



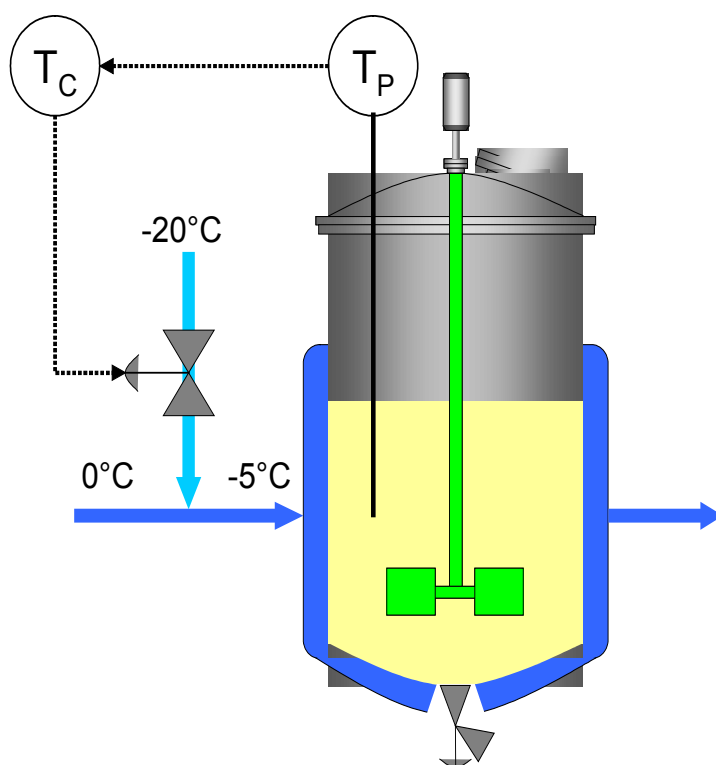
COMMISSION EUROPÉENNE



Document de référence sur les meilleures techniques  
disponibles

# Produits de chimie organique fine

Août 2006



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

Traduction V 0

## RESUME

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

Le BREF est consacré à la fabrication de produits chimiques organiques, en mode discontinu, dans des installations polyvalentes; il aborde la fabrication de toute une série de composés organiques, bien que tous ne soient pas expressément mentionnés dans l'annexe 1 de la directive. La liste n'est pas exhaustive, mais elle comprend des colorants et pigments, des produits phytosanitaires et des produits biocides, des produits pharmaceutiques (procédés chimiques et biologiques), des explosifs, des intermédiaires organiques, des agents tensioactifs spécialisés, des arômes, des parfums, des phéromones, des plastifiants, des vitamines, des azurants optiques et des ignifuges. Aucun seuil spécifique n'a été fixé pour marquer la frontière avec la production en grands volumes, ce qui sous-entend qu'un site de production COF (chimie organique fine) peut également comprendre des lignes de production consacrées à la fabrication en plus grandes quantités, en mode discontinu, semi-discontinu ou continu.

### **I. Caractéristiques du secteur et aspects environnementaux**

Les fabricants de produits de chimie organique fine synthétisent, essentiellement par des procédés discontinus dans des installations polyvalentes, diverses substances chimiques qui en règle générale ont une valeur ajoutée élevée et sont produites en petits volumes. Ces substances sont vendues à des entreprises, le plus souvent d'autres sociétés du secteur chimique, qui fournissent un très large éventail d'utilisateurs finaux et qui recherchent des produits présentant des caractéristiques précises de pureté ou capables de produire un effet particulier. Les entreprises du secteur COF vont des petites entreprises (employant moins de 10 personnes) aux très grandes multinationales (plus de 20 000 employés), les sites de fabrication employant le plus souvent entre 150 et 250 personnes.

La chimie des intermédiaires et des produits de chimie organique fine est d'une très grande diversité, mais en fait, le nombre d'opérations ou de procédés utilisés reste assez limité. Ces opérations ou procédés comprennent le chargement/déchargement des réactifs et des solvants, l'inertisation, les réactions, les cristallisations, les séparations de phases, les filtrations, la distillation, le lavage des produits. Un refroidissement, un chauffage, une mise sous vide ou sous pression sont souvent nécessaires. Les inévitables flux de déchets sont traités dans des systèmes de récupération ou de réduction de la pollution, ou sont éliminés en tant que déchets.

Les principaux problèmes d'environnement auxquels est confronté le secteur COF sont les émissions de composés organiques volatils, les eaux résiduelles susceptibles de contenir des charges élevées de composés organiques non dégradables, les quantités relativement importantes de solvants usés et la forte proportion de déchets non recyclables. Étant donné la diversité du secteur, la large gamme de produits chimiques fabriqués et la très grande variété des substances pouvant être émises, le BREF ne donne pas un aperçu global des rejets produits par le secteur COF. Aucune information n'a été fournie sur la consommation des matières premières, par exemple, mais des données relatives aux émissions sont présentées pour toute une série d'installations-types du secteur COF.

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

Les techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD sont regroupées sous les rubriques «Prévention et réduction maximale des incidences sur l'environnement» (étroitement liées à la conception des procédés) et «Gestion et traitement des flux de déchets». Les stratégies de sélection du mode de synthèse, les autres procédés possibles, le choix de l'appareillage et la conception de l'installation relèvent de la première rubrique. La gestion des flux de déchets, quant à elle, recouvre les techniques qui permettent d'évaluer les propriétés des flux de déchets, ainsi que de comprendre et de contrôler les émissions. Enfin, sont décrites diverses techniques de valorisation/réduction de la pollution pour le traitement des effluents gazeux, le prétraitement des flux d'eaux usées et le traitement biologique de l'ensemble des eaux résiduelles.

## **III. Meilleures techniques disponibles**

La synthèse proposée ci-après ne reprend pas les commentaires généraux ni les références croisées qui figurent dans la version intégrale du BREF. En outre, le BREF contient les MTD en matière de gestion de l'environnement. Lorsqu'un niveau d'émission associé aux MTD en général est exprimé à la fois sous forme de concentration et sous forme de débit massique, celui qui représente la quantité la plus importante ponctuellement est considéré comme le niveau de référence pour les MTD.

### **Prévention et réduction maximale**

#### **Intégration des aspects environnementaux dans la mise au point des procédés**

Est considéré comme MTD le fait de produire une trace vérifiable de l'intégration des aspects environnementaux, sanitaires et de sécurité dans la mise au point des procédés. Relève également des MTD le fait de réaliser une évaluation structurée de la sécurité en conditions normales de fonctionnement et de prendre en considération les effets dus à des écarts dans le procédé chimique et à des écarts dans le fonctionnement de l'installation. Font partie des MTD le fait de définir et d'appliquer des procédures et des mesures techniques pour limiter les risques associés à la manipulation et au stockage des substances dangereuses et le fait de dispenser la formation nécessaire et suffisante aux opérateurs qui en manipulent. La démarche retenue comme MTD consiste également à concevoir les nouvelles installations de sorte que les émissions soient réduites au minimum, et notamment à concevoir, construire, exploiter et entretenir les installations dans lesquelles sont traitées des substances (généralement des liquides) qui représentent un risque de contamination du sol et des eaux souterraines, de façon à limiter le plus possible les possibilités d'écoulement. Les installations doivent être étanches, stables et présenter une résistance suffisante aux éventuelles contraintes mécaniques, thermiques ou chimiques. La détection rapide et fiable des fuites fait partie des MTD. Relève également des MTD le fait de prévoir des volumes de rétention suffisants pour contenir, en toute sécurité, les écoulements et les fuites de substances, les eaux d'extinction d'incendie et les eaux de surface contaminées afin d'en permettre le traitement ou l'élimination.

#### **Confinement des sources et étanchéité à l'air des équipements**

Il est considéré comme MTD de confiner et d'isoler les sources ainsi que de colmater toutes les ouvertures afin de limiter le plus possible les émissions non contrôlées. Le séchage doit s'effectuer en circuit fermé avec condenseur pour la récupération des solvants. Lorsque les exigences en matière de pureté le permettent, la recirculation des vapeurs de transformation relève des MTD. Afin de limiter le plus possible le débit, il est conforme aux MTD de boucher toutes les ouvertures inutiles afin d'éviter que l'air ne soit aspiré à travers le dispositif vers le système de collecte des gaz. Le fait d'assurer l'étanchéité du dispositif, en particulier des cuves, fait partie des MTD. Est également considéré comme MTD le recours à l'inertisation par choc au lieu de l'inertisation continue.

Cependant, l'inertisation continue doit être admise pour des raisons de sécurité, par exemple dans le cas des procédés qui génèrent du O<sub>2</sub> ou qui nécessitent un nouveau chargement de matières après l'inertisation.

**Agencement des condenseurs de distillation**

Il est conforme aux MTD de réduire au minimum le débit des gaz d'échappement résultant de la distillation en optimisant l'agencement des condenseurs.

**Ajout de liquides dans les cuves, réduction maximale des pics**

La démarche MTD consiste à procéder aux ajouts de liquide par le fond ou en utilisant un tube plongeant, à moins que la chimie de la réaction et/ou des motifs de sécurité ne rendent la chose difficile. En pareil cas, l'ajout de liquide par le haut à l'aide d'un tube dirigé vers la paroi réduit les projections et partant, la charge organique du gaz déplacé. En cas d'ajout de solides et de liquides organiques dans une cuve, la MTD consiste à utiliser les solides comme couche isolante lorsque la différence de densité favorise la diminution de la charge organique du gaz déplacé, à moins que la chimie de la réaction et/ou des motifs de sécurité n'empêchent de recourir à cette possibilité. Il est considéré comme MTD d'éviter le plus possible l'accumulation de charges et débits de pointe, ainsi que les pics d'émissions associés, par exemple, en optimisant la matrice de production et en appliquant des filtres lisseurs.

**Autres techniques de traitement conclusif des produits**

Relève des MTD le fait d'éviter les liqueurs-mères à forte teneur en sels ou de permettre le traitement conclusif des liqueurs-mères par d'autres techniques de séparation telles que les procédés membranaires, les procédés à base de solvant ou l'extraction, ou encore d'omettre les phases d'isolement intermédiaire. Lorsque l'échelle de production le justifie, le lavage à contre courant des produits est considéré comme MTD.

**Vide, refroidissement et nettoyage**

La démarche MTD consiste à procéder à la génération de vide sans eau, en recourant, par exemple, à des pompes fonctionnant à sec, des pompes à anneau liquide constitué de solvants ou des pompes à anneau liquide en circuit fermé. Cependant, lorsque ces techniques sont difficilement applicables, l'utilisation de pompes à jets de vapeur ou de pompes à anneau liquide constitué d'eau se justifie. Dans le cas des procédés discontinus, il fait partie des MTD d'établir des procédures claires pour déterminer le point final souhaité de la réaction. Le refroidissement indirect relève des MTD. Il n'est toutefois pas applicable dans le cas des procédés qui nécessitent l'ajout d'eau ou de glace pour permettre une régulation sûre de la température ou pour créer des hausses brutales de température ou des chocs thermiques. Un refroidissement direct peut aussi s'imposer pour maîtriser des situations «d'emballement» ou lorsque l'on craint un blocage des échangeurs de chaleur. Il est considéré comme MTD d'effectuer un prérinçage avant le rinçage/lavage de l'appareillage, afin de réduire au minimum la charge organique des eaux de lavage. Lorsque des matières différentes sont fréquemment transportées dans des tuyauteries, le recours à la technique du raclage est une autre possibilité pour éviter les pertes de produit lors des opérations de nettoyage.

**Gestion et traitement des flux de déchets****Bilans massiques et analyse des flux de déchets**

Est considéré comme MTD le fait d'établir annuellement un bilan massique pour les COV (y compris les CHC), le COT ou la DCO, les AOX ou EOX (composés organohalogénés extractibles) et les métaux lourds. Relève également des MTD le fait de procéder à une analyse détaillée des flux de déchets afin d'en déterminer l'origine et de réunir un ensemble de données de base permettant la gestion et le traitement approprié des gaz d'échappement, des flux d'eaux résiduelles et des résidus solides. Il est conforme aux MTD d'évaluer au minimum les paramètres indiqués dans le tableau 1 pour les flux d'eaux résiduelles, à moins que ces paramètres ne soient pas pertinents du point de vue scientifique.

Paramètre	
Volume par cuvée	Norme
Cuvées par an	
Volume par jour	
Volume par année	
DCO ou COT	
DBO <sub>5</sub>	
pH	
Capacité d'élimination biologique	
Inhibition biologique, y compris nitrification	
AOX	Si présence probable
CHC	
Solvants	
Métaux lourds	
N total	
P total	
Chlorures	
Bromures	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Toxicité résiduelle	

**Table I: Paramètres pour l'évaluation des flux d'eaux résiduaires**

### Surveillance des émissions dans l'air

Il convient d'enregistrer les courbes des émissions plutôt que des concentrations déterminées d'après de courtes périodes d'échantillonnages. Les données relatives aux émissions doivent être mises en relation avec les opérations responsables de ces émissions. En ce qui concerne les émissions dans l'air, la démarche MTD consiste à surveiller la courbe des émissions qui reflète le mode de fonctionnement du procédé de production. Dans le cas d'un dispositif antipollution non oxydant, la démarche MTD est de mettre en œuvre un système de surveillance en continu (ex. détecteur à ionisation de flamme) dans le cadre duquel les gaz d'échappement générés par les divers procédés sont traités par un dispositif de dépollution central. Il relève également des MTD de surveiller individuellement les substances potentiellement écotoxiques qui sont rejetées.

### Volumes des divers gaz

Il fait partie des MTD d'évaluer le volume des divers gaz d'échappement qui transitent du dispositif de production aux dispositifs antipollution.

### Réutilisation des solvants

La réutilisation des solvants est considérée comme MTD pour autant que les exigences en matière de pureté le permettent. Elle consiste à utiliser le solvant provenant des précédents lots d'une campagne de production pour les lots suivants, ainsi qu'à recueillir les solvants usés en vue de leur purification et de leur réutilisation sur le site ou hors du site, ou bien en vue de l'utilisation de leur valeur calorifique sur le site ou hors du site.

### Choix des techniques de traitement des COV

Une technique ou une combinaison de techniques peut tenir lieu de système antipollution pour tout un site, pour un atelier de production donné ou pour un procédé spécifique. Cela est fonction de la situation spécifique, et a des incidences sur le nombre de sources ponctuelles. Est considéré comme MTD le fait de choisir les techniques de récupération et de réduction des COV en fonction du diagramme présenté dans la figure I.

**Techniques non oxydantes de récupération ou de réduction des COV: niveaux d'émission à respecter**

En cas de recours à des techniques non oxydantes de récupération ou de réduction des COV, il est considéré comme MTD de réduire les émissions de manière à respecter les niveaux indiqués dans le tableau II.

**Oxydation thermique/incinération ou oxydation catalytique: niveaux d'émission à respecter**

En cas de recours à l'oxydation thermique ou incinération ou à l'oxydation catalytique, il est considéré comme MTD de réduire les émissions de manière à respecter les niveaux indiqués dans le tableau III.

**Récupération/réduction des NOx**

Dans le cas de l'oxydation thermique/incinération ou de l'oxydation catalytique, il est conforme aux MTD de respecter les niveaux d'émission de NOx indiqués dans le tableau IV, si nécessaire en recourant à un système de dénitrification (DeNOx) (par ex., réduction catalytique sélective (RCS) ou réduction non catalytique sélective (RNCS)) ou à une combustion en deux étapes. En ce qui concerne les gaz d'échappement générés par les procédés de production chimiques, la démarche MTD est de respecter les niveaux d'émission de NOx indiqués dans le tableau IV en recourant, si nécessaire, à des techniques de traitement telles que l'épuration ou à des laveurs en cascade utilisant notamment H<sub>2</sub>O et/ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme agents de lavage. Lorsque des oxydes nitriques générés par des procédés chimiques sont absorbés à partir de flux importants de NOx (1000 ppm et davantage), il est possible de récupérer du HNO<sub>3</sub> à 55 % en vue de sa réutilisation sur place ou hors du site. Les gaz d'échappement contenant des NOx issus de procédés chimiques contiennent souvent aussi des COV, et peuvent être traités par un dispositif d'oxydation thermique ou incinérateur équipé, par exemple, d'une unité DeNOx, ou conçu pour une combustion en deux étapes (si déjà disponible sur le site).

**Récupération/réduction de HCl, Cl<sub>2</sub>, HBr, NH<sub>3</sub>, SOx et des cyanures**

Il est possible de récupérer efficacement du HCl dans les gaz d'échappement à teneur élevée en HCl si le volume de production justifie les frais d'investissement dans l'appareillage nécessaire. Si la récupération d'HCl n'est pas précédée d'une extraction des COV, il y a lieu de rechercher d'éventuels contaminants organiques (AOX) dans l'HCl récupéré. Il est conforme aux MTD de respecter les niveaux d'émission indiqués dans le tableau VI en recourant, si nécessaire, à un ou plusieurs laveurs utilisant des agents de lavage appropriés.

**Extraction des particules**

Des particules sont extraites de divers gaz d'échappement. Le choix des systèmes de récupération/réduction dépend considérablement des propriétés des particules. Il est considéré comme MTD de respecter des niveaux d'émission de particules compris entre 0,05 et 5 mg/m<sup>3</sup> ou entre 0,001 et 0,1 kg/heure en recourant, si nécessaire, à des techniques telles que filtres à manches, sacs filtrants, cyclones, laveurs, ou à la précipitation électrostatique humide.

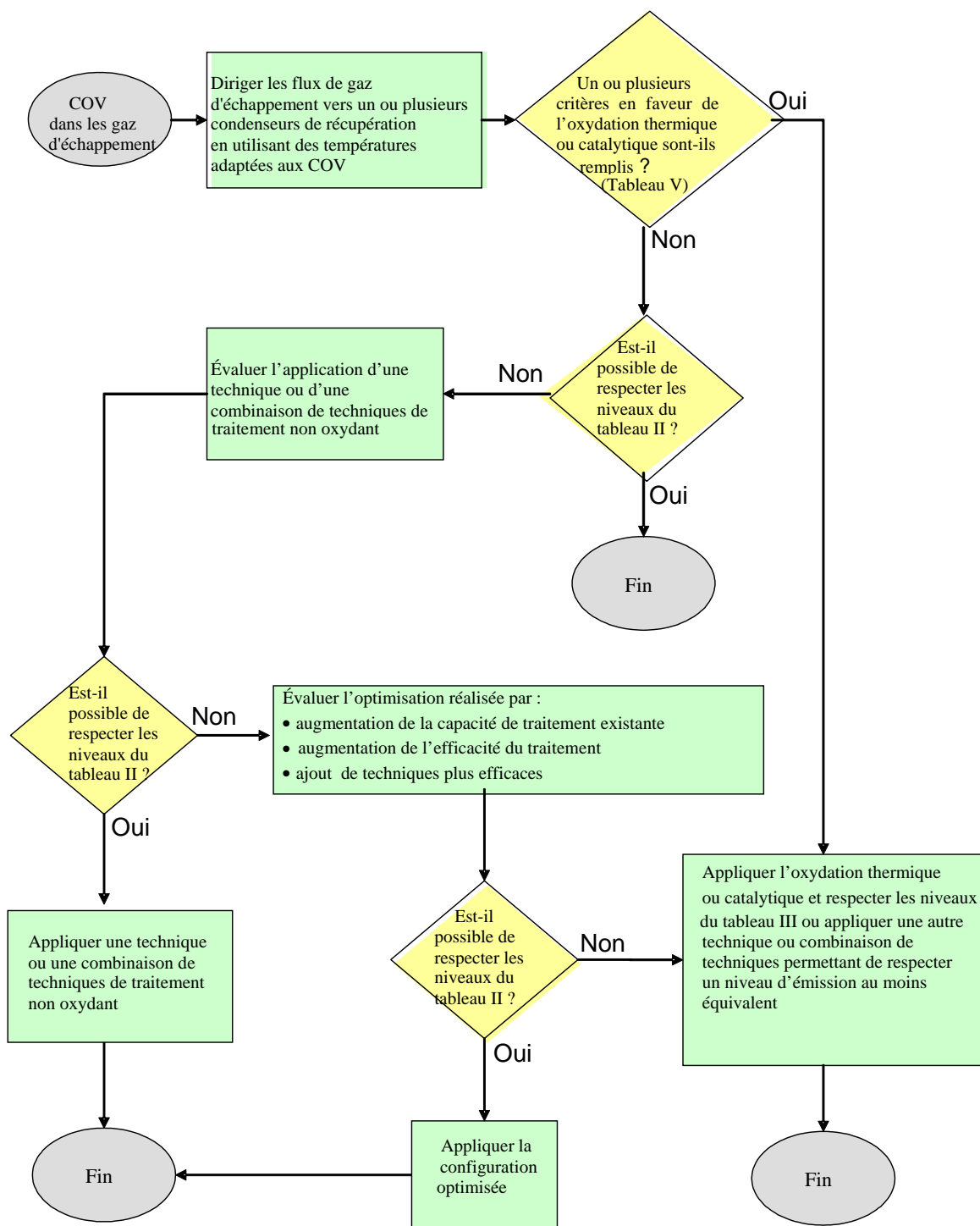


Figure I: MTD pour la sélection des techniques de récupération/réduction des COV

Paramètre	Niveau d'émission moyen à partir de sources ponctuelles*
C organique total	0,1 kg C/heure ou 20 mg C/m <sup>3</sup> **
* L'intervalle de temps pris en compte pour le calcul de la moyenne est celui de la courbe des émissions; les concentrations sont calculées en gaz sec et Nm <sup>3</sup>	
** La concentration indiquée se rapporte au débit sans dilution, par ventilation de la pièce ou du bâtiment, par exemple.	

