.33
21			DC/DA à 4 bains	+ TGS Peracidox	99.60	99.94	1.359	3.02
22			DC/DA à 4 bains	+ TGS (alcaline)	99.60	99.94	3.432	7.62

**Tableau 14.1 : calcul du coût pour la mise à niveau des usines de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [154, TWG on LVIC-AAF, 2006], développé par un groupe de l'ESA pour l'EGTEI**