Tableau II: Niveaux d'émission de COV associés aux MTD pour les techniques non oxydantes de récupération/réduction de la pollution



Oxydation thermique/incinération ou oxydation catalytique	débit massique moyen kg C/heure		Concentration moyenne mg C/m <sup>3</sup>
C organique total	<0,05	ou	<5
L'intervalle de temps pris en compte pour le calcul de la moyenne est celui de la courbe des émissions; les concentrations sont calculées en gaz sec et Nm <sup>3</sup>			

**Tableau III: Niveaux d'émission de carbone organique total associés aux MTD pour l'oxydation thermique/incinération ou l'oxydation catalytique**

Source	Moyenne kg/heure*	ou	Moyenne mg/m <sup>3</sup> *	Remarque
Procédés de production chimiques, par exemple nitration, récupération des acides usés	0,03 – 1,7		7 – 220**	Les valeurs inférieures de la fourchette sont valables pour de faibles apports au système de lavage et pour un lavage à l'eau. En cas d'apports importants, les valeurs inférieures ne peuvent pas être atteintes, même avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> comme agent de lavage.
Oxydation thermique/incinération, oxydation catalytique	0,1 – 0,3		13 – 50***	
Oxydation thermique/incinération, oxydation catalytique, apport de composés organiques azotés			25 – 150***	Valeurs inférieures avec RCS, valeurs supérieures avec RNCS

\* NOx exprimés sous forme de NO<sub>2</sub>, l'intervalle de temps pris en compte pour le calcul de la moyenne est celui de la courbe des émissions

\*\* Les concentrations sont calculées en gaz sec et Nm<sup>3</sup>

\*\*\* Les concentrations sont calculées en gaz sec et Nm<sup>3</sup>

**Tableau IV: Niveaux d'émission de NO<sub>x</sub> associés aux MTD**

	Critères de sélection
<b>a</b>	Le gaz d'échappement contient des substances toxiques, cancérigènes ou CMR de catégorie 1 ou 2, ou
<b>b</b>	le fonctionnement autothermique est possible dans les conditions normales d'exploitation, ou
<b>c</b>	une réduction globale de la consommation d'énergie primaire est possible dans l'installation (par ex. chaleur secondaire disponible)

**Tableau V: Critères de sélection pour l'oxydation catalytique et l'oxydation thermique/incinération**

Paramètre	Concentration		Débit massique
HCl	0,2 – 7,5 mg/m <sup>3</sup>	or	0,001 – 0,08 kg/heure
Cl <sub>2</sub>	0,1 – 1 mg/m <sup>3</sup>		
HBr	<1 mg/m <sup>3</sup>		
NH <sub>3</sub>	0,1 – 10 mg/m <sup>3</sup>		0,001 – 0,1 kg/heure
NH <sub>3</sub> issu de la RCS ou de la RNCS	<2 mg/m <sup>3</sup>		<0,02 kg/heure
SO <sub>x</sub>	1 – 15 mg/m <sup>3</sup>		0,001 – 0,1 kg/heure
Cyanures sous forme de HCN	1 mg/m <sup>3</sup>		3 g/heure

**Tableau VI: Niveaux d'émission de HCl, Cl<sub>2</sub>, HBr, NH<sub>3</sub>, SO<sub>x</sub> et de cyanures associés aux MTD**



### **Flux d'eaux résiduaires classiquement soumis à séparation et prétraitement sélectif**

Relèvent des MTD la séparation et le prétraitement ou l'élimination des liqueurs-mères provenant des halogénations et des sulfochlorations. Il est considéré comme MTD de prétraiter les flux d'eaux résiduaires qui contiennent des substances biologiquement actives en concentrations susceptibles de représenter un risque, soit pour un traitement ultérieur des eaux résiduaires, soit pour l'environnement récepteur après déversement. La démarche MTD consiste à séparer et à recueillir séparément les acides usés résultant, par exemple, des sulfonations ou des nitrations en vue de leur récupération sur le site ou hors du site, ou bien à appliquer les MTD en ce qui concerne le prétraitement des charges organiques réfractaires.

### **Prétraitement des flux d'eaux résiduaires à forte charge organique réfractaire**

La démarche MTD consiste à séparer et à prétraiter les flux d'eaux résiduaires présentant une charge organique réfractaire élevée d'après la classification suivante: la charge organique réfractaire n'est pas à prendre en considération si le flux d'eau résiduaire présente une capacité d'élimination biologique supérieure à 80-90 %. Pour une capacité d'élimination biologique inférieure à ces valeurs, la charge organique réfractaire n'est pas à prendre en considération si la teneur en COT est inférieure à 7,5 - 40 kg par cuvette ou par jour. En ce qui concerne la séparation des flux d'eaux résiduaires, il est conforme aux MTD de parvenir à des taux globaux d'élimination de la DCO supérieurs à 95 % pour l'association prétraitement et traitement biologique.

### **Récupération de solvants dans les flux d'eaux résiduaires**

Il relève des MTD de récupérer les solvants dans les flux d'eaux résiduaires en vue de leur réutilisation sur le site ou hors du site, lorsque les coûts du traitement biologique et de l'acquisition de solvants frais dépassent ceux liés à la récupération et à la purification. La récupération s'effectue par des techniques telles que le lavage, la distillation/rectification, l'extraction ou des combinaisons de ces techniques. Il est considéré comme MTD de récupérer les solvants dans les eaux résiduaires pour en exploiter la valeur calorifique lorsque le bilan énergétique fait apparaître des possibilités de substitution de la totalité du combustible naturel.

### **Extraction des composés halogénés des flux d'eaux résiduaires**

Les MTD consistent notamment à séparer les CHC des flux d'eaux résiduaires, par exemple par lavage, rectification ou extraction, afin de respecter les niveaux indiqués dans le tableau VII. Relève également des MTD le prétraitement des flux d'eaux résiduaires présentant des charges en AOX élevées, de manière à respecter les niveaux indiqués dans le tableau VII à l'entrée de l'installation de traitement biologique des eaux résiduaires du site ou à l'entrée du réseau d'égouts municipal.

### **Extraction des métaux lourds des flux d'eaux résiduaires**

Est considéré comme MTD le prétraitement des flux d'eaux résiduaires à forte teneur en métaux lourds ou composés de métaux lourds provenant de procédés dans lesquels ces substances ont été délibérément utilisées, de manière à respecter les concentrations de métaux lourds indiquées dans le tableau VII à l'entrée de l'installation de traitement biologique des eaux résiduaires du site ou à l'entrée du réseau d'égouts municipal. S'il peut être établi que le traitement biologique des eaux résiduaires permet de parvenir à des taux d'élimination équivalents à ceux qui seraient obtenus en combinant le prétraitement et le traitement biologique des eaux résiduaires, il est possible de se contenter du traitement biologique pour extraire les métaux lourds de l'ensemble des effluents, à condition que le traitement biologique soit effectué sur le site et que les boues d'épuration soient incinérées.

Paramètre	Moyenne annuelle	Unité	Remarque
AOX	0,5 – 8,5	mg/l	Les valeurs supérieures sont applicables dans les cas où les composés halogénés sont utilisés dans de nombreux procédés et où les flux d'eaux résiduaires correspondants sont prétraités et/ou dans les cas où la capacité d'élimination biologique des AOX est très importante.
CHC extractibles	<0,1		sinon, respecter une concentration globale < 1mg/l à la sortie du dispositif de prétraitement
Cu	0,03 – 0,4		Les valeurs supérieures résultent de l'utilisation délibérée de métaux lourds ou de composés de métaux lourds dans de nombreux procédés et du prétraitement des flux d'eaux résiduaires correspondantes
Cr	0,04 – 0,3		
Ni	0,03 – 0,3		
Zn	0,1 – 0,5		

**Tableau VII: Niveaux d'émission associés aux MTD à l'entrée de l'installation de traitement biologique des eaux résiduaires ou à l'entrée du réseau d'égouts municipal**

### Cyanures libres

Est considérée comme MTD la régénération des flux d'eaux résiduaires contenant des cyanures libres en vue de remplacer les matières premières, lorsque cela est techniquement possible. Relève également des MTD le fait de prétraiter les flux d'eaux résiduaires contenant des charges élevées de cyanures de manière à respecter une concentration de cyanures inférieure ou égale à 1 mg/l dans les eaux résiduaires traitées, ou le fait de permettre une dégradation sans danger dans une installation de traitement biologique des eaux résiduaires.

### Traitement biologique des eaux résiduaires

Le traitement des effluents à forte charge organique tels que les flux d'eaux résiduaires issus des procédés de production, ainsi que les eaux de rinçage et de lavage, dans une installation biologique de traitement des eaux résiduaires fait partie des MTD. Il relève des MTD de veiller à ce que l'élimination dans une station d'épuration commune ne donne pas globalement de moins bons résultats que ceux qui auraient pu être obtenus par un traitement sur le site. En règle générale, le traitement biologique des eaux résiduaires permet d'obtenir des taux annuels moyens d'élimination de la DCO compris entre 93 et 97%. Il importe de bien comprendre que le taux d'élimination de la DCO n'est pas un paramètre isolé, mais qu'il est dépend de nombreux facteurs tels que la gamme des produits (colorants/pigments, azurants optiques, intermédiaires aromatiques qui créent des charges réfractaires dans la plupart des flux d'eaux résiduaires d'un site), le degré d'extraction des solvants et le degré de prétraitement des charges organiques réfractaires. Suivant le cas, une adaptation de l'installation de traitement biologique des eaux résiduaires peut s'avérer nécessaire afin de corriger, par exemple, la capacité de traitement ou le volume du tampon, ou de mettre en œuvre une opération de nitrification/dénitrification ou une phase chimique/mécanique. Les MTD consistent notamment à exploiter pleinement les possibilités de dégradation biologique de l'ensemble des effluents pour parvenir à des taux d'élimination de la DBO supérieurs à 99% et à des niveaux d'émission moyens annuels de la DBO compris entre 1 et 18 mg/l. Ces concentrations se rapportent aux effluents après traitement biologique et sans dilution, par mélange avec l'eau de refroidissement, par exemple. Il est conforme aux MTD de respecter les niveaux d'émission indiqués dans le tableau VIII.

### Surveillance de l'ensemble des effluents

La surveillance de l'ensemble des effluents entrant ou sortant de l'installation de traitement biologique des eaux résiduaires relève des MTD. Des contrôles biologiques réguliers doivent également être réalisés sur l'ensemble des effluents en aval de l'installation de traitement biologique des eaux résiduaires lorsque des substances potentiellement écotoxiques sont traitées

ou produites, intentionnellement ou non. Si la toxicité résiduelle se révèle préoccupante (par ex. lorsqu'il est possible d'établir un lien entre des fluctuations du rendement de l'installation de traitement biologique des eaux résiduaires et des campagnes de production critiques), la MTD consiste à effectuer des contrôles de toxicité en direct, associés à des mesures en direct du COT.

Moyennes annuelles*		
Paramètre	Concentration	Unité
DCO	12 - 250	mg/l
P total	0,2 – 1,5	
N inorganique	2 – 20	
AOX	0,1 – 1,7	
Cu	0,007 – 0,1	
Cr	0,004 – 0,05	
Ni	0,01 – 0,05	
Zn	– 0,1	
Solides en suspension	10 – 20	
DMSE <sub>F</sub>	1 - 2	Facteur de dilution
DMSE <sub>D</sub>	2 - 4	
DMSE <sub>A</sub>	1 - 8	
DMSE <sub>L</sub>	3 - 16	
DMSE <sub>EU</sub>	1,5	

Remarque

Les valeurs supérieures sont obtenues dans le cas d'une production consistant principalement en composés contenant du phosphore

Les valeurs supérieures sont obtenues dans le cas d'une production consistant principalement en composés organiques contenant de l'azote, ou pour des procédés de fermentation, par exemple.

Les valeurs supérieures sont obtenues dans de nombreux cas de production entraînant la formation d'AOX ou lors du prétraitement de flux d'eaux résiduaires à charge élevée d'AOX.

Les valeurs supérieures résultent de l'utilisation délibérée de métaux lourds ou de composés de métaux lourds dans de nombreux procédés et du prétraitement des flux d'eaux résiduaires correspondantes.

La toxicité est également exprimée en toxicité aquatique (CE<sub>50</sub>)

\* Les concentrations se rapportent aux effluents après traitement biologique et sans dilution, par mélange avec l'eau de refroidissement, par exemple.  
DMSE = Dilution minimale sans effet (P pour les poissons, D pour les daphnies, A pour les algues, L pour les bactéries luminescentes, EU pour la génotoxicité).

**Tableau VIII: Niveaux d'émission associés aux MTD à la sortie de l'installation de traitement biologique des eaux résiduaires**

#### IV. Conclusions

L'échange d'informations relatif aux meilleures techniques disponibles pour la fabrication de produits de chimie organique fine a eu lieu entre 2003 et 2005. Cet échange a été fructueux et un haut niveau de consensus a pu être atteint, tant au cours qu'à l'issue de la réunion finale du groupe de travail technique. Aucun avis divergent n'a été enregistré. Cependant, il a été constaté que les soucis croissants de confidentialité entravaient considérablement les travaux.

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 représentent potentiellement une contribution précieuse pour les futurs réexamens du BREF. Les lecteurs sont donc invités à informer le BEPRIP de tout résultat de recherche présentant de l'intérêt pour ce document (voir également la préface du BREF).

## PREFACE

### 1. Statut du présent document

Sauf indication contraire, les références à « la Directive » dans le présent document désignent la Directive du Conseil européen 96/61/CE sur la prévention et la réduction intégrées de la pollution (IPPC). La Directive s'applique sans affecter les dispositions communautaires relatives à la santé et à la sécurité sur le lieu de travail et il en va de même pour le présent document.

Ce document fait partie d'une série de comptes-rendus qui présentent les résultats d'un échange d'informations entre les secteurs industriels concernés et les Etats membres de l'UE, au sujet des meilleures techniques disponibles (MTD), de la surveillance y afférente et de leur évolution. Ce document est publié par la Commission Européenne en vertu de l'Article 16 (2) de la Directive. Il doit de ce fait être pris en compte lors de la détermination des « meilleures techniques disponibles », conformément à l'Annexe IV de la Directive.

### 2. Obligations juridiques applicables de la Directive IPPC et définition des MTD

Afin d'aider le lecteur à comprendre le contexte juridique du présent document, cette préface décrit quelques-unes des dispositions les plus importantes de la **Directive** IPPC et définit l'expression « meilleures techniques disponibles ». Cette description, inévitablement incomplète, est donnée à titre indicatif. Elle n'a pas de valeur juridique et ne modifie ni n'affecte en aucune manière les dispositions réelles de la Directive.

La Directive a pour objectif d'établir une prévention et une réduction intégrées de la pollution au sein des activités énumérées à son Annexe I, ce qui permettra d'atteindre un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble. La base légale de la Directive est la protection de l'environnement. Sa mise en œuvre doit également tenir compte d'autres objectifs communautaires, tels que la compétitivité de l'industrie de la CE, afin de contribuer au développement durable.

Plus précisément, la Directive établit un système de délivrance d'autorisations à certaines catégories d'installations industrielles, forçant ainsi les exploitants et les régulateurs à porter un regard global et intégré sur le potentiel de pollution et de consommation de l'installation. Une telle approche intégrée doit avoir l'ambition générale d'améliorer la gestion et le contrôle des procédés industriels afin de garantir un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble. Au centre de cette approche, le principe général énoncé à l'Article 3 oblige les exploitants à prendre toutes les mesures de prévention appropriées contre la pollution, notamment en appliquant les meilleures techniques disponibles qui leur permettent d'améliorer leurs performances en matière d'environnement.

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

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

Par « disponibles », on entend les techniques mises au point à 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 ou non utilisées ou produites sur le territoire de l'Etat membre intéressé, pour autant que l'exploitant concerné puisse y avoir accès dans des conditions raisonnables ;

Par « meilleures », on entend les techniques les plus efficaces pour atteindre un niveau général élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

Par ailleurs, l'Annexe IV de la Directive contient une liste de « considérations à prendre en compte en général ou dans un cas particulier lors de la détermination des meilleures techniques disponibles [...] compte tenu des coûts et des avantages pouvant résulter d'une action et des principes de précaution et de prévention ». Ces considérations incluent les informations publiées par la Commission conformément à l'Article 16 (2).

Les autorités compétentes chargées de délivrer les autorisations sont tenues de prendre en considération les principes généraux définis à l'Article 3 lorsqu'elles établissent les conditions de l'autorisation. Ces conditions doivent inclure des valeurs limites d'émission, complétées ou remplacées le cas échéant par des mesures techniques ou des paramètres équivalents. Conformément à l'Article 9 (4), de la Directive, ces valeurs limites d'émission, mesures techniques et paramètres équivalents doivent, sans porter atteinte aux normes applicables de qualité environnementale, s'appuyer sur les meilleures techniques disponibles, sans prescrire l'utilisation d'une technique ou d'une technologie spécifique, mais en tenant compte des caractéristiques techniques de l'installation concernée, de son implantation géographique et de l'environnement local. Dans tous les cas, les conditions d'autorisation doivent comporter des dispositions visant à minimiser la pollution à longue distance ou transfrontalière et doivent garantir un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

Les Etats membres ont l'obligation, en vertu de l'Article 11 de la Directive, de vérifier que les autorités compétentes se tiennent informés ou sont informées de l'évolution des meilleures techniques disponibles.

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

L'Article 16 (2), de la Directive impose à la Commission d'organiser « l'échange d'informations entre les Etats membres et les industries intéressées au sujet des meilleures techniques disponibles, des prescriptions de contrôle y afférentes et de leur évolution » et de publier les résultats de cet échange.

L'objectif de l'échange d'informations est énoncé dans le point 25 des attendus de la Directive : « 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 Etats membres dans la mise en œuvre efficace de la présente Directive ».

La Commission (DG environnement) a créé un forum d'échange d'informations (FEI) destiné à faciliter l'application de l'Article 16 (2), et un certain nombre de groupes de travail techniques ont été mis en place sous l'égide du FEI. Le FEI et les groupes de travail techniques comprennent des représentants des Etats membres et du secteur industriel, ainsi que le prévoit l'Article 16 (2).

La présente série de documents a pour but de refléter avec précision l'échange d'informations qui s'est déroulée conformément aux dispositions de l'Article 16 (2), et de fournir à l'autorité compétente chargée de délivrer les autorisations des informations de référence dont elle pourra tenir compte pour déterminer les conditions d'autorisation. Grâce aux informations pertinentes qu'ils contiennent sur les meilleures techniques disponibles, ces documents devraient se révéler des outils précieux pour l'amélioration des performances dans le domaine de l'environnement.

### **4. Sources d'informations**

Ce document constitue un résumé des informations qui ont été recueillies auprès d'un certain nombre de sources, notamment les groupes d'experts établis pour aider la Commission, et vérifiées par les services de la Commission. Toutes les contributeurs sont reues avec gratitude.

### **5. Compréhension et utilisation du présent document**

Les informations fournies dans ce document devraient aider à désigner les MDT dans des cas précis. Lors de l'établissement des MDT et des conditions d'autorisation fondées sur les MDT, il ne faut pas perdre de vue que l'objectif global est d'atteindre un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

Le reste de cette section décrit le type d'informations fournies dans chaque partie du document.

Les chapitres 1 et 2 donnent des informations d'ordre général sur le secteur industriel concerné et les procédés industriels employés par ce dernier. Le chapitre 3 présente des données et des informations relatives aux niveaux actuels d'émission et de consommation qui dressent un bilan de la situation dans les installations existant à l'heure actuelle.

Le chapitre 4 décrit plus en détail la réduction des émissions et les autres techniques considérées comme les plus pertinentes pour désigner les MTD, ainsi que les conditions d'autorisation fondées sur les MTD.

Il présente les niveaux de consommation et d'émission que la technique en question devrait permettre d'atteindre, donne quelques estimations des coûts, aborde les problèmes d'interaction entre les milieux liés à la technique concernée et évalue la possibilité d'appliquer la technique aux types d'installations nécessitant une autorisation IPPC, par exemple les installations nouvelles, existantes, petites ou grandes. Les techniques généralement considérées comme obsolètes ne sont pas abordées.

Le chapitre 5 présente les techniques et les niveaux d'émission et de consommation jugés compatibles avec les MTD au sens large. Il s'agit ainsi d'apporter des indications générales sur les niveaux d'émission et de consommation pouvant servir de point de référence lors de la définition des conditions d'autorisation fondées sur les MTD ou lors de l'établissement de règles générales contraignantes dans le cadre de l'Article 9 (8). Il convient toutefois de souligner que le présent document ne propose pas de valeurs limites d'émission. La définition des conditions d'autorisation appropriées impliquera de prendre en considération les facteurs locaux particuliers à chaque site, tels que les caractéristiques techniques de l'installation concernée, son implantation géographique et l'environnement local. Dans le cas d'installations existantes, la viabilité économique et technique de la mise à niveau doit également entrer en ligne de compte. L'objectif du niveau élevé de protection pour l'environnement dans son ensemble imposera fréquemment de faire des compromis entre différents types de pollution et ces arbitrages subiront souvent l'influence de considérations locales.

Bien que ce document tente d'apporter des réponses à quelques-unes de ces questions, il ne peut pas les traiter de manière exhaustive. Les techniques et niveaux présentés au chapitre 5 ne seront donc pas automatiquement adaptés à toutes les installations. D'autre part, l'obligation de garantir un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble en minimisant la pollution transfrontalière ou à longue distance empêche de fixer des conditions d'autorisation sur la seule base de considérations locales. Il est par conséquent de la plus haute importance que les autorités délivrant les autorisations tiennent compte de toutes les informations du présent document.

### ***Installations de référence***

Hormis les références à la littérature, le présent document renvoie fréquemment à des installations de référence. En raison de craintes largement partagées, toutes les installations de référence sont désignées par un code (par exemple, \*199D,O,X\*), dans lequel les chiffres identifient l'installation et les lettres, le type de production sur la base suivante :

A	Principes actifs pharmaceutiques
B	Biocides et/ou produits phytosanitaires
D	Colorants et/ou pigments
E	Explosifs
F	Parfums et/ou arômes
I	Intermédiaires
L	Grand site intégré à production multiple
O	Azurants optiques
V	Vitamines
X	Autres produits de chimie organique fine

Le tableau 9.1 donne une liste de toutes les installations de référence.

## **6. Révisions et mises à jour futures**

Les meilleures techniques disponibles évoluant sans cesse, le présent document sera revu et mis à jour de manière appropriée. Il convient d'adresser tous les commentaires et suggestions au Bureau européen pour la prévention et la réduction intégrées de la pollution auprès de l'Institut de prospective technologique, à l'adresse suivante :

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla, Espagne  
 Téléphone : +34 95 4488 284  
 Fax : +34 95 4488 426  
 Courriel : [jrc-ipts-eippcb@ec.europa.eu](mailto:jrc-ipts-eippcb@ec.europa.eu)  
 Site Internet : <http://eippcb.jrc.es>



# Document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour la fabrication des produits de chimie organique fine

<b><u>PREFACE</u></b>	<b><u>XI</u></b>
<b><u>PORTÉE</u></b>	<b><u>XX</u></b>
<b><u>1 GÉNÉRALITÉS</u></b>	<b><u>1</u></b>
1.1 Le secteur	1
1.2 Questions relatives à l'environnement	2
1.3 Quelques produits	3
1.3.1 Colorants et pigments organiques	3
1.3.1.1 Aperçu général	3
1.3.1.2 Pigments	4
1.3.1.3 Aspect économique	5
Figure 1.7 : parts des principales zones géographiques dans le marché mondial des pigments organiques	6
1.3.2 Principes actifs pharmaceutiques (PAP)	6
1.3.2.1 Aperçu général	6
1.3.2.2 Exigences légales et modifications des procédés	7
1.3.2.3 Aspect économique	7
1.3.3 Vitamines	8
1.3.4 Biocides et produits phytosanitaires	9
1.3.4.1 Aperçu général	9
1.3.4.2 Modifications des procédés de fabrication des agents de protection des cultures	10
1.3.4.3 Aspect économique de la protection des cultures	11
Figure 1.13 : croissance réelle du marché de la protection des cultures en Europe de l'Ouest, 1990 - 2001	12
1.3.5 Parfums et arômes	12
1.3.6 Azurants optiques	12
1.3.7 Ignifuges	13
1.3.8 Plastifiants	15
1.3.9 Explosifs	15
<b><u>2 PROCÉDÉS ET TECHNIQUES APPLIQUÉS</u></b>	<b><u>17</u></b>
2.1 Conception : procédés et opérations unitaires	17
2.1.1 Intermédiaires	17
2.1.2 Isomères et sous-produits	18
2.2 Installations polyvalentes	19
2.3 Équipement et opérations unitaires	21
2.3.1 Réacteurs	21
2.3.1.1 Ajout de liquide dans les réacteurs	21
2.3.2 Équipement et opérations de traitement conclusif des produits	22
2.3.2.1 Séchage	22
2.3.2.2 Séparation liquide / solide	22
2.3.2.3 Distillation	23
2.3.2.4 Extraction liquide / liquide	23
2.3.3 Refroidissement	23
2.3.4 Nettoyage	24
2.3.5 Approvisionnement énergétique	24
2.3.6 Installations de vide	25
2.3.7 Récupération/réduction des gaz rejetés	27
2.3.8 Récupération/réduction appliquée aux flux d'eaux résiduelles	28
2.3.9 Eau d'extinction des incendies et protection des eaux souterraines	29
2.3.10 Récupération des solvants	30
2.4 Gestion et surveillance du site	31
2.4.1 Inventaires et surveillance des émissions	31
2.4.2 Aperçu général des sources et paramètres/polluants	32
2.4.2.1 Emission de gaz résiduaire	32
2.4.2.2 Solvants et composés organiques volatils	33
2.4.2.3 Émissions d'eaux résiduelles	33
2.4.2.4 Biodégradabilité et élimination des composés organiques	34



2.5	<u>Procédés unitaires et opérations associées</u>	37
2.5.1	<u>N-acylation</u>	37
2.5.2	<u>Alkylation aux halogénures d'alkyle</u>	38
2.5.3	<u>Condensation</u>	38
2.5.4	<u>Diazotation et couplage azoïque</u>	40
2.5.5	<u>Estérification</u>	42
2.5.6	<u>Halogénéation</u>	45
2.5.7	<u>Nitration</u>	48
2.5.8	<u>Fabrication d'alcools nitrés</u>	50
2.5.9	<u>Oxydation avec des agents inorganiques</u>	51
2.5.10	<u>Phosgénéation</u>	51
2.5.11	<u>Réductions de composés aromatiques nitrés</u>	53
2.5.11.1	<u>Réduction catalytique à l'hydrogène</u>	53
2.5.11.2	<u>Réduction au fer</u>	54
2.5.11.3	<u>Réduction au sulfure alcalin</u>	54
2.5.11.4	<u>Traitement conclusif du produit</u>	55
2.5.12	<u>Sulfonation</u>	55
2.5.13	<u>Sulfonation avec SO<sub>3</sub></u>	58
2.5.14	<u>Sulfochloration à l'acide chlorosulfonique</u>	60
2.5.15	<u>Réaction de Wittig</u>	62
2.5.16	<u>Procédés impliquant des métaux lourds</u>	63
2.6	<u>Fermentation</u>	65
2.6.1	<u>Opérations</u>	65
2.6.2	<u>Problèmes environnementaux</u>	67
2.7	<u>Activités associées</u>	69
2.7.1	<u>Formulation</u>	69
2.7.2	<u>Extraction à partir de matières naturelles</u>	70
<b>3</b>	<b><u>NIVEAUX ACTUELS D'EMISSION ET DE CONSOMMATION</u></b>	<b>71</b>
3.1	<u>Emissions dans l'air</u>	71
3.1.1	<u>Emissions de COV : aperçu général</u>	71
3.1.2	<u>Concentrations et efficacité DeNOX</u>	72
3.1.3	<u>Débits massiques</u>	75
3.2	<u>Eau résiduaire</u>	79
3.2.1	<u>Emissions et efficacité d'élimination signalées de la DCO et de la DBO<sub>5</sub></u>	79
3.2.2	<u>Emissions signalées pour les paramètres inorganiques et efficacité d'élimination des substances concernées</u>	83
3.2.3	<u>Valeurs d'émissions et toxicité signalées des AOX</u>	85
3.3	<u>Déchets</u>	86
<b>4</b>	<b><u>TECHNIQUES A PRENDRE EN CONSIDERATION POUR DETERMINER LES MTD</u></b>	<b>87</b>
4.1	<u>Prévention de l'impact environnemental</u>	88
4.1.1	<u>Chimie verte</u>	88
	<u>Avantages pour l'environnement</u>	88
4.1.2	<u>Intégration des considérations ESS dans la mise au point des procédés</u>	89
4.1.3	<u>Exemple de guide de sélection des solvants</u>	90
4.1.4	<u>Exemples d'autres conditions de synthèse et de réaction</u>	94
4.1.4.1	<u>Sulfonation avec SO<sub>3</sub> lors d'une réaction gaz-liquide</u>	94
4.1.4.2	<u>Acétylation à sec d'un naphthylamine d'acide sulfonique</u>	94
4.1.4.3	<u>Recyclage en lieu et place du traitement/de l'élimination d'OTPP</u>	95
4.1.4.4	<u>Procédés enzymatiques contre procédés chimiques</u>	97
4.1.4.5	<u>Réduction catalytique</u>	98
4.1.4.6	<u>Systèmes de réacteur microstructuré</u>	99
4.1.4.7	<u>Réactions au sein de liquides ioniques</u>	101
4.1.4.8	<u>Réactions cryogéniques</u>	102
4.1.4.9	<u>Réactions au sein de CO<sub>2</sub> supercritique</u>	103
4.1.4.10	<u>Remplacement du butyllithium</u>	104
4.1.5	<u>Extraction à partir de produits naturels</u>	105
4.1.5.1	<u>Extraction à partir de produits naturels au moyen de CO<sub>2</sub> liquide</u>	105
4.1.5.2	<u>Extraction à contre-courant</u>	105
4.1.5.3	<u>Réutilisation de la matière végétale résiduelle issue de l'extraction</u>	106
4.1.6	<u>Evaluation de la sécurité</u>	107
4.1.6.1	<u>Evaluation de la sécurité physico-chimique des réactions chimiques</u>	107

4.1.6.2	<a href="#">Prévention des réactions d'emballement</a>	111
4.1.6.3	<a href="#">Liens utiles et informations complémentaires</a>	112
4.2	<a href="#">Minimisation des impacts sur l'environnement</a>	113
4.2.1	<a href="#">Une installation polyvalente à la pointe de la technologie</a>	113
4.2.2	<a href="#">Evaluation du site avant le lancement d'un procédé</a>	114
4.2.3	<a href="#">Précautions prises dans la production d'herbicides</a>	116
4.2.4	<a href="#">Amélioration de la production d'acide naphthalène sulfonique</a>	117
4.2.5	<a href="#">Production de vide sans eau</a>	119
4.2.6	<a href="#">Pompes à vide à anneau liquide constitué de solvant</a>	121
4.2.7	<a href="#">Pompes à vide à anneau liquide en circuit fermé</a>	122
4.2.8	<a href="#">Systèmes de raclage des canalisations</a>	123
4.2.9	<a href="#">Refroidissement indirect</a>	125
4.2.10	<a href="#">Méthode du pincement</a>	126
4.2.11	<a href="#">Distillation avec couplage énergétique</a>	128
4.2.12	<a href="#">Optimisation du nettoyage de l'équipement (1)</a>	129
	<a href="#">Effets croisés</a>	130
4.2.13	<a href="#">Optimisation du nettoyage de l'équipement (2)</a>	130
4.2.14	<a href="#">Minimisation des émissions de COV (1)</a>	131
4.2.15	<a href="#">Minimisation des émissions de COV (2)</a>	132
4.2.16	<a href="#">Étanchéité à l'air des cuves</a>	133
4.2.17	<a href="#">Inertisation par choc des cuves</a>	133
4.2.18	<a href="#">Ajout de liquide dans les cuves</a>	134
4.2.19	<a href="#">Séparation solide / liquide en système fermé</a>	135
4.2.20	<a href="#">Minimisation des débits volumétriques du gaz rejeté par la distillation</a>	136
4.2.21	<a href="#">Séparation des flux d'eaux résiduelles</a>	138
4.2.22	<a href="#">Lavage du produit à contre-courant</a>	139
4.2.23	<a href="#">Exemple de contrôle d'une réaction : la copulation azoïque</a>	140
4.2.24	<a href="#">Suppression de la production des liqueurs-mères à forte teneur en sel</a>	141
4.2.25	<a href="#">Extraction réactive</a>	142
4.2.26	<a href="#">Utilisation de la perméation sous pression dans la fabrication des colorants</a>	142
4.2.27	<a href="#">Protection du sol</a>	144
4.2.28	<a href="#">Rétention de l'eau d'extinction des incendies et de l'eau de surface contaminée</a>	145
4.2.29	<a href="#">Exemple : formation des opérateurs de phosgénation</a>	146
4.2.30	<a href="#">Exemple : manutention du phosgène</a>	147
4.3	<a href="#">Gestion et traitement des flux de déchets</a>	149
4.3.1	<a href="#">Bilans et surveillance</a>	149
4.3.1.1	<a href="#">Analyse des flux de déchets d'un procédé</a>	149
4.3.1.2	<a href="#">Analyse des flux d'eaux résiduelles</a>	152
4.3.1.3	<a href="#">Charge organique réfractaire : essai de Zahn-Wellens</a>	154
4.3.1.4	<a href="#">Bilans massiques des solvants (COV), substances hautement dangereuses et métaux lourds</a>	155
4.3.1.5	<a href="#">Bilan du COT dans les flux d'eaux résiduelles</a>	158
4.3.1.6	<a href="#">Bilan des AOX dans les flux d'eaux résiduelles</a>	159
4.3.1.7	<a href="#">Surveillance du débit volumétrique du gaz rejeté par les procédés</a>	160
4.3.1.8	<a href="#">Surveillance des émissions de gaz résiduaire</a>	161
4.3.2	<a href="#">Flux de déchets des procédés unitaires</a>	162
4.3.2.1	<a href="#">Flux de déchets de la N-acylation</a>	162
4.3.2.2	<a href="#">Flux de déchets de l'alkylation aux halogénures d'alkyle</a>	163
4.3.2.3	<a href="#">Flux de déchets de la condensation</a>	166
4.3.2.4	<a href="#">Flux de déchets de la diazotation et de la copulation azoïque</a>	167
	<a href="#">Applicabilité</a>	172
4.3.2.5	<a href="#">Flux de déchets de l'halogénéation</a>	172
4.3.2.6	<a href="#">Flux de déchets de la nitration</a>	175
4.3.2.7	<a href="#">Flux de déchets de la réduction des composés aromatiques nitrés</a>	178
4.3.2.8	<a href="#">Flux de déchets de la sulfonation</a>	181
4.3.2.9	<a href="#">Flux de déchets de la sulfonation avec SO<sub>3</sub></a>	184
4.3.2.10	<a href="#">Flux de déchets de la sulfochloration</a>	185
4.3.2.11	<a href="#">Flux d'eaux résiduelles issus de la fermentation</a>	187
4.3.3	<a href="#">Récupération de solvants aromatiques et d'alcools à faible masse moléculaire</a>	189
4.3.4	<a href="#">Réutilisation et recyclage de solvants et de sous-produits</a>	192
4.3.5	<a href="#">Traitement des gaz rejetés</a>	193
4.3.5.1	<a href="#">Récupération du NO<sub>x</sub> dans les gaz rejetés</a>	193
4.3.5.2	<a href="#">Récupération du HCl dans les gaz rejetés</a>	194

4.3.5.3	<a href="#">Epuration du HCl présent dans les gaz rejetés et niveaux d'émission correspondants</a>	197
4.3.5.4	<a href="#">Récupération du brome et du HBr dans les gaz rejetés</a>	199
4.3.5.5	<a href="#">Absorption de l'excédent de chlore dans les gaz rejetés</a>	200
4.3.5.6	<a href="#">Condensation des COV issus des réacteurs et distillations</a>	201
4.3.5.7	<a href="#">Oxydation thermique des COV et co-incinération de l'effluent liquide</a>	203
4.3.5.8	<a href="#">Co-incinération des solvants halogénés usagés</a>	206
4.3.5.9	<a href="#">Stripping et oxydation thermique du méthanol</a>	207
4.3.5.10	<a href="#">Stratégie de prévention et de réduction des émissions de COV</a>	209
4.3.5.11	<a href="#">Récupération et réduction de l'acétylène</a>	210
4.3.5.12	<a href="#">Oxydation catalytique de 1,2- dichloroéthane</a>	212
4.3.5.13	<a href="#">Couplage de la concentration et de l'oxydation catalytique des COV</a>	214
4.3.5.14	<a href="#">Traitements non thermiques des gaz rejetés</a>	216
4.3.5.15	<a href="#">Induction de plasma non thermique et oxydation catalytique des COV</a>	218
4.3.5.16	<a href="#">Minimisation des pics de concentration des émissions</a>	218
4.3.5.17	<a href="#">Gestion d'une installation modulaire de traitement du gaz rejeté</a>	219
4.3.5.18	<a href="#">Sélection d'un traitement des COV et niveaux d'émissions</a>	222
4.3.5.19	<a href="#">NO<sub>x</sub> : récupération, réduction et niveaux d'émission</a>	226
4.3.5.20	<a href="#">Epuration du NH<sub>3</sub> présent dans les gaz rejetés et niveaux d'émission correspondants</a>	229
4.3.5.21	<a href="#">Epuration du SO<sub>x</sub> présent dans les gaz rejetés et niveaux d'émission correspondants</a>	230
4.3.5.22	<a href="#">Suppression des particules présentes dans les gaz rejetés</a>	231
4.3.6	<a href="#">Destruction des cyanures libres</a>	233
4.3.6.1	<a href="#">Destruction des cyanures libres à l'aide de NaOCl</a>	233
4.3.6.2	<a href="#">Destruction des cyanures libres à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></a>	234
4.3.7	<a href="#">Gestion et traitement des flux d'eaux résiduares</a>	238
4.3.7.1	<a href="#">Prétraitement des flux d'eaux résiduares par séparation</a>	238
4.3.7.2	<a href="#">Prétraitement des flux d'eaux résiduares par oxydation</a>	240
4.3.7.3	<a href="#">Options de prétraitement des flux d'eaux résiduares sur une installation de PCOF</a>	243
4.3.7.4	<a href="#">Prétraitement commun des flux d'eaux résiduares par oxydation humide avec O<sub>2</sub></a>	245
4.3.7.5	<a href="#">Prétraitement des biocides/produits phytosanitaires sur les sites de production</a>	248
4.3.7.6	<a href="#">Gestion des flux d'eaux résiduares (1)</a>	251
4.3.7.7	<a href="#">Gestion des flux d'eaux résiduares (2)</a>	252
4.3.7.8	<a href="#">Gestion des flux d'eaux résiduares (3)</a>	254
4.3.7.9	<a href="#">Flux d'eaux résiduares obligatoirement envoyés en prétraitement ou éliminés</a>	255
4.3.7.10	<a href="#">Charges organiques réfractaires (1)</a>	256
4.3.7.11	<a href="#">Charges organiques réfractaires (2)</a>	258
4.3.7.12	<a href="#">Charges organiques réfractaires (3)</a>	259
4.3.7.13	<a href="#">Charges organiques réfractaires (4)</a>	260
4.3.7.14	<a href="#">Elimination des AOX dans les flux d'eaux résiduares (1)</a>	261
4.3.7.15	<a href="#">Elimination des AOX dans les flux d'eaux résiduares (2)</a>	264
4.3.7.16	<a href="#">Elimination des AOX dans les flux d'eaux résiduares (3)</a>	266
4.3.7.17	<a href="#">AOX : retrait par nanofiltration des composés iodés présents dans les eaux résiduares</a>	268
4.3.7.18	<a href="#">Suppression des CHC et des solvants présents dans les flux d'eaux résiduares</a>	269
4.3.7.19	<a href="#">Suppression des CHC présents dans les flux d'eaux résiduares (2)</a>	271
4.3.7.20	<a href="#">Suppression des CHC présents dans les flux d'eaux résiduares (3)</a>	273
4.3.7.21	<a href="#">Retrait du nickel présent dans les eaux de procédé</a>	274
4.3.7.22	<a href="#">Suppression des métaux lourds présents dans les flux d'eaux résiduares</a>	276
4.3.7.23	<a href="#">Récupération d'iode dans les flux d'eaux résiduares</a>	278
4.3.7.24	<a href="#">Elimination de flux d'eaux résiduares très chargés en P</a>	279
4.3.8	<a href="#">Traitement de l'effluent total et niveaux d'émission correspondants</a>	280
4.3.8.1	<a href="#">Valeurs de métaux lourds pouvant être atteintes dans l'effluent total</a>	280
4.3.8.2	<a href="#">Prétraitement de l'effluent total par oxydation chimique avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></a>	281
4.3.8.3	<a href="#">STEP biologique sur le site au lieu d'une STEP externe</a>	283
4.3.8.4	<a href="#">Traitement commun avec l'eau usée municipale</a>	284
4.3.8.5	<a href="#">Preuve de l'efficacité du traitement des eaux résiduares à l'extérieur du site</a>	286
4.3.8.6	<a href="#">Traitement de l'effluent total</a>	287
4.3.8.7	<a href="#">Protection et performance des STEP biologiques (1)</a>	289
4.3.8.8	<a href="#">Protection et performance des STEP biologiques (2)</a>	291
4.3.8.9	<a href="#">Taux d'élimination de la DCO : flux d'eaux résiduares</a>	293
4.3.8.10	<a href="#">Compréhension des niveaux d'émission de DCO et des taux d'élimination</a>	294
4.3.8.11	<a href="#">Taux d'élimination et niveaux d'émission de la DBO</a>	298
4.3.8.12	<a href="#">Taux d'élimination et niveaux d'émission des AOX</a>	300

4.3.8.13	Niveaux d'émission correspondant à la DIM	302
4.3.8.14	Niveaux d'émission de l'azote	304
4.3.8.15	Elimination de l'azote inorganique dans les eaux résiduaires	305
4.3.8.16	Elimination du phosphore dans les eaux résiduaires	306
4.3.8.17	Niveaux d'émission du phosphore	307
4.3.8.18	Suivi biologique des effluents issus de la production des principes actifs	309
4.3.8.19	L'EGE, un outil de gestion du traitement des flux d'eaux résiduaires	311
4.3.8.20	Surveillance en continu de la toxicité et du COT	312
4.3.8.21	Surveillance de l'effluent total avant et après le traitement biologique	314
4.4	Outils de gestion de l'environnement	316
<b>5</b>	<b>MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES</b>	<b>323</b>
5.1	Prévention et minimisation de l'impact sur l'environnement	325
5.1.1	Prévention de l'impact sur l'environnement	325
5.1.1.1	Intégration des aspects d'environnement, de santé et de sécurité dans l'élaboration des procédés	325
5.1.1.2	Sécurité des procédés et prévention des réactions d'emballement	326
5.1.2	Minimisation de l'impact sur l'environnement	327
5.1.2.1	Conception de l'installation	327
5.1.2.2	Options de protection du sol et de rétention de l'eau	327
5.1.2.3	Minimisation des émissions de COV	328
5.1.2.4	Minimisation des débits et charges volumétriques de gaz rejeté	328
5.1.2.5	Minimisation du volume et de la charge des flux d'eaux résiduaires	329
5.1.2.6	Minimisation de la consommation énergétique	330
5.2	Gestion et traitement des flux de déchets	332
5.2.1	Bilans massiques et analyse des flux de déchets des procédés	332
5.2.2	Réutilisation des solvants	333
5.2.3	Traitement des gaz rejetés	334
5.2.3.1	Sélection des techniques de récupération/réduction des COV et niveaux d'émission pouvant être atteints	334
5.2.3.2	Récupération/réduction des NO <sub>x</sub>	336
5.2.3.3	Récupération/réduction de HCl, Cl <sub>2</sub> et HBr/Br <sub>2</sub>	337
5.2.3.4	Niveaux d'émission de NH <sub>3</sub>	338
5.2.3.5	Suppression du SO <sub>x</sub> présent dans les gaz rejetés	338
5.2.3.6	Suppression des particules présentes dans les gaz rejetés	338
5.2.3.7	Suppression des cyanures libres présents dans les gaz rejetés	338
5.2.4	Gestion et traitement des flux d'eaux résiduaires	339
5.2.4.1	Flux d'eaux résiduaires habituellement envoyés vers la séparation, le prétraitement ou l'élimination	339
5.2.4.2	Traitement des flux d'eaux résiduaires à forte charge organique réfractaire	339
5.2.4.3	Suppression des solvants présents dans les flux d'eaux résiduaires	340
5.2.4.4	Suppression des composés halogénés présents dans les flux d'eaux résiduaires	341
5.2.4.5	Prétraitement des flux d'eaux résiduaires contenant des métaux lourds	341
5.2.4.6	Destruction des cyanures libres	342
5.2.4.7	Traitement biologique des eaux résiduaires	342
5.2.4.8	Surveillance de l'effluent total	344
5.3	Management environnemental	345
<b>6</b>	<b>TECHNIQUES EMERGENTES</b>	<b>347</b>
6.1	Amélioration du mélange	347
6.2	Intensification du processus	349
6.3	Synthèse organique assistée par micro-ondes	351
6.4	Systèmes de réacteur à flux constant	353
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONS</b>	<b>356</b>
7.1	Qualité de l'échange d'informations	356
7.2	Recommandations pour de futurs travaux	357
<b>8</b>	<b>GLOSSAIRE</b>	<b>359</b>
8.1	Abréviations et définitions	359
<b>9</b>	<b>ANNEXES</b>	<b>366</b>
9.1	Description des installations de référence	366



## Liste des figures

<a href="#">Figure 1.1 : répartition sectorielle des ventes de l'industrie chimique dans l'UE (2003)</a>	1
<a href="#">Figure 1.2 : nombre d'entreprises et ventes en fonction de l'effectif</a>	2
<a href="#">Figure 1.3: gestion des flux de déchets</a>	3
<a href="#">Figure 1.5 : principales utilisations des pigments organiques</a>	5
<a href="#">Figure 1.6 : parts des grands fabricants dans le marché mondial des colorants textiles</a>	5
<a href="#">Figure 1.7 : parts des principales zones géographiques dans le marché mondial des pigments organiques</a>	6
<a href="#">Figure 1.8 : exemples de PAP</a>	7
<a href="#">Tableau 1.3 : données économiques de l'industrie pharmaceutique européenne</a>	8
<a href="#">Figure 1.9 : utilisation des vitamines par secteur</a>	9
<a href="#">Figure 1.10 : Exemples de biocides et de produits phytosanitaires</a>	10
<a href="#">Figure 1.11 : marché européen de la protection des cultures en pourcentages, 2001</a>	11
<a href="#">Figure 1.12 : marché d'Europe de l'Ouest (UE et AELE) par types de produits, 2001</a>	11
<a href="#">Figure 1.13 : croissance réelle du marché de la protection des cultures en Europe de l'Ouest, 1990 - 2001</a>	12
<a href="#">Figure 1.14 : exemples de parfums et d'arômes</a>	12
<a href="#">Figure 1.15 : exemples d'azurants optiques</a>	13
<a href="#">Figure 1.16 : exemples d'ignifuges</a>	14
<a href="#">Figure 1.17 : marché mondial des composés ignifuges bromés par zone</a>	14
<a href="#">Figure 1.18 : composition du marché par matériaux ignifuges</a>	14
<a href="#">Figure 1.19 : exemples de plastifiants</a>	15
<a href="#">Figure 1.20 : exemples d'explosifs organiques</a>	16
<a href="#">Figure 2.1 : exemple de synthèse utilisant plusieurs procédés unitaires</a>	18
<a href="#">Figure 2.2 : disposition classique d'une installation polyvalente</a>	19
<a href="#">Figure 2.3 : exemple d'utilisation des cuves d'un bâtiment de production</a>	20
<a href="#">Figure 2.4 : réacteur agité (régulation classique de la température, à gauche) et réacteur en boucle (à droite)</a>	21
<a href="#">Figure 2.5 : exemple d'installation fournissant de l'énergie avec deux chaudières</a>	25
<a href="#">Figure 2.6 : techniques classiques de récupération/réduction des gaz rejetés par les sites de PCOF</a>	27
<a href="#">Figure 2.7 : techniques classiques de récupération/réduction des flux d'eaux résiduelles sur les sites de PCOF</a>	28
<a href="#">Figure 2.8 : unités habituelles de traitement permettant la récupération des solvants sur les sites de PCOF</a>	30
<a href="#">Figure 2.9 : exemples de composés aromatiques ayant une biodégradabilité supérieure à 80 %</a>	35
<a href="#">Figure 2.10 : exemples de composés aromatiques ayant une biodégradabilité inférieure à 80 %</a>	36
<a href="#">Figure 2.11 : séquence habituelle d'opérations de N-acétylation et flux de déchets correspondants</a>	38
<a href="#">Figure 2.12 : diazotation et couplage azoïque</a>	40
<a href="#">Figure 2.13 : séquence classique d'opérations de diazotation et de couplage azoïque</a>	41
<a href="#">Figure 2.14 : estérification courante</a>	42
<a href="#">Figure 2.15 : séquence classique d'opérations d'estérification</a>	43
<a href="#">Figure 2.16 : techniques de réduction appliquées aux flux de déchets de l'estérification</a>	44
<a href="#">Figure 2.17 : chloration de la chaîne latérale des dérivés du toluène</a>	46
<a href="#">Figure 2.18 : séquence classique d'opérations d'halogénéation créant des produits distillables</a>	47
<a href="#">Figure 2.19 : séquence classique d'opérations pour l'halogénéation avec précipitation des produits</a>	47
<a href="#">Figure 2.20 : nitration d'un composé aromatique</a>	48
<a href="#">Figure 2.21 : séquence classique d'opérations de nitration</a>	49
<a href="#">Figure 2.22 : installation classique de fabrication d'alcools nitrés</a>	50
<a href="#">Figure 2.23 : réduction catalytique de composés aromatiques nitrés</a>	53
<a href="#">Figure 2.24 : séquence classique d'opérations de réduction d'un composé aromatique nitré</a>	55
<a href="#">Figure 2.25 : sulfonation d'un système aromatique</a>	56
<a href="#">Figure 2.26 : séquence classique d'opérations de sulfonation</a>	57
<a href="#">Figure 2.27 : sulfonation avec SO<sub>3</sub></a>	58
<a href="#">Figure 2.28 : sulfonation avec SO<sub>3</sub> en phase liquide</a>	59
<a href="#">Figure 2.29 : sulfonation avec SO<sub>3</sub> lors d'une réaction gaz-liquide</a>	59
<a href="#">Figure 2.30 : sulfochloration à l'acide chlorosulfonique</a>	60
<a href="#">Figure 2.31 : séquence classique d'opérations de sulfochloration</a>	61
<a href="#">Figure 2.32 : séquences classiques d'opérations de fermentation et de traitement en aval</a>	66
<a href="#">Figure 2.33 : techniques de réduction appliquées aux flux de déchets de la fermentation</a>	68
<a href="#">Figure 3.1 : composition des émissions de COV du secteur des PCOF en Espagne</a>	71
<a href="#">Figure 4.1 : étapes du traitement destiné à éliminer l'OTPP</a>	95
<a href="#">Figure 4.2 : étapes de conversion de l'OTPP en TPP</a>	97
<a href="#">Figure 4.3 : bilans globaux d'une réaction de Wittig avec et sans recyclage de l'OTPP</a>	97

Figure 4.4 : microréacteur à cinq plaques destiné à la synthèse d'un précurseur de vitamine .....	100
Figure 4.5 : système de réacteur supercritique .....	103
Figure 4.6 : procédure d'évaluation de la sécurité .....	109
Figure 4.7 : stratégie d'évaluation itérative pour les opérations normales .....	110
Figure 4.8 : évaluation de deux sites au sujet du transport .....	115
Figure 4.9 : évaluation de deux sites concernant les flux de déchets d'une nouvelle production .....	115
Figure 4.10 : exemple de génération du vide sans contamination de l'eau .....	119
Figure 4.11 : configuration d'une pompe à anneau liquide en i-propanol .....	121
Figure 4.12 : caractéristiques habituelles d'un racleur dans une canalisation d'application industrielle .....	124
Figure 4.13 : deux flux chauds .....	126
Figure 4.14 : courbe composite chaude .....	126
Figure 4.15 : courbes composites indiquant les objectifs de pincement et de consommation énergétique .....	127
Figure 4.16 : représentation schématique des systèmes au-dessus et au-dessous du pincement .....	127
Figure 4.17 : transfert de chaleur d'un bord à l'autre du pincement, de la source froide vers la source chaude .....	127
Figure 4.18 : distillation de DMF avec couplage énergétique .....	129
Figure 4.19 : exemple de système de distillation fermé .....	137
Figure 4.20 : séparation des flux d'eaux résiduelles provenant d'un bâtiment de production .....	138
Figure 4.21 : lavage d'un produit à contre-courant dans la fabrication du TNT .....	139
Figure 4.22 : séparation d'un produit à l'aide de la perméation sous pression .....	143
Figure 4.23 : comparaison entre l'essai de rapport DBO/COT et l'essai de Zahn-Wellens sur les liqueurs-mères .....	154
Figure 4.24 : exemple de bilan du COT dans les flux d'eaux résiduelles .....	158
Figure 4.25 : exemple de bilan des AOX dans les flux d'eaux résiduelles .....	159
Figure 4.26 : courbe de COT dans deux chaînes de production partageant le même système de réduction .....	161
Figure 4.27 : techniques de récupération/réduction des flux de déchets provenant de la N-acylation .....	163
Figure 4.28 : techniques de récupération/réduction des flux de déchets de l'alkylation aux halogénures d'alkyle .....	165
Figure 4.29 : techniques de récupération/réduction des flux de déchets de la condensation .....	166
Figure 4.30 : techniques de réduction appliquées aux flux de déchets provenant de la diazotation et du couplage azoïque .....	168
Figure 4.31 : techniques de récupération/réduction des flux de déchets de l'halogénéation .....	172
Figure 4.32 : techniques de réduction appliquées aux flux de déchets de la nitration .....	177
Figure 4.33 : traitement des flux de déchets issus de la réduction des composés nitroaromatiques .....	178
Figure 4.34 : techniques de réduction appliquées aux flux de déchets de la sulfonation .....	183
Figure 4.35 : techniques de réduction appliquées à la sulfonation avec SO <sub>3</sub> .....	184
Figure 4.36 : traitement des flux de déchets issus de la sulfochloration .....	186
Figure 4.37 : récupération du toluène .....	190
Figure 4.38 : récupération et séparation d'un mélange toluène/méthanol .....	190
Figure 4.39 : récupération du toluène à partir de rejets gazeux .....	191
Figure 4.40 : récupération d'un mélange toluène/méthanol à partir de rejets gazeux .....	191
Figure 4.41 : récupération du NO <sub>x</sub> dans les gaz rejetés, à l'aide d'une cascade d'épurateurs .....	193
Figure 4.42 : récupération du HCl dans le gaz de combustion .....	194
Figure 4.43 : concentrations du HCl émis par des sources ponctuelles .....	198
Figure 4.44 : débits massiques du HCl émis par des sources ponctuelles .....	198
Figure 4.45 : système d'épuration pour récupération/retrait de HBr et Br <sub>2</sub> .....	199
Figure 4.46 : absorption de l'excédent de chlore .....	201
Figure 4.47 : condensation en deux étapes à partir d'un réacteur .....	202
Figure 4.48 : installation modulaire de traitement thermique des gaz résiduels et effluents liquides .....	204
Figure 4.49 : stripping et oxydation thermique du méthanol des flux d'eaux résiduelles .....	208
Figure 4.50 : système de récupération d'acétylène .....	211
Figure 4.51 : oxydation catalytique d'un rejet gazeux contenant du 1,2-dichloréthane .....	213
Figure 4.52 : couplage de la concentration et de l'oxydation catalytique des COV .....	214
Figure 4.53 : lissage des pics de concentration des émissions .....	219
Figure 4.54 : concentrations des COV émis par des sources ponctuelles PCOF .....	223
Figure 4.55 : débits massiques des COV émis par des sources ponctuelles PCOF .....	224
Figure 4.56 : concentrations du NO <sub>x</sub> émis par des sources ponctuelles .....	226
Figure 4.57 : débits massiques du NO <sub>x</sub> émis par des sources ponctuelles .....	226
Figure 4.58 : effet du changement de la valeur de consigne NO <sub>x</sub> pour la RSNC dans le cas de *020A, I* .....	227
Figure 4.59 : concentrations du NH <sub>3</sub> dans les émissions des sources ponctuelles .....	229



Figure 4.60 : débits massiques du $\text{NH}_3$ émis par les sources ponctuelles .....	229
Figure 4.61 : concentrations du $\text{SO}_x$ dans les émissions des sources ponctuelles.....	230
Figure 4.62 : débits massiques du $\text{SO}_x$ émis par des sources ponctuelles.....	231
Figure 4.63 : concentrations des particules dans les émissions des sources ponctuelles.....	232
Figure 4.64 : débits massiques des particules émises par des sources ponctuelles.....	232
Figure 4.65 : destruction des cyanures.....	233
Figure 4.66 : destruction des cyanures à l'aide de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	236
Figure 4.67 : options de prétraitement/traitement établies par *010A, B, D, I, X*.....	243
Figure 4.68 : prétraitement commun par oxydation humide avec $\text{O}_2$ .....	245
Figure 4.69 : résultats de l'évaluation de flux d'eaux résiduaires d'origine extérieure.....	246
Figure 4.70 : gestion des flux d'eaux résiduaires sur les installations de référence.....	251
Figure 4.71 : décision prise dans l'installation de référence.....	252
Figure 4.72 : décisions prises dans les installations de référence.....	256
Figure 4.73 : décisions prises dans l'installation de référence.....	260
Figure 4.74 : concentrations des AOX dans les flux entrants et sortants des STEP biologiques.....	262
Figure 4.75 : traitement des flux d'eaux résiduaires contenant des AOX.....	264
Tableau 4.75 : propriétés classiques des flux d'eaux résiduaires du cas considéré.....	266
Figure 4.76 : installation membranaire à deux étapes supprimant les AOX des flux d'eaux résiduaires.....	266
Figure 4.77 : prétraitement des CHC.....	271
Figure 4.78 : retrait du nickel présent dans les eaux de procédé.....	274
Figure 4.79 : sélection des flux d'eaux résiduaires envoyés au traitement des métaux lourds.....	276
Figure 4.80 : traitement de l'effluent total avec deux étapes biologiques et une étape de charbon actif.....	287
Figure 4.81 : niveaux d'émission de $\text{NH}_4\text{-N}$ sur trois périodes sélectionnées entre 2002 et 2004.....	292
Figure 4.82 : taux d'élimination et niveaux d'émission de DCO des STEP biologiques sur les sites de PCOF.....	295
Figure 4.83 : courbe d'élimination de DCO pour le traitement biologique d'un effluent total.....	295
Figure 4.84 : flux entrant et rejet d'une STEP biologique sur un site polyvalent.....	296
Figure 4.85 : débit volumétrique entrant dans la STEP biologique de *043A, I*.....	296
Figure 4.86 : taux d'élimination de la DBO en fonction du niveau d'émission de DBO atteint.....	298
Figure 4.87 : taux d'élimination et niveaux d'émission des AOX.....	300
Figure 4.88 : valeurs de toxicité issues de l'évaluation de l'effluent total.....	302
Figure 4.89 : niveaux d'émission d'azote après la STEP biologique.....	304
Figure 4.90 : niveaux totaux d'entrée et de sortie du phosphore pour les STEP biologiques des sites de PCOF.....	307
Figure 4.91 : toxicité aiguë résiduelle et moyenne dans l'effluent de *040A, B, I*.....	309
Figure 4.92 : principe de la surveillance de toxicité en continu.....	312
Figure 5.1 : MTD pour la sélection des techniques de récupération/réduction des COV.....	336
Figure 6.1 : comparaison entre la régulation classique de la température et la régulation à flux constant.....	353

## Liste des tableaux

Tableau 1.1 : classification des colorants par utilisation ou procédé d'application	4
Tableau 1.2 : restructuration des principaux fabricants de colorant en Europe de l'Ouest	6
Tableau 1.3 : données économiques de l'industrie pharmaceutique européenne	8
Tableau 1.4 : composés et groupes classés comme vitamines	9
Tableau 1.5 : groupes de pesticides correspondant aux divers types de parasites	10
Tableau 2.1 : principaux procédés et opérations unitaires employés dans la chimie organique fine	17
Tableau 2.2 : exemples d'intermédiaires primaires et d'intermédiaires	18
Tableau 2.3 : exemple de formation d'isomères et de sous-produits	19
Tableau 2.4 : refroidissement direct et indirect	24
Tableau 2.5 : quelques types de pompes et leurs principaux problèmes environnementaux	26
Tableau 2.6 : instruments habituels pour établir un inventaire des émissions	31
Tableau 2.7 : aperçu des sources et polluants des émissions de gaz résiduaire	32
Tableau 2.8 : quelques solvants employés dans le secteur des PCOF	33
Tableau 2.9 : valeurs limites pour la fabrication des produits pharmaceutiques dans la directive COV	33
Tableau 2.10 : aperçu des sources de flux d'eaux résiduaires, des contaminants et des paramètres importants	34
Tableau 2.11 : méthodes d'essai sélectionnées pour la dégradation des produits chimiques organiques	35
Tableau 2.12 : exemples de flux d'eaux résiduaires issus de l'estérification	43
Tableau 2.13 : aperçu des oxydations avec agents inorganiques	51
Tableau 2.14 : exemples de flux de déchets des oxydations	51
Tableau 2.15 : comparaison de quelques gaz toxiques	52
Tableau 2.16 : procédés classiques impliquant des métaux lourds	63
Tableau 2.17 : exemple de flux de déchet issu de procédés impliquant des métaux lourds	64
Tableau 2.18 : exemples de flux de déchets de la fermentation	67
Tableau 2.19 : exemples classiques de flux de déchets des activités de formulation	69
Tableau 2.20 : exemples classiques de flux de déchets issus des extractions	70
Tableau 3.1 : concentrations et efficacité DeNO <sub>x</sub> pour les émissions dans l'air de quelques paramètres sélectionnés	75
Tableau 3.2 : débits massiques des émissions par les sources ponctuelles	78
Tableau 3.3 : émissions, débits volumétriques et efficacité d'élimination de la DCO et de la DBO <sub>5</sub>	82
Tableau 3.4 : émissions et efficacité d'élimination des paramètres inorganiques	84
Tableau 3.5 : valeurs d'émissions et toxicité des AOX	85
Tableau 3.6 : déchets produits par 20 entreprises de PCOF en Catalogne, Espagne	86
Tableau 4.1 : plan de présentation des techniques de ce chapitre	87
Tableau 4.2 : intégration des aspects d'environnement, de santé et de sécurité dans la mise au point des procédés	89
Tableau 4.3 : guide de sélection des solvants provenant de *016A, I*	92
Tableau 4.4 : propriétés prises en considération et notées dans le guide de sélection des solvants provenant de *016A, I*	93
Tableau 4.5 : exemple de création d'OTPP par réaction de Wittig	95
Tableau 4.6 : comparaison des procédés enzymatique et chimique	98
Tableau 4.7 : comparaison des coûts d'une production pilote dans une cuve à fonctionnement discontinu et dans le microréacteur	101
Tableau 4.8 : effets dus aux écarts des procédés chimiques ou du fonctionnement de l'installation	111
Tableau 4.9 : précautions prises sur le site de production d'herbicides indiqué	116
Tableau 4.10 : bilan massique de la fabrication d'acide J (procédé classique)	117
Tableau 4.11 : révision du procédé d'acide H	118
Tableau 4.12 : comparaison des frais d'exploitation de deux techniques de génération du vide	121
Tableau 4.13 : exemple d'application des systèmes de raâclage	124
Tableau 4.14 : comparaison des coûts d'un système classique et d'un système de raclage des canalisations	125
Tableau 4.15 : exemple de volumes de gaz rejetés par l'inertisation	134
Tableau 4.16 : modification du procédé pour éviter l'ajout de sel	141
Tableau 4.17 : avantages pour l'environnement de la séparation d'un produit par perméation sous pression	143
Tableau 4.18 : mesures visant à limiter les risques liés aux opérations de stockage et de manutention du phosgène	149
Tableau 4.19 : analyse des flux de déchets d'un procédé, diagramme de flux	150
Tableau 4.20 : analyse des flux de déchets d'un procédé, propriétés des flux d'eaux résiduaires	151
Tableau 4.21 : exemple d'analyse des flux d'eaux résiduaires provenant d'une installation polyvalente	153
Tableau 4.22 : bilan massique d'un site chimique	156

Tableau 4.23 : profil de surveillance de substances précises (mg/m <sup>3</sup> , valeurs relevées toutes les 30 minutes).....	161
Tableau 4.24 : exemple de traitement des flux de déchets de la N-acétylation.....	163
Tableau 4.25 : exemples de traitement des flux de déchets de l'alkylation aux halogénures d'alkyle.....	165
Tableau 4.26 : exemples de traitement des flux de déchets de la condensation.....	167
Tableau 4.27 : exemples de flux de déchets de la diazotation et de la copulation azoïque.....	169
Tableau 4.28 : exemples de flux de déchets issus de la fabrication de colorants azoïques impliquant des métaux lourds.....	170
Tableau 4.29 : exemples de liqueurs-mères et d'eaux de lavage de la diazotation/copulation azoïque.....	171
Tableau 4.30 : exemples de traitement des flux de déchets de l'halogénéation.....	174
Tableau 4.31 : exemples des flux de déchets de la nitration.....	176
Tableau 4.32 : traitement des flux de déchets issus de la réduction des composés nitroaromatiques.....	179
Tableau 4.33 : exemple de flux de déchets de la sulfonation.....	181
Tableau 4.34 : exemples de flux d'eaux résiduelles provenant de la sulfonation.....	182
Tableau 4.35 : exemple de flux de déchet provenant de la sulfochloration.....	186
Tableau 4.36 : exemple de flux d'eaux résiduelles provenant d'une unité de fermentation.....	188
Tableau 4.37 : émissions de NO <sub>x</sub> dues à la récupération du NO <sub>x</sub> dans les gaz rejetés.....	194
Tableau 4.38 : niveaux d'émission de gaz résiduel obtenus après récupération du HCl.....	195
Tableau 4.39 : niveaux d'eau résiduel obtenus à la sortie de l'étape d'absorption finale.....	196
Tableau 4.40 : débit massique envoyé au système de récupération de HCl.....	196
Tableau 4.41 : avantages financiers de la récupération du HCl.....	197
Tableau 4.42 : émissions d'un système de récupération/retrait de HBr/Br <sub>2</sub> .....	200
Tableau 4.43 : niveaux d'émission pouvant être atteints dans le traitement thermique du gaz résiduel.....	204
Tableau 4.44 : aperçu des limites et restriction au traitement thermique des rejets gazeux.....	205
Tableau 4.45 : aperçu des coûts et avantages économiques du traitement thermique du gaz résiduel.....	206
Tableau 4.46 : calcul des économies réalisées grâce au remplacement du gaz naturel.....	206
Tableau 4.47 : exemple d'évaluation des niveaux de PCDD/F, BPC et HAP dans un incinérateur exploité à différentes températures avec différents temps de séjour.....	207
Tableau 4.48 : données d'exploitation du stripping et de l'oxydation thermique.....	209
Tableau 4.49 : coûts d'exploitation de l'association stripping et oxydation thermique.....	209
Tableau 4.50 : niveau d'émission atteint pour le 1,2-dichloréthane.....	213
Tableau 4.51 : valeurs d'émission pouvant être atteintes dans une installation modulaire de réduction.....	221
Tableau 4.52 : exemples de niveaux d'émission des COV provenant d'épurateurs qui ont ensuite été remplacés par une oxydation thermique.....	222
Tableau 4.53 : exemples de concentrations des COV et de débits massiques des sources ponctuelles.....	223
Tableau 4.54 : estimation des coûts par tonne de COV retirés.....	225
Tableau 4.55 : émissions de NO <sub>x</sub> par les systèmes d'oxydation thermique/incinérateurs.....	227
Tableau 4.56 : consommation d'urée d'une RSNC en fonction de la valeur de consigne NO <sub>x</sub> .....	228
Tableau 4.57 : NO <sub>x</sub> émis par la nitration et la récupération des acides usagés.....	228
Tableau 4.58 : valeurs d'émission obtenues après la destruction des cyanures.....	234
Tableau 4.59 : données d'exploitation pour la destruction des cyanures.....	234
Tableau 4.60 : valeurs d'émission obtenues après la destruction des cyanures.....	237
Tableau 4.61 : données d'exploitation pour la destruction des cyanures à l'aide de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	237
Tableau 4.62 : exemples classiques d'attribution des flux d'eaux résiduelles aux options de traitement (le paramètre ou la cause décisive est en gras).....	243
Tableau 4.63 : exemples et résultats de flux d'eaux résiduelles traités par oxydation humide avec O <sub>2</sub> .....	246
Tableau 4.64 : données d'exploitation de l'oxydation humide avec O <sub>2</sub> sur le site *088I, X*.....	248
Tableau 4.65 : données d'exploitation et de performance de l'ozonolyse.....	249
Tableau 4.66 : prétraitement des flux d'eaux résiduelles issus de la production de biocides/produits phytosanitaires.....	250
Tableau 4.67 : dégradabilité/capacité d'élimination d'un effluent total après prétraitement des flux individuels d'eau résiduel.....	253
Tableau 4.68 : flux d'eaux résiduelles obligatoirement envoyés en prétraitement ou éliminés.....	255
Tableau 4.69 : exemple d'évaluation de la charge organique réfractaire d'un procédé.....	256
Tableau 4.70 : élimination des AOX et rejets consécutifs au traitement biologique de l'eau résiduel.....	261
Tableau 4.71 : autres exemples d'élimination des AOX.....	262
Tableau 4.72 : effet du prétraitement sur les AOX entrant dans la STEP biologique.....	264
Tableau 4.73 : propriétés classiques des flux d'eaux résiduelles du cas considéré.....	266
Tableau 4.74 : suppression des solvants contenus dans les eaux résiduelles du site *082A, I*.....	269
Tableau 4.75 : comparaison des coûts d'élimination et des coûts de précipitation et de filtration du régénérat.....	275
Tableau 4.76 : suppression des métaux lourds présents dans les flux d'eaux résiduelles et niveau d'émission consécutif.....	276

<a href="#">Tableau 4.77 : autres exemples de suppression des métaux lourds et niveaux d'émission consécutifs</a> ...	277
<a href="#">Tableau 4.78 : exemples de flux d'eaux résiduaire contenant de l'iode</a> .....	278
<a href="#">Tableau 4.79 : liqueurs-mères contenant du phosphore destiné à l'élimination</a> .....	279
<a href="#">Table 4.80 : valeurs de métaux lourds pouvant être atteintes dans l'effluent total</a> .....	280
<a href="#">Tableau 4.81 : exemples d'application de l'oxydation chimique avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></a> .....	282
<a href="#">Tableau 4.82 : valeurs d'émission pouvant être atteintes après la STEP biologique</a> .....	289
<a href="#">Tableau 4.83 : installation et niveaux d'émission de N de la STEP biologique actuelle avant modernisation</a> .....	291
<a href="#">Tableau 4.84 : autre possibilité de traitement de l'effluent total</a> .....	294
<a href="#">Tableau 4.85 : facteurs influençant les taux d'élimination de DCO dans les STEP biologiques</a> .....	295
<a href="#">Tableau 4.86 : programme de surveillance appliqué dans les installations de référence</a> .....	315
<a href="#">Tableau 5.1 : paramètres d'évaluation des flux d'eaux résiduaire</a> .....	333
<a href="#">Tableau 5.2 : niveaux d'émission de COV associés aux MTD pour les techniques non oxydantes de récupération/réduction de la pollution</a> .....	334
<a href="#">Tableau 5.3 : niveaux d'émission de carbone organique total associés aux MTD pour l'oxydation thermique/incinération ou l'oxydation catalytique</a> .....	335
<a href="#">Tableau 5.4 : critères de sélection pour l'oxydation catalytique et l'oxydation thermique/incinération</a> ..	336
<a href="#">Tableau 5.5 : niveaux d'émission de NO<sub>x</sub> associés aux MTD</a> .....	337
<a href="#">Tableau 5.6 : niveaux d'AOX associés aux MTD à l'entrée de la STEP biologique du site ou à l'entrée du réseau d'égouts municipal</a> .....	341
<a href="#">Tableau 5.7 : niveaux de métaux lourds associés aux MTD à l'entrée de la STEP biologique du site ou à l'entrée du réseau d'égouts municipal</a> .....	342
<a href="#">Tableau 5.8 : MTD pour les rejets de la STEP biologique</a> .....	344
<a href="#">Tableau 7.1 : calendrier des travaux sur le BREF relatif aux produits de chimie organique fine</a> .....	356
<a href="#">Tableau 7.2 : recommandations pour les futurs travaux relatifs aux émissions de COV dans l'air</a> .....	357
<a href="#">Tableau 7.3 : sujets sur lesquels trop peu d'informations ont été recueillies pour une évaluation sur le principe des MTD</a> .....	358
<a href="#">Tableau 9.1 : description des installations de référence</a> .....	368

## PORTEE

Le présent BREF sur les produits de chimie organique fine (PCOF) s'intéresse à la fabrication discontinue des produits chimiques organiques dans les installations polyvalentes. Il vise plus précisément les sections suivantes de l'Annexe I de la Directive IPPC :

- 4.1j Colorants et pigments
- 4.4 Produits phytosanitaires et biocides
- 4.5 Produits pharmaceutiques (procédé chimiques et biologiques)

et

- 4.6 Explosifs

en ce qui concerne la fabrication des composés organiques.

Toujours au sujet de la fabrication discontinue dans les installations polyvalentes, ce BREF traite des catégories suivantes de produits chimiques, bien qu'elles ne soient pas explicitement nommées dans l'Annexe I :

- intermédiaires organiques
- agents tensioactifs spécialisés
- arômes, parfums, phéromones
- plastifiants
- vitamines (faisant partie des produits pharmaceutiques)
- azurants optiques (faisant partie des colorants et pigments)
- ignifuges

Cette liste n'est pas exhaustive et aucun seuil spécifique n'a été fixé pour définir la production en grands volumes, ce qui sous-entend qu'un site de production PCOF peut également comporter des chaînes de production consacrées à la fabrication de produits en « plus grand » volume, en mode discontinu, semi-discontinu ou continu.

Le présent BREF couvre une immense variété de substances produites. Il ne décrit donc pas la production de produits spécifiques et individuels, mais s'intéresse à l'infrastructure habituelle d'un site classique, ainsi qu'aux processus et activités ayant un impact important sur l'environnement. Ce document ne peut pas et n'a pas pour but de remplacer les manuels de « chimie verte ». Il ne fournit en effet que des indications générales destinées à orienter la première étape de conception des procédés et s'attache principalement aux modifications des procédés et à la gestion des flux de déchets inévitables.

### **Liens avec le BREF sur les CWW [31, Commission Européenne, 2003]**

Le BREF sur les « Systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique » (CWW) décrit les techniques applicables à tout le spectre de l'industrie chimique. Les conclusions de ce BREF sont par conséquent génériques et ne tiennent pas compte des particularités de fabrication des produits de chimie organique fine.

Partant des résultats du BREF sur les CWW, le BREF sur les PCOF évalue plus finement les techniques abordées dans le contexte des PCOF. Il étudie principalement l'effet du mode d'exploitation (production discontinue, campagnes de production, changement fréquent de produit) sur la sélection et l'applicabilité des techniques de traitement, ainsi que les contraintes implicites inhérentes à la gestion d'un site polyvalent. Par ailleurs, des informations et données spécifiques aux PCOF permettent d'évaluer la performance et d'en tirer des conclusions.

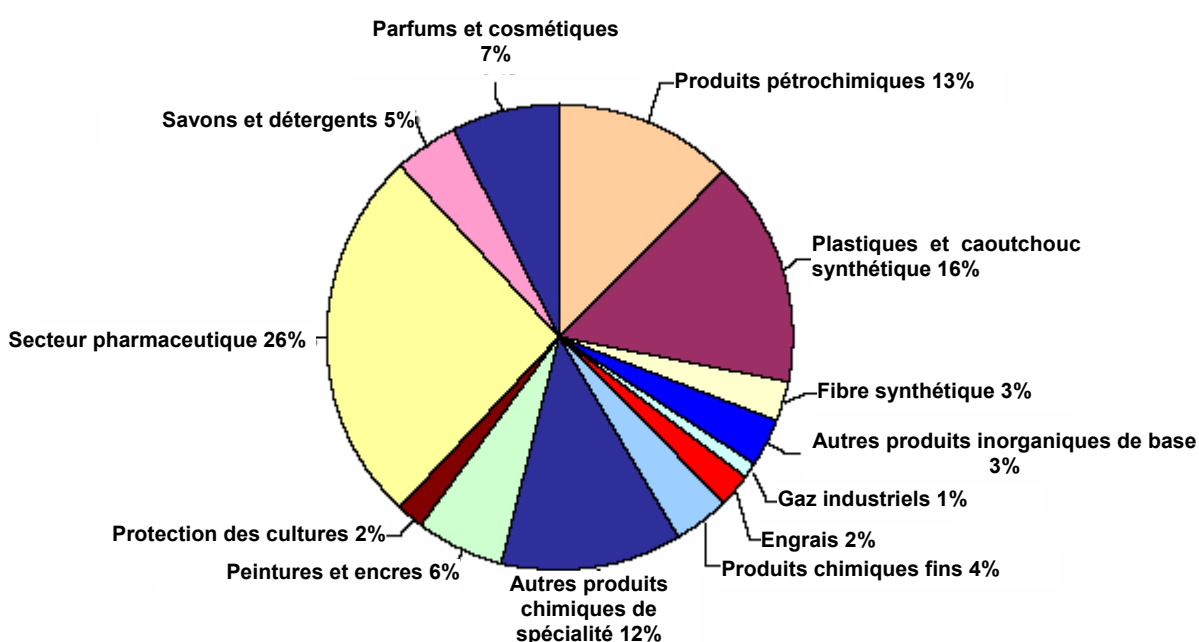
# 1 GENERALITES

## 1.1 Le secteur

[18, CEFIC, 2003]

L'industrie chimique contribue considérablement à l'économie de l'UE, grâce à des ventes dépassant 519 milliards EUR et un excédent commercial de 65 milliards EUR, ce qui en fait la première industrie exportatrice d'Europe. Tous les secteurs de l'industrie chimique, en particulier celui des produits de chimie organique fine (PCOF), sont exposés à la concurrence sur le marché mondial.

En Europe, l'industrie chimique est le troisième secteur d'activité en terme de salariés. Elle emploie directement 1,7 millions de personnes et fournit indirectement du travail à 3 autres millions. On estime que le secteur des PCOF emploie plus de 0,6 million de personnes et génère un chiffre d'affaires de 125 milliards EUR. Les employeurs habituels sont à la fois les grandes multinationales dotées d'entités commerciales PCOF et les PME, qui représentent à elles seules plus de 90% de toutes les entreprises du secteur.

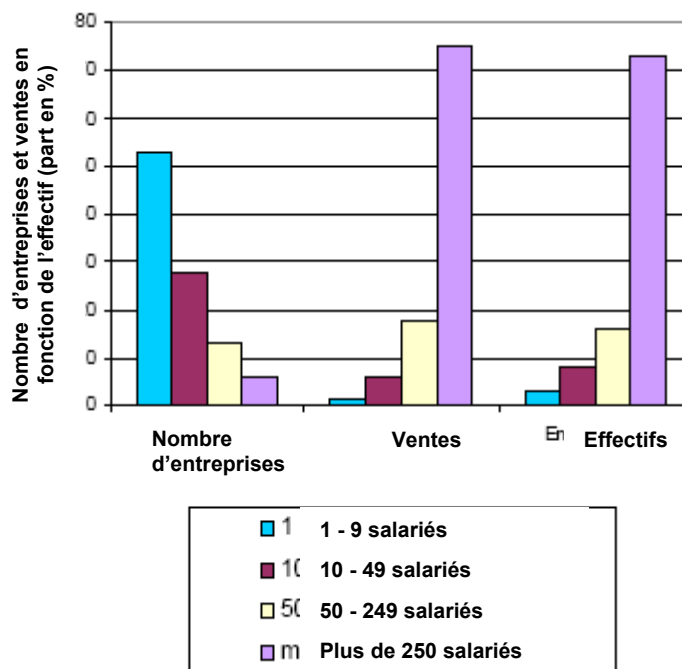


**Figure 1.1 : répartition sectorielle des ventes de l'industrie chimique dans l'UE (2003)**

Les autres produits chimiques fins et de spécialité sont produits en volumes inférieurs à ceux des produits chimiques de base. Les produits chimiques de spécialité couvrent les produits auxiliaires pour l'industrie, les colorants et pigments, les produits lipochimiques, les agents de protection des cultures, les peintures et encres. Les produits chimiques fins désignent les intermédiaires pharmaceutiques, agricoles et chimiques. Le secteur pharmaceutique regroupe les produits pharmaceutiques de base et les préparations pharmaceutiques.

Les fabricants de produits de chimie organique fine synthétisent, essentiellement par des procédés discontinus dans des installations polyvalentes, diverses substances chimiques qui en règle générale sont produites en petits volumes et ont une forte valeur ajoutée. Ces substances sont vendues à des entreprises, le plus souvent d'autres sociétés du secteur chimique, qui fournissent un très large éventail d'utilisateurs finaux et qui recherchent des produits présentant des caractéristiques précises de pureté ou capables de produire un effet particulier. Les grands débouchés traditionnels sont les produits pharmaceutiques, les produits agrochimiques, les colorants, les arômes et parfums, les polymères de spécialité, les composants électroniques, les additifs alimentaires et les catalyseurs. Le secteur PCOF fabrique habituellement des produits ou des intermédiaires pour son propre usage, en plus de ceux qu'il commercialise. Le marché mondial augmente d'environ 4% par an et représente à l'heure actuelle approximativement 265 milliards EUR (300 milliards USD). Les tendances affectant les fabricants européens classiques de PCOF sont :

- la mondialisation permanente des grands clients, par exemple des laboratoires pharmaceutiques, qui réduit le nombre de nouvelles substances chimiques nécessitant une sous-traitance,
- la délocalisation continue des activités de fabrication en Extrême-Orient,
- la rationalisation permanente des grandes multinationales, qui externalisent davantage les substances produites en petit volume, nouvelles ou non,
- l'augmentation des frais imputables à la réglementation, qui modifie le prix de base, en particulier chez les petits fabricants.



**Figure 1.2 : nombre d'entreprises et ventes en fonction de l'effectif**

Les entreprises du secteur PCOF vont des petites entreprises (employant moins de 10 personnes) aux très grandes multinationales (plus de 20 000 employés), les sites de fabrication employant le plus souvent entre 150 et 250 personnes.

Le secteur se caractérise, en plus de la fabrication, par la prestation de services spéciaux, comme la synthèse, la sous-traitance, la recherche et la sélection, ainsi que l'offre de produits chimiques de recherche et de laboratoire. Les traits essentiels des fabricants PCOF sont :

- une gestion solide, soutenue par des compétences techniques souples
- une forte implication dans le service d'application et le service à la clientèle [99, commentaires D2, 2005]
- l'adoption de systèmes internationaux de gestion, par exemple l'ISO 9001, l'ISO 14001, le SMEA et un « programme de gestion responsable »
- la capacité de réaliser tout un éventail d'opérations chimiques complexes à des volumes allant du kilo à la tonne
- des plates-formes technologiques uniques et une volonté d'adopter de nouvelles technologies éprouvées
- des matériels multifonctionnels bien utilisés capables de fonctionner selon les BPFA à la demande
- une infrastructure réglementaire et analytique
- un développement et une fabrication rapides
- un engagement stratégique envers la personnalisation de la fabrication de synthèse
- de la souplesse et de la réactivité
- une forte capacité d'innovation et des liens avec les universités et organismes de recherche
- de gros efforts pour remplacer les substances dangereuses [99, commentaires D2, 2005].

## 1.2 Questions relatives à l'environnement

Les questions essentielles concernant l'environnement dans le secteur PCOF sont :

- l'émission de composés organiques volatils,



- les eaux résiduaires susceptibles de contenir des charges élevées de composés organiques non dégradables,
- les quantités relativement importantes de solvants usagés,
- la forte proportion de déchets non recyclables.

L'énorme variété de substances potentiellement manipulées (et émises) inclut également des composants extrêmement nocifs qui peuvent être toxiques, qui sont suspectés d'être cancérogènes ou qui le sont de manière avérée.

Les chiffres suivants donnent un ordre de grandeur :

- si une nouvelle entreprise utilisant 10 000 tonnes de solvants par an (ce qui n'est pas inhabituel) atteint les limites de la directive COV, elle peut émettre 500 tonnes de COV par an ;
- si la même entreprise n'exploite pas ses propres installations de recyclage/incinération, la part restante des 9 500 tonnes (approximativement) de solvants usagés doit être éliminée ;
- il n'est pas inhabituel que la même entreprise émette 50 tonnes de DCO par an, c'est-à-dire des composés organiques non dégradés par la station d'épuration de l'entreprise ;
- une usine plus grande ayant un spectre de production plus large peut émettre annuellement 1 000 tonnes de DCO.

### Prévention, minimisation et récupération/réduction des flux de déchets

La réaction elle-même et les opérations effectuées afin de purifier ou séparer le produit créent une variété de flux de déchets (gaz d'échappement, liqueurs mères, eaux de lavage, solvants usagés, catalyseurs usagés, sous-produits) qui doivent être identifiés. Si un flux de déchets particulier ne peut être évité par une modification du procédé, il est essentiel que l'installation polyvalente attribue ce flux à une installation de récupération ou de réduction ou s'en débarrasse en tant que déchet (figure 1.3).

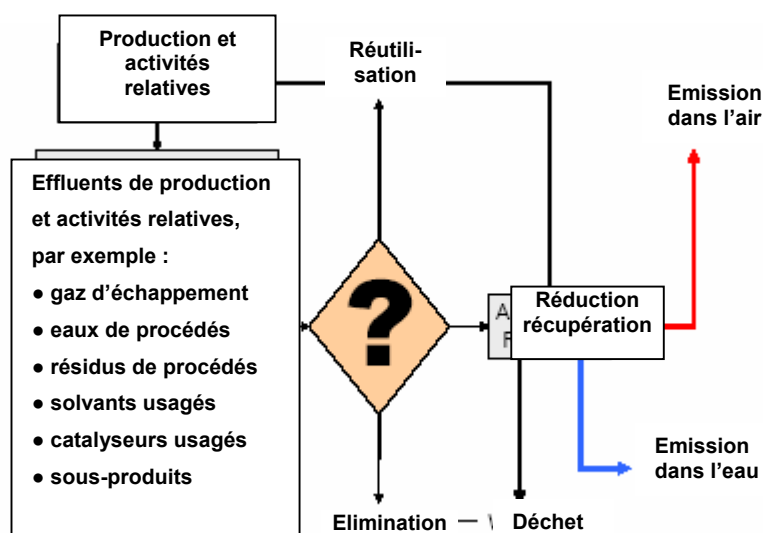


Figure 1.3: gestion des flux de déchets

## 1.3 Quelques produits

### 1.3.1 Colorants et pigments organiques

[1, Hunger, 2003, 2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001, 19, Booth, 1988, 20, Bamfield, 2001, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

#### 1.3.1.1 Aperçu général

Les colorants et pigments peuvent être classés selon leur structure chimique ou leur mode d'application. Les produits commerciaux les plus importants sont les colorants azoïques, l'anthraquinone, le soufre, les indigoïdes, le triphénylméthane et la phtalocyanine. La figure 1.4 représente les principaux chromophores et le tableau 1.1 montre la classification des colorants par utilisation ou procédé d'application.

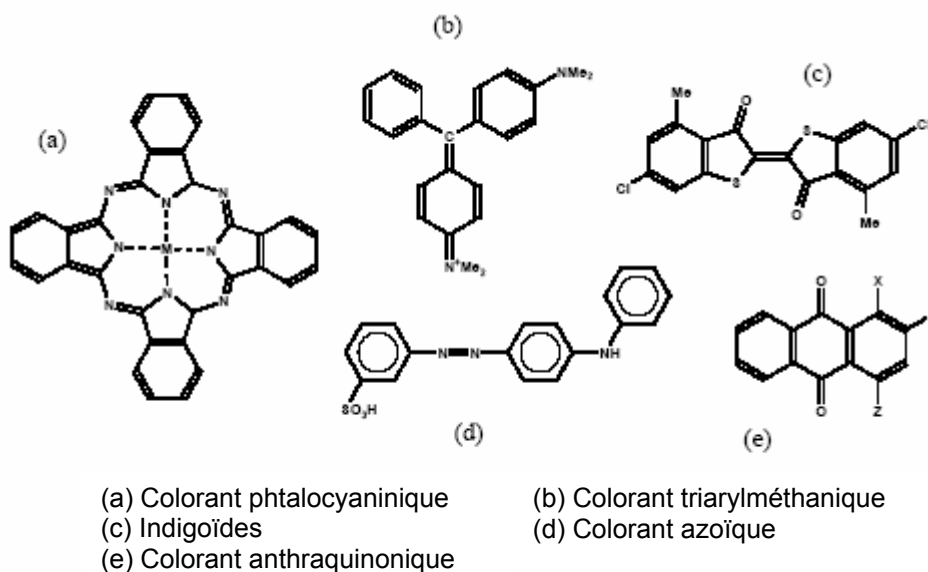


Figure 1.4 : principaux chromophores des colorants commerciaux importants

Procédé de teinture	Substrat préféré / application classique	Classe chimique principale	Solubilité dans l'eau
Colorants réactifs	Coton	Colorant azoïque, colorant azoïque métallisé, phtalocyanine, anthraquinone	Soluble
Colorants dispersés	Polyester, photographie électronique	Non ionique	Insoluble
Colorants directs	Coton, cellulose régénérée	Anionique, colorant polyazoïque	Soluble
Colorants de cuve	Fibres de cellulose	Anthraquinone, indigoïdes	Insoluble Sels blancs solubles
Colorants soufrés	Coton	Colorants soufrés	Soluble
Colorants cationiques ou basiques	Papier, polyacrylonitrile, polyesters	Triarylméthane	Soluble
Colorants acides	Nylon, laine, soie, cuir, papier, jets d'encre		Soluble
Colorants à solvant	Plastiques, essence, huiles, cires	Colorant azoïque, anthraquinone	Insoluble

Tableau 1.1 : classification des colorants par utilisation ou procédé d'application

Hormis une ou deux exceptions notables, tous les types de colorants utilisés de nos jours ont été découverts dans les années 1880. L'introduction des fibres synthétiques comme le nylon, le polyester et le polyacrylonitrile entre 1930 et 1950 a constitué en son temps un défi important. En 1954, la découverte et le lancement commercial des colorants réactifs ont bouleversé la teinture du coton et pendant deux décennies, ces colorants ont fait l'objet d'une recherche intensive, qui se poursuit actuellement.

Aujourd'hui, l'un des thèmes importants de la recherche est le remplacement des chromogènes à faible pouvoir tinctorial, comme l'anthraquinone, par d'autres plus puissants, tels que les colorants azoïques (hétérocycliques). Les applications de haute technologie suscitent également une activité considérable, en particulier dans les industries de l'électronique et de l'impression sans impact.

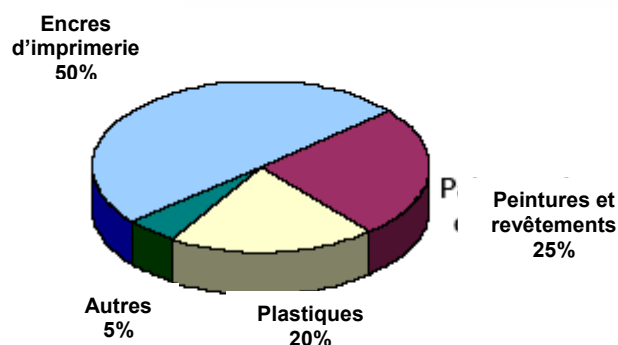
### 1.3.1.2 Pigments

Les pigments sont des agents colorants pratiquement insolubles dans le milieu d'application, à l'inverse des colorants.

Lors de la coloration, le pigment cristallin est appliqué, à l'état solide et non à l'état dissous, au milieu en cours de coloration. Les propriétés chimiques et physiques des pigments (par exemple la taille des particules, leur répartition en fonction du diamètre, le type particulier de surface et l'aire de surface spécifique, la modification cristalline et la forme du cristal) déterminent leur application industrielle.

De nombreux pigments et colorants organiques ont la même structure chimique de base. Il est possible de rendre les pigments insolubles en excluant les groupes solubilisants, en formant des sels insolubles (formation d'une laque) d'acides carboxylique ou sulfonique ou en formant un complexe métallique de composés sans groupes solubilisants, en particulier en incorporant des groupes qui réduisent la solubilité (par exemple des groupes d'amides).

La figure 1.5 représente les domaines les plus vastes d'utilisation des pigments organiques.

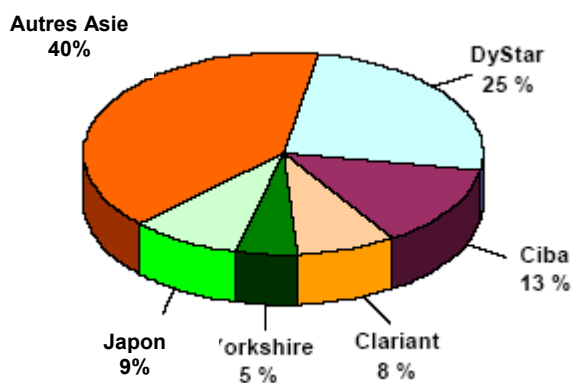


**Figure 1.5 : principales utilisations des pigments organiques**

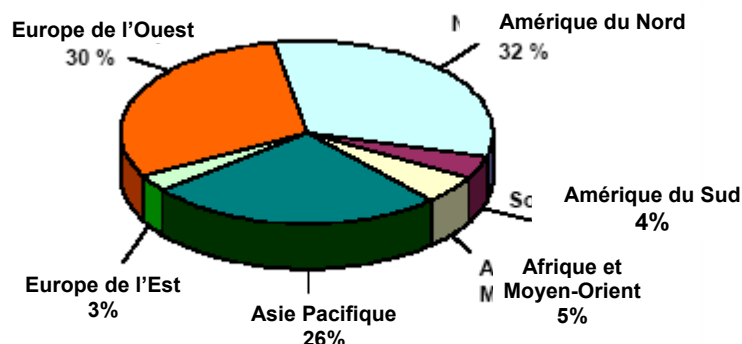
Les pigments organiques restants (« Autres ») sont employés dans l'impression textile et dans un certain nombre de secteurs plus restreints, notamment les procédés d'impression sans contact, les articles et accessoires de bureau (par exemple les crayons de couleur, crayons à dessin et craies) et la coloration du bois, des cosmétiques et du papier.

### 1.3.1.3 Aspect économique

La taille et la croissance de l'industrie des colorants sont liées à celles de l'industrie textile. La production textile mondiale a augmenté régulièrement pour atteindre environ 35 millions de tonnes en 1990. Les deux fibres textiles les plus importantes étant le coton et le polyester, les fabricants de colorants ont tendance à concentrer leurs efforts de production sur celles-ci. En 1990, la production mondiale des colorants et pigments a été estimée à 1 million de tonnes. L'accroissement rapide des applications haute technologie des colorants, en particulier dans l'impression par jet d'encre, commence à faire ressentir ses effets. Bien que les volumes dans ce domaine restent faibles comparés à ceux des colorants à applications classiques, la valeur générée sera élevée en raison d'un prix bien supérieur.



**Figure 1.6 : parts des grands fabricants dans le marché mondial des colorants textiles [20, Bamfield, 2001]**



**Figure 1.7 : parts des principales zones géographiques dans le marché mondial des pigments organiques**  
[20, Bamfield, 2001]

La part de l'Europe de l'Ouest dans la production mondiale est passée de 95%, au début des années 1900, à environ 40%, sachant qu'une grande partie de la production des Etats-Unis et d'autres pays dépend de filiales situées dans cette région. Ce déclin s'accompagne d'une augmentation de la production des colorants dans les pays à moindres coûts comme l'Inde, Taïwan et la Chine. On évalue la production mondiale des colorants organiques à 750 000 tonnes par an [6, Ullmann, 2001].

Les principaux producteurs européens ont subi de grandes réorganisations, fusions et acquisitions pour se concentrer sur les activités « essentielles » (tableau 1.2).

Pays	Entreprise actuelle	Entreprises d'origine
Allemagne	Dystar	Bayer, Hoechst, BASF, colorants textiles de Zeneca
Suisse	Clariant	Sandoz, Hoechst Speciality Chemicals
	Ciba Speciality Chemicals	Ciba-Geigy
R.-U.	Avecia	ICI
	Yorkshire	Crompton and Knowles (U.S.A.)

**Tableau 1.2 : restructuration des principaux fabricants de colorant en Europe de l'Ouest**  
[20, Bamfield, 2001]

### 1.3.2 Principes actifs pharmaceutiques (PAP)

[2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001, 21, EFPIA, 2003, 35, CEFIC, 2003]

#### 1.3.2.1 Aperçu général

Les principes actifs pharmaceutiques (PAP) s'appuient sur des molécules organiques synthétisées et modifiées afin de proposer des produits thérapeutiques. Les PAP constituent le plus grand segment de médicaments disponibles. La biotechnologie fait maintenant partie de l'industrie pharmaceutique, mais les médicaments reposant sur la chimie organique forment la plus large part de R&D et produisent le pourcentage le plus élevé de nouveaux médicaments lancés chaque année. La figure 1.8 en donne quelques exemples, mais leur variété au niveau mondial est énorme.

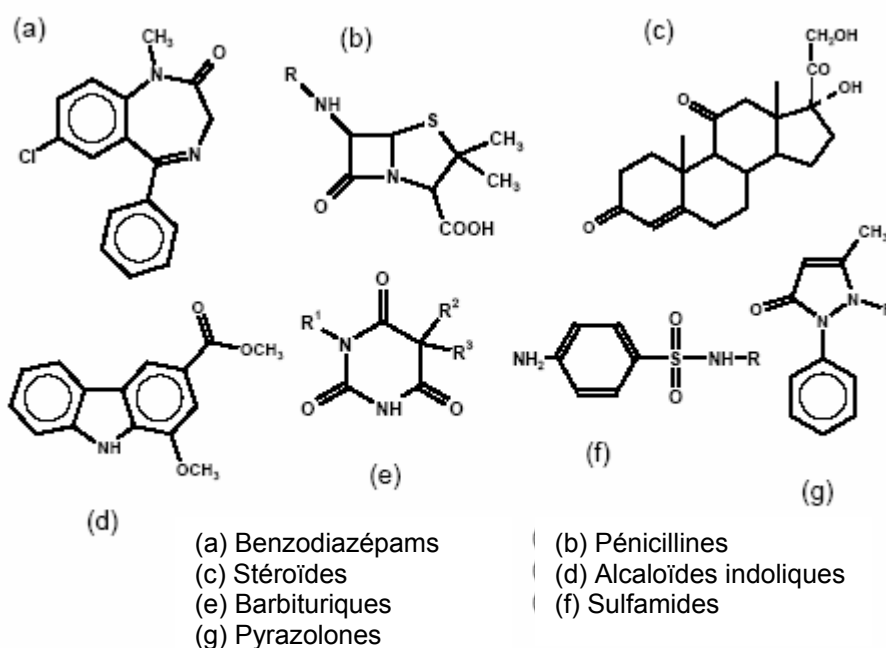


Figure 1.8 : exemples de PAP

### 1.3.2.2 Exigences légales et modifications des procédés

Lorsque la fabrication d'un PAP dans un site exige le respect des règles de bonnes pratiques de fabrication actuelles (BPFA) ou une autorisation de l'Agence européenne d'évaluation des médicaments (European Medicine Evaluation Agency, EMEA), du secrétariat américain aux produits alimentaires et pharmaceutiques (United States Food and Drug Administration, FDA) ou d'autres autorités de contrôle des médicaments, les procédés ne peuvent être modifiés qu'en suivant la procédure de modification requise. Cela constitue un obstacle sérieux au remodelage des procédés existants, d'autant plus si le PAP est fourni à un certain nombre de détenteurs d'applications commerciales (ce qui est le cas d'environ 75% du volume total de la production des PAP).

### 1.3.2.3 Aspect économique

L'industrie pharmaceutique est un atout industriel important de l'économie européenne. Fermement ancrée dans la recherche, elle constitue l'un des meilleurs secteurs de haute technologie du point de vue de la performance. L'Europe produit plus de 40% des produits pharmaceutiques mondiaux, en termes de valeur, ce qui en fait la première zone de fabrication mondiale, devant les Etats-Unis (plus de 30%) et le Japon (20%).

	1985	1990	2000	2001
	<b>Millions d'EUR</b>			
Dépenses de R&D	4 300	7 900	17 000	18 900
Valeur marchande au prix du fabricant	27 600	42 100	87 000	98 700
Valeur marchande au prix de vente au détail	43 200	67 900	131 000	151 600
	<b>Nombre d'employés</b>			
Emploi	437 600	505 000	540 000	582 300

**Tableau 1.3 : données économiques de l'industrie pharmaceutique européenne**  
[21, EFPIA, 2003]

Bien que l'Europe soit encore en tête de la fabrication pharmaceutique, les Etats-Unis ont pris la première place dans l'innovation, en matière d'investissements R&D et d'introduction de nouveaux produits pharmaceutiques, par exemple en brevetant des biomédicaments.

Comme tant d'autres secteurs, l'industrie pharmaceutique change. En plus d'intégrer sans cesse de nouvelles technologies de recherche et de s'adapter à un marché et à des réglementations en constante évolution, les laboratoires pharmaceutiques fusionnent entre eux.

L'industrie pharmaceutique est extrêmement fragmentée : les grandes entreprises détiennent moins de 5% du marché mondial des produits pharmaceutiques. L'augmentation du nombre des fusions et acquisitions est peut-être la conséquence de cet état de fait. Les exemples ne manquent pas : fusion des deux laboratoires britanniques Glaxo et Wellcome, fusion des activités des sciences de la vie de Hoechst, Marion Merrill Dow, Rousell et Rorer en une série de transactions afin de constituer Aventis, fusion entre Sanofi et Synthélabo, apparition de Novartis, né d'une fusion entre les entreprises suisses Ciba Geigy et Sandoz et pour finir, fusion d'Astra et de Zeneca pour former AstraZeneca.

### 1.3.3 Vitamines

[2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001]

Les vitamines sont des composés organiques essentiels non synthétisés par l'organisme humain et animal ou synthétisés en quantités insuffisantes. Les provitamines, quant à elles, peuvent être converties en vitamines par le corps. Par exemple, le  $\beta$ -carotène, représentant classique des provitamines, est scindé par l'organisme en deux molécules de vitamine A.

Les vitamines sont classées non d'après leur nature chimique, mais d'après leur action. La distinction historique entre vitamines liposolubles et vitamines hydrosolubles a été conservée jusqu'à présent, car la solubilité influence non seulement la présence, mais également le comportement des vitamines dans l'organisme (résorption, transport, voies d'excrétion et stockage).

Quatorze composés ou groupes de composés ont été classés dans la catégorie des vitamines (tableau 1.4).

Le marché mondial des vitamines en vrac représenterait 25,600 milliards EUR (50milliards DEM) par an [6, Ullmann, 2001].

Composé / groupe	Famille chimique	Substance individuelle	Production en tonnes / an
<b>Vitamine A</b>	Rétinols	Vitamine A <sub>1</sub>	2 700
		β-carotène	100
		Autres caroténoïdes	400
<b>Vitamine D</b>	Calciférols	Vitamine D <sub>3</sub>	25
<b>Vitamine E</b>	Tocophérols, tocotriénols	α-tocophérol	7 000
<b>Vitamine K</b>	Phylloquinone		
<b>Vitamine B<sub>1</sub></b>	Thiamine		
<b>Vitamine B<sub>2</sub></b>	Riboflavine		2 000
<b>Vitamine B<sub>3</sub></b>	Acide nicotinique, amide		12 000
<b>Vitamine B<sub>6</sub></b>	Groupe pyridoxal		
<b>Vitamine B<sub>12</sub></b>	Cobalamines		12
<b>Vitamine C</b>	Acide L-ascorbique		40 000
<b>Acide pantothénique</b>			
<b>Biotine</b>			
<b>Acide folique</b>			
<b>Niacine</b>			

Tableau 1.4 : composés et groupes classés comme vitamines

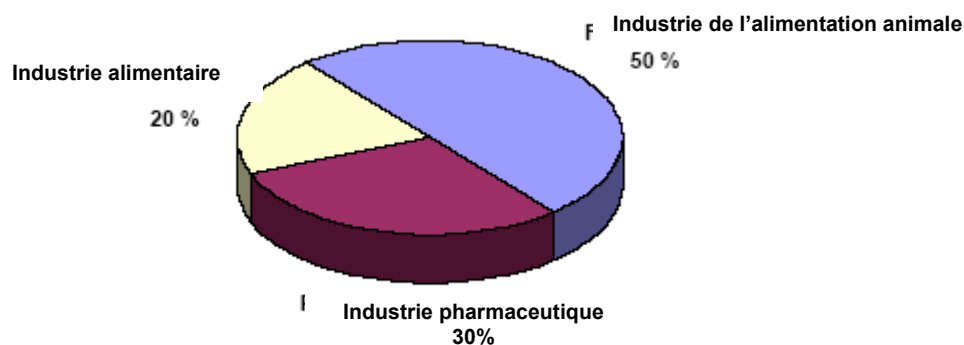


Figure 1.9 : utilisation des vitamines par secteur [6, Ullmann, 2001]

### 1.3.4 Biocides et produits phytosanitaires

#### 1.3.4.1 Aperçu général

[2, Onken, 1996, 23, EPA U.S.A., 2003]

Les biocides et les produits phytosanitaires sont des substances ou mélanges de substances prévus pour empêcher, détruire, repousser ou limiter les invasions parasites. Le terme de « pesticides », qui couvre les herbicides et d'autres groupes détaillés ci-dessous, est plus couramment employé pour désigner ces produits.

Les parasites sont des organismes vivants indésirables ou nuisibles aux cultures, hommes ou animaux. Le tableau 1.5 donne un aperçu des divers biocides et produits phytosanitaires selon le type de parasites auxquels ils s'opposent. La figure 1.10 présente quelques exemples de biocides et produits phytosanitaires obtenus par synthèse chimique.



Groupe de pesticides	Groupe de parasites	[23, EPA U.S.A.]
Insecticides	Insectes nuisibles	
Herbicides	Graines	
Fongicides	Champignons	
Acaricides	Acariens	
Nématicides	Nématodes parasitant les plantes	
Molluscicides	Gastropodes (escargots)	
Rodenticides	Rongeurs (par ex. souris)	
Microbicides	Bactéries, virus	

Tableau 1.5 : groupes de pesticides correspondant aux divers types de parasites

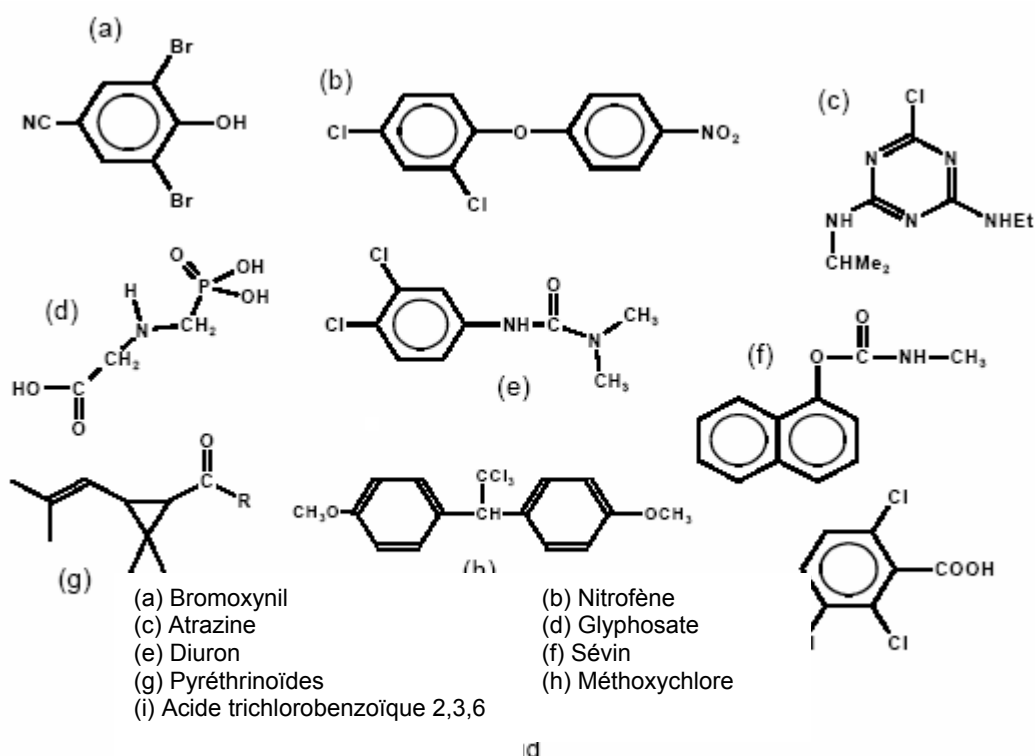


Figure 1.10 : Exemples de biocides et de produits phytosanitaires

### 1.3.4.2 Modifications des procédés de fabrication des agents de protection des cultures

[56, Jungblut, 2004]

Selon les exigences du pays, il faut généralement expliquer l'itinéraire de fabrication, décrire les matières premières et présenter une spécification. Une modification, susceptible d'entraîner un changement de la spécification technique, peut nécessiter des études supplémentaires. Par exemple, la modification de la pureté d'un principe actif peut modifier son profil toxicologique ou écotoxicologique ou sa capacité à être formulé en produit phytosanitaire. Le procédé de fabrication des agents de protection des cultures est soumis à une réglementation spécifique pour toute modification du procédé originel autorisé, par l'intermédiaire d'une « analyse sur 5 lots ». Cette analyse doit démontrer que la modification proposée ne porte pas atteinte à la pureté minimale du principe actif ou au niveau maximal des autres impuretés et n'entraîne pas la présence de nouvelles impuretés.

### 1.3.4.3 Aspect économique de la protection des cultures

[22, ECPA, 2002, 32, CEFIC, 2003], [56, Jungblut, 2004]

Tous les biocides et produits phytosanitaires ne sont pas utilisés pour protéger les récoltes, mais seules les informations suivantes ont été fournies.

Au cours de la dernière décennie, le marché des agents de protection des cultures a subi le contre-coup de l'instabilité économique et politique. Malgré la pression à laquelle le secteur de l'agriculture a été soumis, le marché des agents de protection des cultures dans l'UE conserve la deuxième place derrière l'Amérique du Nord. Les figures 1.12 et 1.13 donnent un aperçu de la composition et du développement du marché en Europe.

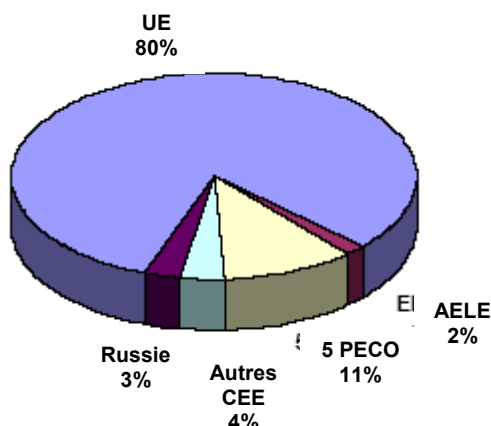


Figure 1.11 : marché européen de la protection des cultures en pourcentages, 2001

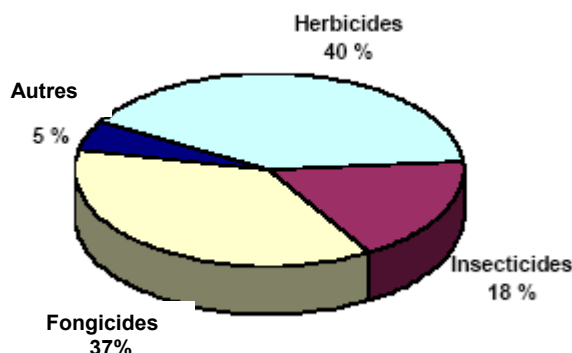
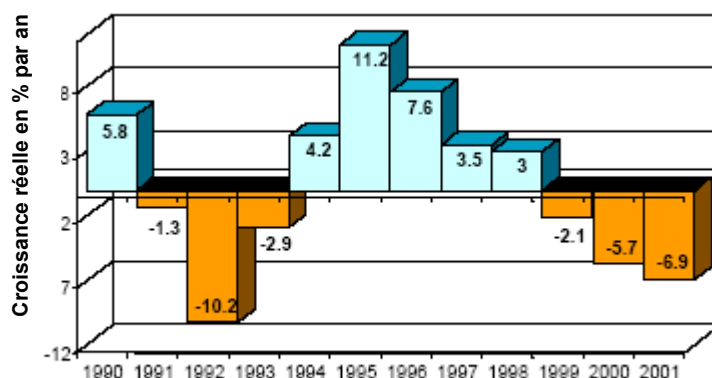


Figure 1.12 : marché d'Europe de l'Ouest (UE et AELE) par types de produits, 2001

Ces dix dernières années, les performances relativement mauvaises du marché mondial (voir figure 1.13) ont entraîné beaucoup de consolidations et poussé un certain nombre d'entreprises à abandonner la partie. Du point de vue européen, les événements les plus importants ont été la fusion de Zeneca et Novartis, qui a donné naissance à Syngenta, l'acquisition de Cyanamid par BASF et l'achat d'Aventis par Bayer, qui a regroupé en une seule entreprise les anciennes activités de Rhône-Poulenc, Hoechst, Schering, Boots et Fisons. Six sociétés dominent à présent le marché mondial, dont trois (Syngenta, BASF et Bayer) basées en Europe. Les trois autres entreprises (Monsanto, Dow et Dupont), américaines, ont toutes des filiales importantes dans l'UE.

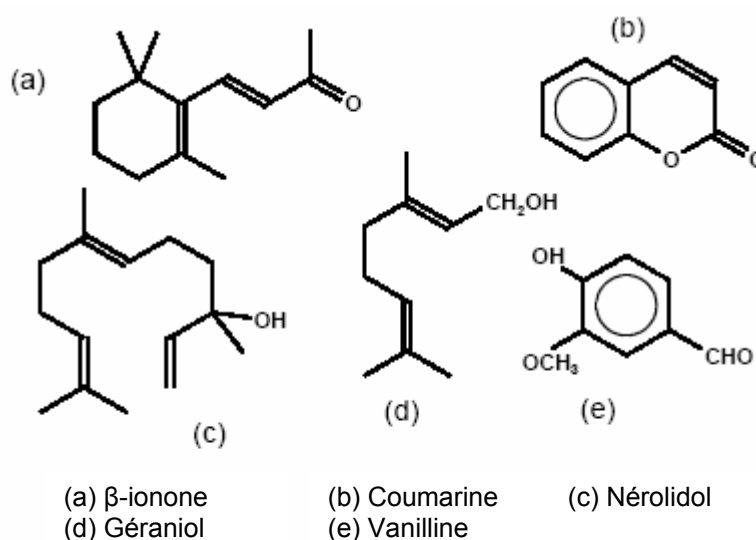


**Figure 1.13 : croissance réelle du marché de la protection des cultures en Europe de l'Ouest, 1990 - 2001**

### 1.3.5 Parfums et arômes

[6, Ullmann, 2001]

Les parfums et les arômes sont des composés organiques à l'odeur puissante, caractéristique et habituellement agréable. Employés dans les parfums et produits parfumés, ils servent également à aromatiser les aliments et boissons. La dénomination « parfum » ou « arôme » dépend de l'utilisation de la substance. Les produits naturels sont directement extraits de plantes ou d'animaux grâce à des procédés physiques. Les composés de synthèse sont reproduits par l'homme, mais présentent la même structure chimique que leurs équivalents naturels. Les arômes artificiels sont des composés qui n'ont pas encore été identifiés parmi les végétaux ou animaux consommés par l'homme. Les arômes de synthèse sont, à quelques très rares exceptions près, les seuls composants de synthèse employés dans les arômes en plus des produits naturels. La figure 1.14 en donne quelques exemples.



**Figure 1.14 : exemples de parfums et d'arômes**

### 1.3.6 Azurants optiques

[2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001]

Les azurants optiques, ou, plus précisément, les agents de blanchiment optique, sont des composés organiques incolores ou faiblement colorés qui, en solution ou appliqués sur un substrat, absorbent les rayons ultraviolets (par exemple de la lumière du jour à environ 300 - 430 nm) et émettent la majeure partie de l'énergie absorbée sous forme de lumière fluorescente bleue entre environ 400 et 500 nm. A la lumière naturelle, les azurants optiques peuvent ainsi compenser les reflets jaunâtres inesthétiques et

indésirables présents dans les substrats industriels blancs tels que les textiles, papiers et plastiques. La figure 1.15 en donne quelques exemples.

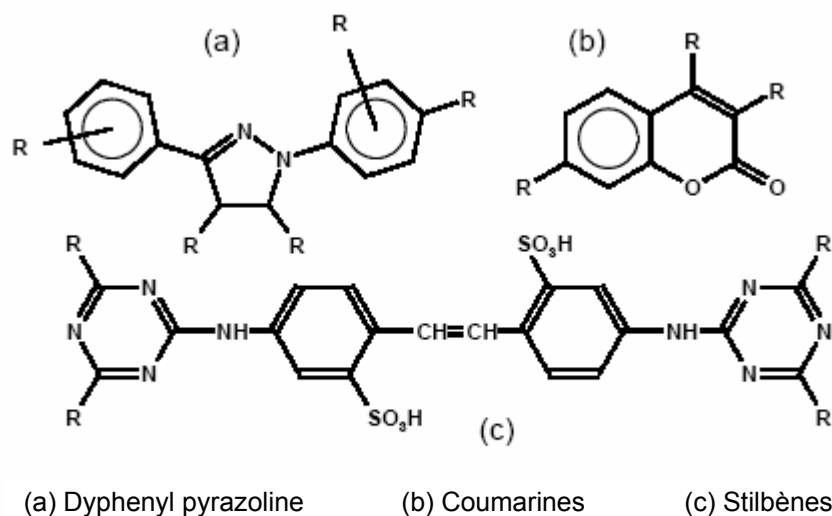


Figure 1.15 : exemples d'azurants optiques

### 1.3.7 Ignifuges

[6, Ullmann, 2001, 24, EFRA, 2003]

Les matériaux ignifugés sont modifiés ou traités de façon à résister à une mise à feu ou à ralentir la propagation des flammes dans un incendie provoqué par une autre source, bien qu'ils finissent quand même par brûler.

Les ignifuges organiques sont souvent des composés bromés. Le HBr émanant de leur décomposition désactive très efficacement les radicaux libres en phase gazeuse. La formation de nouveaux radicaux est également réduite car la chaleur produite est moindre, et tout le processus de combustion s'en trouve ralenti.

Les composés chlorés fonctionnent de la même manière. En pratique, il faut souvent deux fois plus de composés chlorés que de composés bromés. Cette différence résulte du rapport de masse atomique entre les deux halogènes, c'est-à-dire  $79,90 \div 35,45 = 2,25$ . La figure 1.16 donne quelques exemples d'ignifuges.

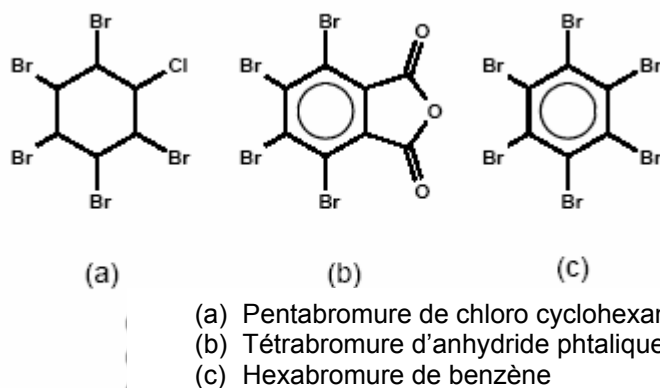


Figure 1.16 : exemples d'ignifuges

En 2001, la valeur marchande des composés ignifuges bromés atteignait 864 millions EUR (774 millions USD), pour une consommation mondiale de 774 000 tonnes. Les figures 1.17 et 1.18 représentent respectivement la répartition du marché mondial par pays et par composés.

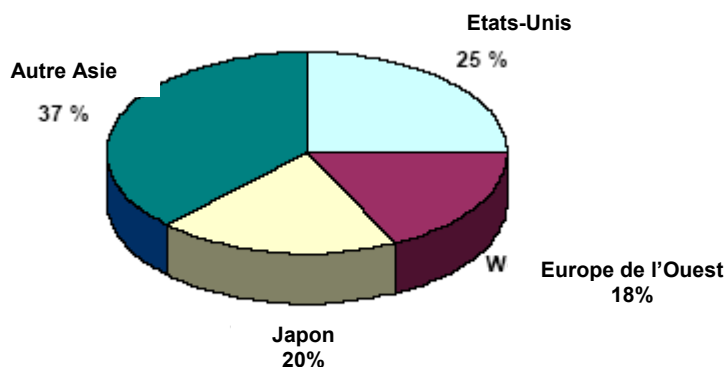


Figure 1.17 : marché mondial des composés ignifuges bromés par zone

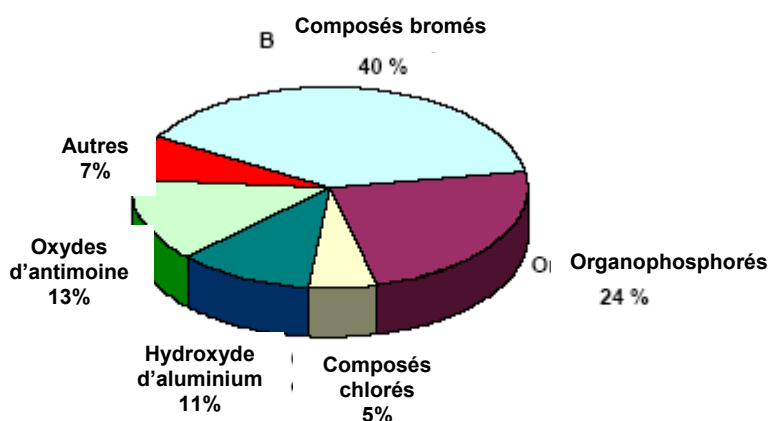
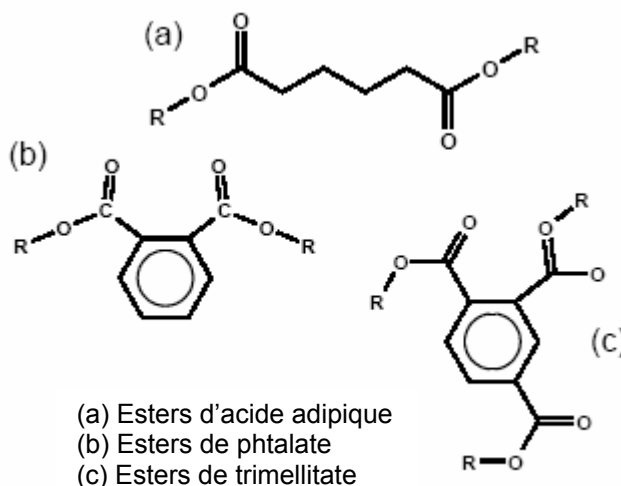


Figure 1.18 : composition du marché par matériaux ignifuges

### 1.3.8 Plastifiants

[6, Ullmann, 2001]

Un plastifiant est une substance incorporée à un matériau afin d'en augmenter la souplesse, la malléabilité ou la capacité de dilation. Un plastifiant peut réduire la viscosité à l'état fondu, abaisser la température de transition du second ordre ou le module d'élasticité du produit. Les plastifiants sont des substances inertes, organiques, ayant une basse tension de vapeur, majoritairement des esters. Ils réagissent physiquement avec les hauts polymères pour former une unité physique homogène, en se dilatant, en se dissolvant ou d'une autre manière. A l'heure actuelle, 300 plastifiants sont fabriqués, parmi lesquels au moins 100 ont une importance commerciale. La figure 1.19 représente les plastifiants les plus couramment utilisés.



**Figure 1.19 : exemples de plastifiants**

En 1996, la production des plastifiants s'élevait en Europe de l'Ouest à  $1\,253 \times 10^3$  tonnes par an et aux Etats-Unis à  $636 \times 10^3$  tonnes par an [99, commentaires D2, 2005]. La majorité de ce tonnage (plus de 85%) se compose de phtalate normal (esters d'anhydride phtalique avec des alcools C8 - C10) parce qu'il est relativement peu coûteux et facilement disponible. Le reste du marché est occupé par les esters de phtalate d'autres alcools, les phtalates, adipates, trimellitates de spécialité et autres esters.

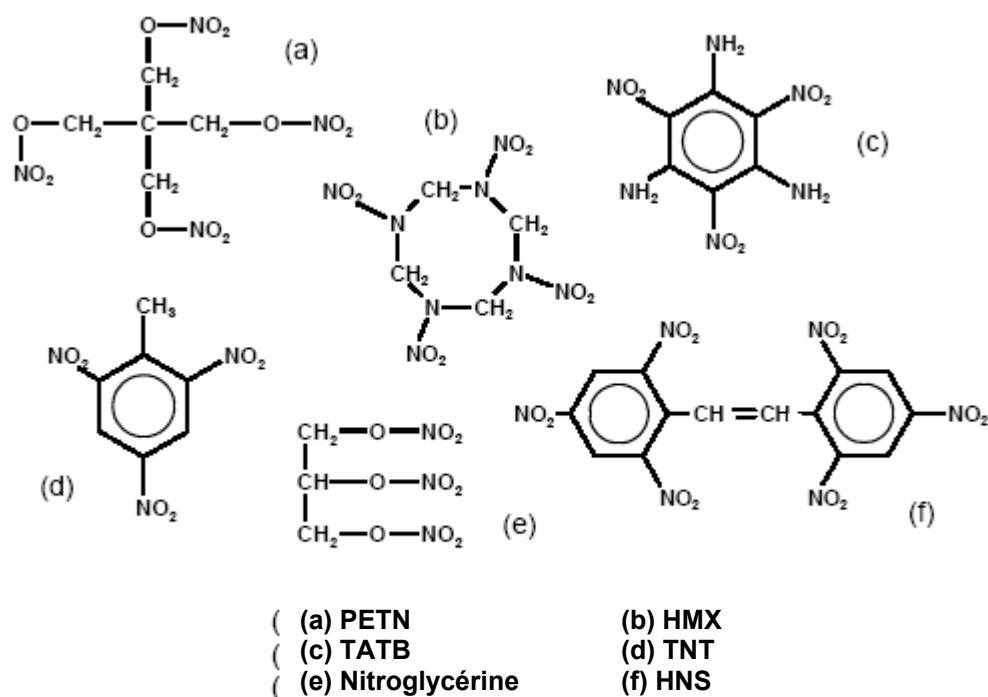
### 1.3.9 Explosifs

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Les explosifs chimiques organiques, classés dans la catégorie « explosifs secondaires » [6, Ullmann, 2001], représentent des principes actifs largement utilisés dans les produits énergétiques comme la dynamite et les poudres sans fumée. La figure 1.20 en donne quelques exemples.

Les explosifs physiques (considérés d'habitude uniquement comme « explosifs ») résultent du mélange de matériaux non explosifs (ou non conçus comme tels), par exemple le gazole, le nitrate d'ammonium et le perchlorate de sodium.

Les explosifs étant des marchandises dangereuses (classe 1 ADR) et pour des questions de sécurité, les Etats membres ont établi une réglementation spéciale régissant leur transport, leur stockage et leur fabrication. Presque toutes les modifications apportées à leurs procédés et opérations de fabrication nécessitent une autorisation délivrée par les autorités de sécurité nationale.



**Figure 1.20 : exemples d'explosifs organiques**

Les explosifs secondaires servent à des fins industrielles et militaires. Leur production dépend d'entreprises privées dans de nombreux pays, comme au R.-U., au Portugal, en Allemagne, en Norvège, en Suède et en Suisse. En Espagne, la production se partageait jusqu'en 2004 entre une entreprise nationale et des entreprises privées. Elle est devenue depuis entièrement privée. En France, les explosifs secondaires militaires sont fabriqués par une entreprise nationale.

Les chiffres et les prix de la production ne sont pas disponibles actuellement, mais à titre d'exemple, la production annuelle des explosifs civils (à la fois inorganiques et organiques, comprenant les mélanges et les explosifs) en Espagne et au Portugal s'élève à environ 95 000 tonnes. Les explosifs organiques produits par des procédés chimiques ne représentent qu'aux alentours de 9 000 tonnes de cette production.



## 2 PROCÉDES ET TECHNIQUES APPLIQUÉS

Ce chapitre décrit, souvent à l'aide d'exemples, une gamme de procédés et de techniques appliqués dans le secteur des PCOF. La sélection effectuée se fonde sur les informations fournies et se limite aux exemples dans lesquels ces dernières permettent de discuter des problèmes touchant l'environnement.

### 2.1 Conception : procédés et opérations unitaires

[16, Winnacker et Kuechler, 1982], [55, CEFIC, 2003]

La chimie des intermédiaires et des produits de chimie organique fine est d'une très grande diversité. Au premier abord, en ce qui concerne les problèmes environnementaux, il semble donc impossible de comparer les installations de PCOF entre elles. En réalité, le nombre de procédés et d'opérations utilisés reste assez limité et seul un nombre restreint de problèmes environnementaux doivent être abordés.

Les produits chimiques primaires servant à fabriquer des produits comme les colorants, les produits pharmaceutiques ou les biocides sont appelés intermédiaires et sont préparés à l'échelle industrielle à partir de matières premières organiques (habituellement aromatiques) grâce à diverses procédures chimiques (procédés unitaires). De même, le choix des procédures physiques appliquées est limité (opérations unitaires). Les principaux procédés et opérations unitaires sont indiqués dans le Tableau 2.1, qui n'est cependant pas exhaustif. Le trajet menant de la matière première organique au produit cible passe souvent par plusieurs procédés unitaires (voir Figure 2.1) et éventuellement par plusieurs opérations unitaires.

Procédés unitaires	Opérations unitaires
Acylation	Chargement de réactifs et de solvants
Addition	Inertage
Alkylation	Réaction
Carboxylation	Déchargement
Carboxyméthylation	Cristallisation
Condensation	Filtration
Diazotation et modification du groupe diazoïque	Lavage d'un produit
Estérification	Séchage
Halogénéation	Extraction
Nitration	Electrodialyse
Oxydation	Absorption
Réarrangements	Séparation de phase
Réduction	Adsorption
Substitution	Distillation
Sulfitation	Broyage
Sulfonation	Nettoyage de l'appareillage

**Tableau 2.1 : principaux procédés et opérations unitaires employés dans la chimie organique fine**

#### 2.1.1 Intermédiaires

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker et Kuechler, 1982, 19, Booth, 1988]

Le nombre d'intermédiaires réellement ou potentiellement disponibles est très grand et la technologie permettant leur fabrication constitue une partie importante de la chimie organique industrielle.

Les matières premières de départ sont les hydrocarbures aromatiques, tels que le benzène, le toluène, le naphthalène, l'anthracène, le pyrène, le phénol, la pyridine et le carbazole, ainsi qu'une large palette de composés aliphatiques comme les alcools, les acides carboniques et les composés hétérocycliques.

Les hydrocarbures aromatiques sont soumis à des réactions de substitution (réaction de Friedel-Crafts, halogénéation, nitration et sulfonation), d'oxydation et de réduction. Ces réactions produisent des hydrocarbures substitués (intermédiaires primaires).

La plupart des procédés de fabrication des intermédiaires primaires sont exploités en continu et dans un équipement qui leur est réservé, en raison du gros volume de production. Les étapes consécutives de modification sont généralement menées de manière discontinue. Le Tableau 2.2 en donne quelques exemples. « Synthèse en enceinte unique » indique que plusieurs étapes de réaction sont réalisées sans

traitement conclusif des intermédiaires.

	Composé	Procédé unitaire	Mode d'exploitation	Utilisation
<b>Intermédiaire primaire</b>	Nitrobenzène	Nitration	Continu	
	Chlorobenzène	Chloration	Continu	
	Acide p-toluène sulfonique	Sulfonation	Continu	
	o-nitroaniline	Echange	Continu	
<b>Intermédiaires</b>	Acide 4-chloro-3-nitrobenzène sulfonique	Sulfonation	Discontinu	Colorants
	2,3,4-trichloro-6-nitrophénol	Echange	Discontinu, semi-discontinu	Pesticides
	Acide bromamine	Sulfonation Amination Sulfonation Bromuration	Discontinu, « en enceinte unique »	Colorants
	Pyrazolone	Diazotation Condensation	Discontinu, « en enceinte unique »	Produits pharmaceutiques, colorants

Tableau 2.2 : exemples d'intermédiaires primaires et d'intermédiaires

### 2.1.2 Isomères et sous-produits

L'introduction progressive de substituants et leur modification consécutive (voir Figure 2.1), en association avec les inévitables conditions drastiques de réaction (par exemple, réactivité des halogènes, effets oxydants d'acides sulfuriques/nitriques concentrés, températures de réaction supérieures pour les composés aromatiques désactivés), peuvent entraîner un nombre croissant de réactions secondaires et de sous-produits non désirés, par exemple :

- des isomères de position
- des composés substitués supérieurs et inférieurs
- une modification des substituants
- des produits d'oxydation
- des sous-produits dérivés des sous-produits si le traitement conclusif est omis (synthèse en enceinte unique).

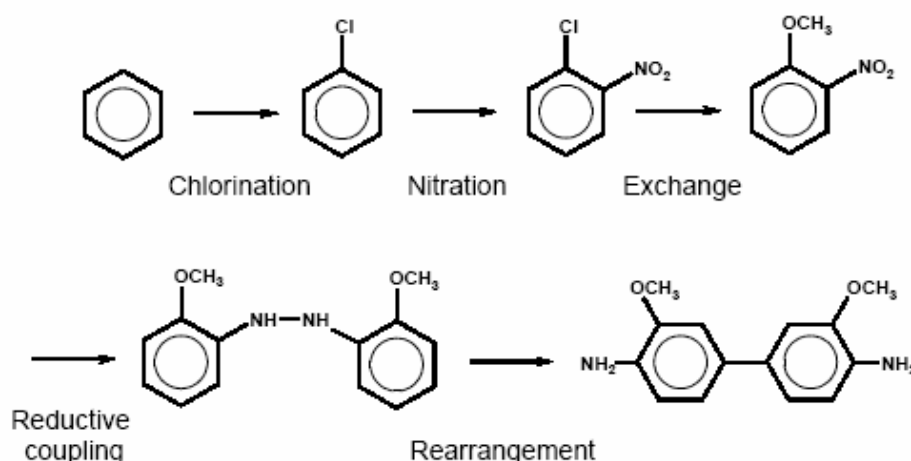


Figure 2.1 : exemple de synthèse utilisant plusieurs procédés unitaires

La récupération et la réutilisation des isomères ou sous-produits est fréquemment possible du point de vue technique (en tant que matière première dans d'autres installations ou secteurs par exemple). Toutefois, la récupération se révèle difficile dans de nombreux cas, en raison d'exigences économiques, écologiques ou juridiques. Si la récupération est impossible, les isomères ou sous-produits non souhaités doivent être séparés du produit et inclus dans les effluents solides ou liquides.

La nitration du toluène, présentée dans le Tableau 2.3, en constitue un exemple. Dans ce cas, les isomères

sont séparés et purifiés par distillation.

Matière première	Procédé	Isomères	Sous-produits
Toluène	Nitration avec $\text{HNO}_3$	o-nitrotoluène (59,5 %) m-nitrotoluène (4 %) p-nitrotoluène (36 %)	Nitrophénols Nitrocresols Acides nitrohydroxy-benzoïques Phénylnitrométhane Tétranitrométhane

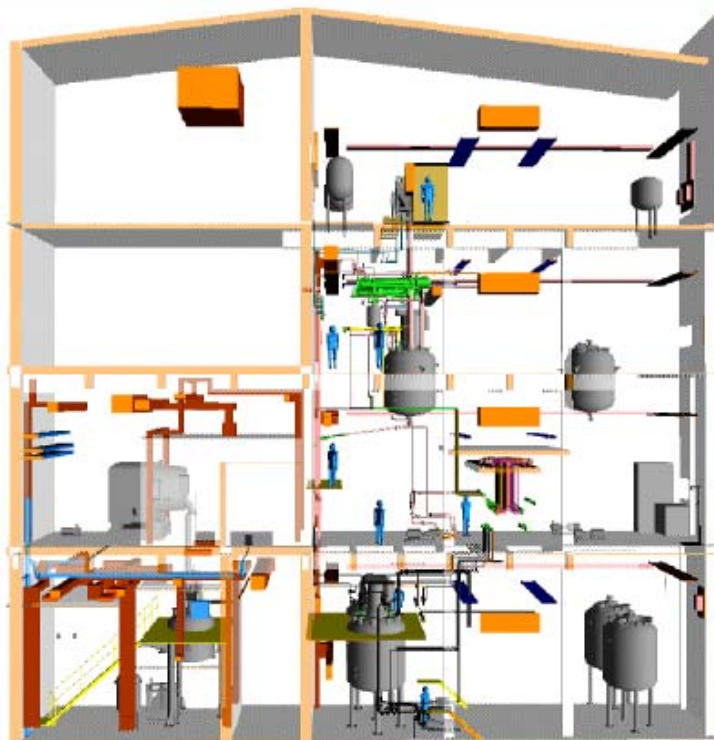
**Tableau 2.3 : exemple de formation d'isomères et de sous-produits**

## 2.2 Installations polyvalentes

Les installations polyvalentes permettent à l'exploitant de fabriquer différents produits tout en gardant une certaine souplesse pour répondre aux exigences du marché. La Figure 2.2 donne une vue d'ensemble de la disposition classique d'une installation, qui utilise l'écoulement gravitaire pour transférer les substances. Les éléments principaux de l'installation polyvalente sont :

- le stockage de la matière première (entrepôt, parc de stockage)
- les réacteurs et les cuves
- le stockage des substances finies et intermédiaires
- les appareillages utilitaires (refroidissement, vide, vapeur, nettoyage, etc.)
- les systèmes de contrôle de procédé
- les cuves d'alimentation (habituellement aux étages supérieurs)
- l'équipement de purification et de séparation
- les installations de récupération et de réduction
- les systèmes de purge et les réservoirs de récupération.

Les campagnes de produit exploitant de manière discontinue, semi-continue ou continue des réacteurs et installations de traitement conclusif alternent avec les situations d'arrêt d'exploitation, de nettoyage et de démarrage.



**Figure 2.2 : disposition classique d'une installation polyvalente**

Le calendrier donné par exemple à la Figure 2.3 montre l'utilisation de 17 cuves dans un bâtiment de production d'une installation polyvalente utilisant 22 produits/intermédiaires différents (représentés par des couleurs différentes). Cette planification pourrait changer du tout au tout en cours d'année selon les

variations du marché. La capacité est exploitée entre 60 et 95 %. La valeur inférieure serait critique d'un point de vue économique ; la valeur supérieure constituerait un réel défi en termes d'exploitation.

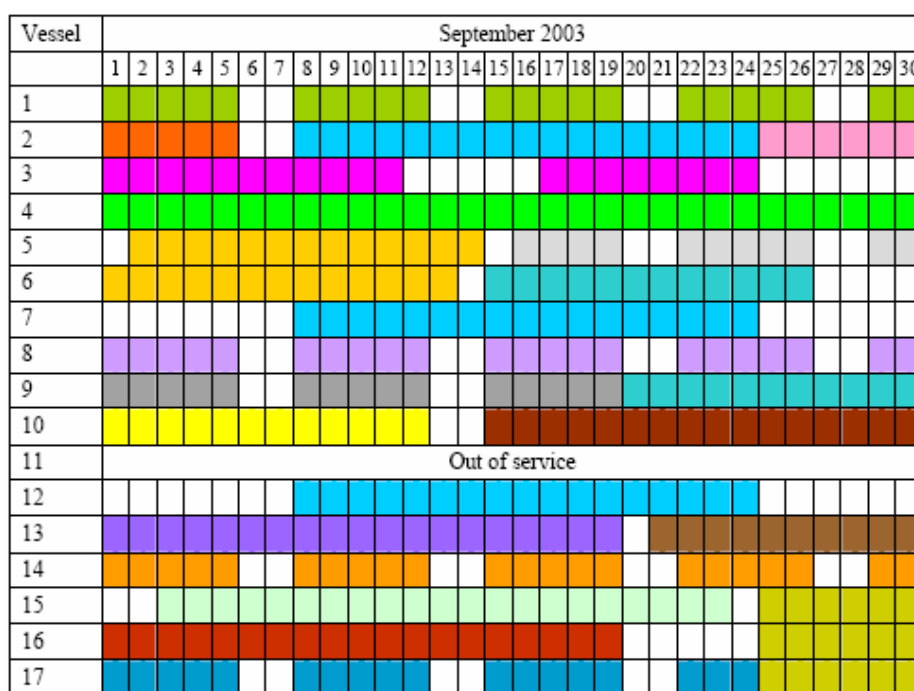


Figure 2.3 : exemple d'utilisation des cuves d'un bâtiment de production

## 2.3 Équipement et opérations unitaires

### 2.3.1 Réacteurs

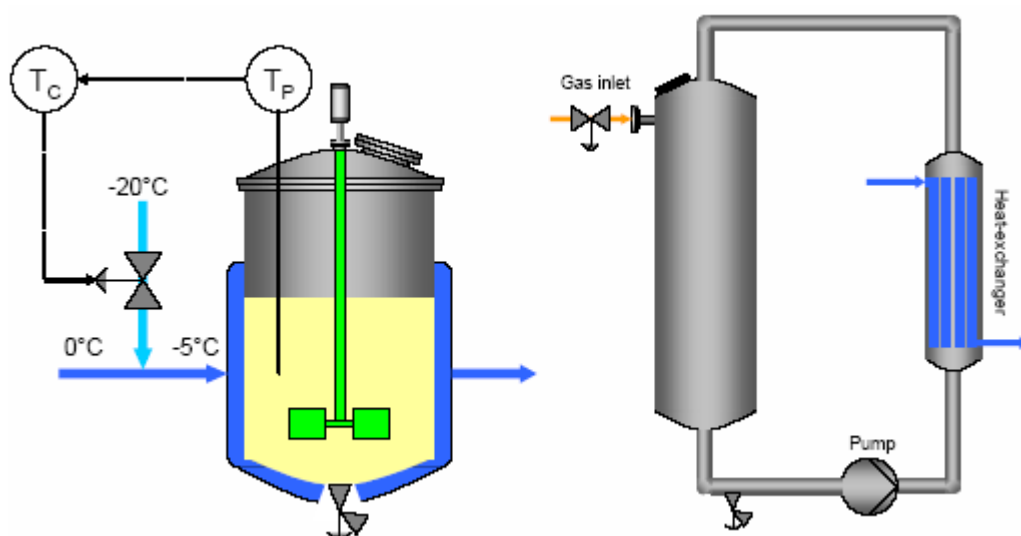
[6, Ullmann, 2001]

L'équipement principal des installations polyvalentes est le **réacteur agité**, qui répond aux exigences de flexibilité imposées par les divers états physiques des matières employées (poudres sèches, solides humides, pâtes, liquides, émulsions, gaz, etc.).

Les cuves doivent supporter toute une gamme de conditions de procédé (notamment, température, pression et corrosion) et sont donc habituellement en acier inoxydable, en acier revêtu de caoutchouc, en acier vitrifié, en matériau émaillé ou autre matériau spécial. La conception mécanique des chicanes et des systèmes de refroidissement de l'agitateur est limitée par la nécessité de fixer et maintenir le revêtement en caoutchouc ou en verre.

Autres caractéristiques :

- les réacteurs sont utilisés en mode continu et discontinu, ainsi qu'en cascades
- ils mesurent jusqu'à 60 m<sup>3</sup> (les réacteurs de fermentation jusqu'à environ 1 000 m<sup>3</sup>)
- ils ont habituellement le fond concave (les réactions peuvent être menées sous pression)
- ils sont équipés d'un ou plusieurs axes d'agitation afin de répondre aux exigences en matière de degré de mélange, performance d'échange thermique, etc.
- des enveloppes ou des serpentins partiels sont souvent placés autour de la cuve pour assurer le transfert de chaleur
- des parois sont installées à l'intérieur pour empêcher la rotation en bloc (« tourbillon ») du contenu avec l'axe d'agitation.



**Figure 2.4 : réacteur agité (régulation classique de la température, à gauche) et réacteur en boucle (à droite)**

Les autres types de réacteur utilisés sont notamment :

- les réacteurs en boucle (boucle fermée ou continue)
- les colonnes à bulles (boucle fermée ou continue)
- les **pipe reactors**
- les réacteurs tubulaires.

#### 2.3.1.1 Ajout de liquide dans les réacteurs

[18, CEFIC, 2003]

Les liquides sont ajoutés dans les cuves de réactions car, entre autres :

- ils constituent la charge de matière première dépendant d'une recette de réaction discontinue
- ils constituent la matière première d'une réaction semi-continue (qui réagit selon sa charge)
- ils permettent l'ajustement des concentrations de réactif
- ils constituent un reflux servant à réguler la température de la réaction
- ils permettent l'étouffement d'une réaction
- ils permettent le nettoyage.

De nombreux facteurs, notamment les propriétés de la matière, le mode d'exploitation, la température et la pression du réacteur, le contenu du réacteur, ainsi que la gestion/les procédures y afférentes et la formation sont pris en compte pour concevoir ou examiner régulièrement cette opération.

Les méthodes courantes de chargement incluent :

- le pompage depuis des réservoirs de stockage, cuves de traitement, camions citernes, GRV, fûts
- l'écoulement gravitaire
- le transfert de gaz sous pression (air, azote comprimé, etc.)
- le transfert sous vide
- le chargement manuel [99, commentaires D2, 2005].

La Section 4.2.8 donne des informations sur le transfert de matière à l'aide des systèmes de raclage des canalisations.

Les cuves doivent être protégées de la sur/sous-pression de par leur conception ou à l'aide de systèmes de sécurité et/ou de systèmes de contrôle appropriés.

Le **problème environnemental** est le déplacement de gaz/vapeurs entre le réacteur et un système de purge pendant le remplissage (si la compensation des gaz n'est pas possible). Le système de purge se vide dans un système de récupération/réduction en cas de traitement nécessaire ou directement dans l'air.

### 2.3.2 Equipement et opérations de traitement conclusif des produits

[18, CEFIC, 2003, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

#### 2.3.2.1 Séchage

Il existe beaucoup de séchoirs différents, notamment les séchoirs à lit fluidisé, les séchoirs sous vide, les séchoirs atomiseurs et les séchoirs à bande/tapis.

Les **problèmes environnementaux** courants sont :

- l'extraction des gaz ou vapeurs du solvant, ainsi que
- de la matière solide plus fine.

Par conséquent, les séchoirs sont souvent reliés à un système de collecte des impuretés (cyclones, filtres, épurateurs) et/ou de récupération/réduction (épurateurs, adsorbants, condenseurs).

#### 2.3.2.2 Séparation liquide / solide

La séparation liquide / solide sert à séparer, par exemple, un produit précipité, un catalyseur ou des impuretés solides. Le large spectre de l'équipement utilisable comprend les décanteurs, les décanteurs centrifuges, les tamis, les filtres à sable, les filtres à tambour rotatif, les filtres à bandes, les filtres à plaques, les filtres Nutsche, les systèmes membranaires, les centrifugeuses.

Les **problèmes environnementaux** sont liés aux propriétés du liquide. Les principaux aspects sont :

- les COV des purges
- les liqueurs-mères ou eaux de lavages organiques ou aqueuses.

Ceux-ci sont habituellement traités à l'aide de techniques de récupération ou de réduction.

### 2.3.2.3 Distillation

La distillation sépare les composants volatils des composants moins volatils. Une unité de distillation se compose toujours d'un chauffage pour l'alimentation, de la colonne ou de la conduite de vapeur (avec beaucoup de possibilités de garnitures pour atteindre des résultats spécifiques) et d'un échangeur thermique destiné à condenser les vapeurs.

Les principaux **problèmes environnementaux** sont :

- l'efficacité énergétique (efficacité de conception, isolation, chauffage et refroidissement)
- les émissions dans l'air de la purge du condenseur en cas de distillations atmosphériques
- les flux de déchets (qui peuvent être réutilisés, récupérés ou éliminés)
- les déchets du nettoyage.

### 2.3.2.4 Extraction liquide / liquide

L'extraction liquide / liquide ou l'extraction de solvants est un procédé de séparation qui repose sur les différences de répartition des composants à séparer en deux phases liquides.

L'extraction liquide / liquide est principalement appliquée lorsque les procédés de séparation directe comme la distillation et la cristallisation sont inutilisables ou trop onéreux. Elle sert également lorsque les composants à séparer sont sensibles à la chaleur (par exemple, les antibiotiques) ou relativement non volatils.

Les appareillages d'extraction se classent en colonnes à contre-courant, extracteurs centrifuges et mélangeurs-décanteurs. Dans les cas simples, un réservoir agité peut même être utilisé. Tous les modèles d'équipement industriel font appel au principe de dispersion de l'un des deux liquides dans l'autre afin d'accroître la zone de contact qui permet le transfert de masse.

Les principaux **problèmes environnementaux** sont liés aux propriétés des liquides :

- COV des purges
- liqueurs-mères aqueuses ou organiques.

Ceux-ci sont habituellement traités à l'aide de techniques de récupération ou de réduction.

### 2.3.3 Refroidissement

[57, UBA, 2004]

Le refroidissement peut être assuré directement ou indirectement (Tableau 2.4). La Section 4.2.9 aborde le principe du refroidissement indirect. Le refroidissement direct sert également à arrêter les réactions en cas d'urgence.



	Opération	Description	Problème environnemental
Direct	Injection d'eau	Le refroidissement passe par l'injection d'eau, habituellement pour refroidir les phases vapeur.	Flux d'eaux résiduelles chargés des contaminants de la vapeur
	Ajout de glace ou d'eau	L'ajout de glace ou d'eau sert à ajuster la température des procédés (permettre les hausses brutales de température ou les chocs thermiques par exemple).	Augmentation des volumes de flux d'eaux résiduelles
Indirect	Échange thermique de surface	Le refroidissement indirect est assuré par les échangeurs thermiques, dans lesquels le milieu de refroidissement (eau, saumures, etc.) est pompé dans un circuit à part.	Eaux de refroidissement et saumures usagées

Tableau 2.4: refroidissement direct et indirect

### 2.3.4 Nettoyage

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Les fréquents changements de produit obligent à appliquer des procédures de nettoyage bien établies afin d'éviter la contamination croisée, par exemple dans la production des intermédiaires et des PAP.

Le nettoyage, notamment des réacteurs, centrifugeuses et tamis, utilise de l'eau, de l'hydroxyde de sodium, de l'acide chlorhydrique, de l'acétone, de la vapeur et des solvants spécifiques, en fonction de l'équipement ou des substances à nettoyer. Le procédé de nettoyage se termine par un rinçage à l'eau ou à l'aide d'un solvant organique (rinçage sans eau) lorsque le séchage de l'équipement est important.

Le procédé de nettoyage peut se dérouler de différentes manières :

**Avec des tuyaux souples** : le nettoyage utilise de l'eau sous pression sortant d'un tuyau souple, afin de réduire la consommation d'eau.

**Unités de nettoyage en place (NEP)** : différents systèmes de nettoyage ont été créés pour limiter les émissions et améliorer l'efficacité, dont le système NEP. Le nettoyage en place permet de nettoyer directement l'intérieur de l'équipement avec des diffuseurs d'eau sous pression et de récupérer les liquides de nettoyage (lorsque l'opérateur ne craint pas de contamination croisée). Le NEP autorise également l'opérateur à réaliser le nettoyage sans démonter l'équipement ou obliger des ouvriers à entrer dans les cuves.

Les **principaux problèmes environnementaux** sont :

- les flux d'eaux résiduelles chargés de substances résiduelles provenant des procédés ou du nettoyage
- les rejets de COV dans l'air, dus à l'utilisation de solvants
- et les solvants contenant des substances résiduelles provenant des procédés ou du nettoyage.

### 2.3.5 Approvisionnement énergétique

[43, Chimia, 2000]

Deux sources d'énergie principales alimentent les sites classiques :

- la vapeur
- l'électricité.

En général, seule la vapeur est produite sur place et l'électricité vient de l'extérieur. La production combinée (autoproduction d'électricité et de vapeur) est intéressante sur les grands sites.

L'énergie provient normalement de chaudières équipées de turbines à brûleurs de gaz naturel et de fioul, le gaz étant le combustible principal (environ 95 %). Les solvants usagés servent souvent de combustibles

avec le gaz.

La Figure 2.5 représente un exemple d'installation avec deux chaudières partageant un récupérateur de gaz rejeté. Ici, la plus petite chaudière (chaudière 1 qui produit 80 tonnes de vapeur/heure) fonctionne principalement en été et la plus grande chaudière (chaudière 2 qui produit 160 tonnes de vapeur/heure) fonctionne principalement en hiver, lorsque la demande de vapeur est plus élevée. Le récupérateur refroidit le gaz rejeté de 130 °C à environ 40 °C et réchauffe l'eau de 20 °C à environ 60 °C. Environ 3,8 MW de chaleur sont récupérés.

La vapeur et l'électricité peuvent aussi être fournis sur le site par des centrales électriques à cycle combiné, des systèmes d'oxydation thermique ou des incinérateurs.

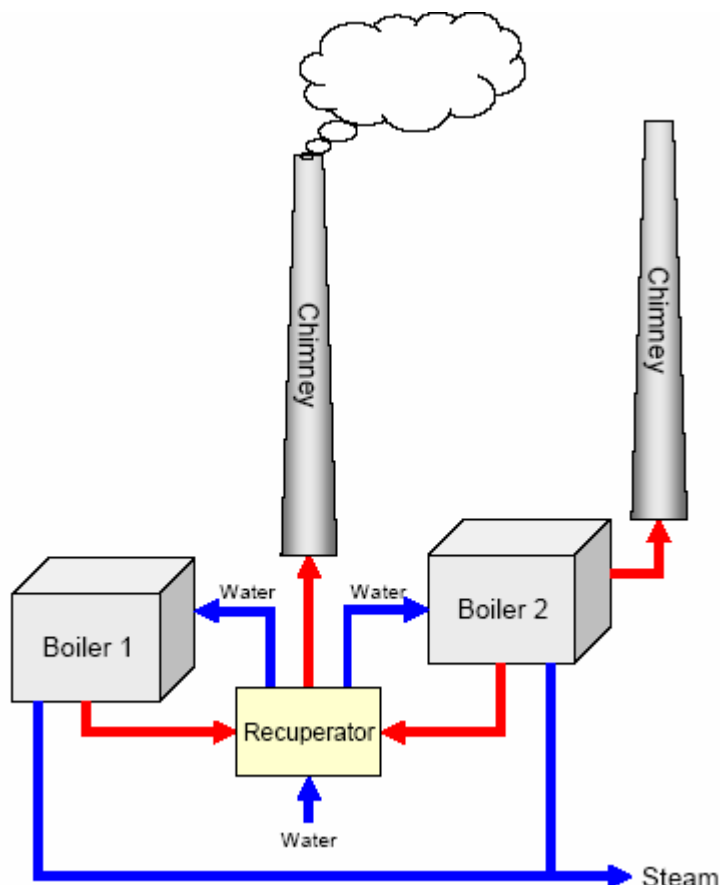


Figure 2.5 : exemple d'installation fournissant de l'énergie avec deux chaudières

### 2.3.6 Installations de vide

[9, Christ, 1999]

De nombreux procédés de chimie organique sont réalisés sous vide. Un certain nombre de critères influencent la sélection d'une pompe à vide, notamment les exigences concernant la différence de pression, les débits volumétriques et la température. Le choix de la pompe est important du point de vue de l'environnement. Le Tableau 2.5 donne un aperçu de quelques types de pompes et de leurs problèmes environnementaux.

Type de pompe	Milieu	Principaux problèmes environnementaux
Pompe à vide à anneau liquide	Eau	Les pompes à anneau liquide constitué d'eau génèrent d'importants flux d'eaux résiduaire. Si le milieu contient des COV, ceux-ci contaminent le flux d'eau résiduaire. Les hydrocarbures halogénés sont particulièrement gênants.
	Solvant	Contamination par la substance pompée, habituellement raccordée à un système de récupération.
Pompe à vide sèche	Pas de milieu, pas de lubrification	Pas de contamination d'un quelconque milieu.
Pompe à vide sèche	Pas de milieu, avec lubrification	L'huile de lubrification doit être récupérée et éliminée.

**Tableau 2.5 : quelques types de pompes et leurs principaux problèmes environnementaux**

Les Sections 4.2.5 et 4.2.6 donnent des informations sur la production du vide.

### 2.3.7 Récupération/réduction des gaz rejetés

[15, Köppke, 2000] ; [31, Commission européenne, 2003], \*019A, I\*

La Figure 2.6 donne un aperçu des techniques de récupération/réduction appliquées aux gaz rejetés. Les systèmes d'oxydation recouvrent l'oxydation thermique et catalytique. Le choix d'une technique particulière ou d'une combinaison particulière de techniques dépend des contaminants présents, et particulièrement de la concentration et du débit des COV, ainsi que des variations de cette concentration et de ce débit. De plus, divers types de filtres peuvent récupérer les particules.

Les arrêts d'exploitation, prévus ou d'urgence, peuvent nécessiter des systèmes de secours ou des modifications de calendrier et d'heures d'exploitation.

Des condenseurs primaires et secondaires (non cryogéniques) sont directement raccordés aux réacteurs. Si les rejets gazeux riches en COV sont traités par oxydation thermique, d'autres flux peuvent apporter de l'oxygène, par exemple des flux odorants ou pauvres en COV.

#### Systèmes d'oxydation thermique et incinérateurs

Dans ce document, on utilise l'expression « oxydation thermique » lorsqu'elle s'applique à la phase gazeuse. Cependant, lorsqu'un co-traitement du gaz, de liquides et/ou de solides est effectué, on emploiera alors le terme « incinération ».

Le **système de collecte des gaz** se compose de l'enceinte source, des purges et des canalisations. On réduit le débit de gaz en enfermant la source autant que possible. Les **risques d'explosion** sont limités par l'installation de détecteurs d'inflammabilité à l'intérieur du système de collecte, par le maintien du mélange gazeux en dessous de la limite inférieure d'explosivité (LIE, généralement au-dessous de 25 % de la LEL), au-dessus de la limite supérieure d'explosivité, ou par l'inertisation.

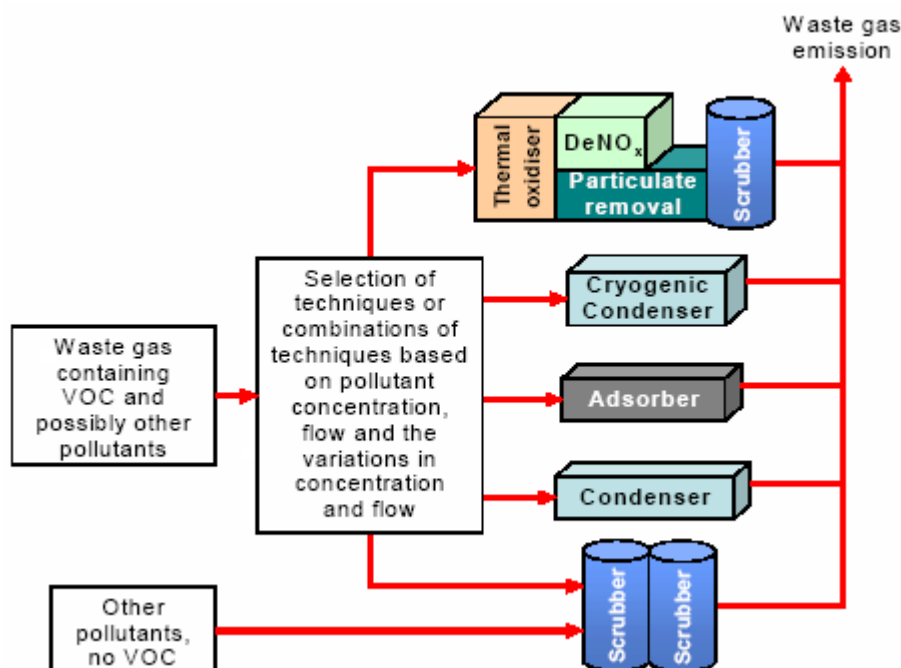


Figure 2.6 : techniques classiques de récupération/réduction des gaz rejetés par les sites de PCOF

### 2.3.8 Récupération/réduction appliquée aux flux d'eaux résiduaires

La Figure 2.7 donne un aperçu des techniques de récupération/réduction appliquées aux flux d'eaux résiduaires. L'effluent total est normalement traité dans une STEP biologique, sur le site ou avec d'autres eaux usées dans des stations d'épuration externes (le plus souvent municipales).

Certains flux d'eaux résiduaires ne convenant pas à un traitement biologique sont séparés puis prétraités à part ou éliminés en tant que déchet (par incinération, par exemple).

Afin d'assurer, dans la mesure du possible, des concentrations uniformes à l'entrée de la STEP biologique, un volume suffisant de tampon est fourni. L'égalisation réduit souvent la toxicité de manière efficace, à un niveau auquel elle ne nuira pas aux opérations d'une STEP biologique.

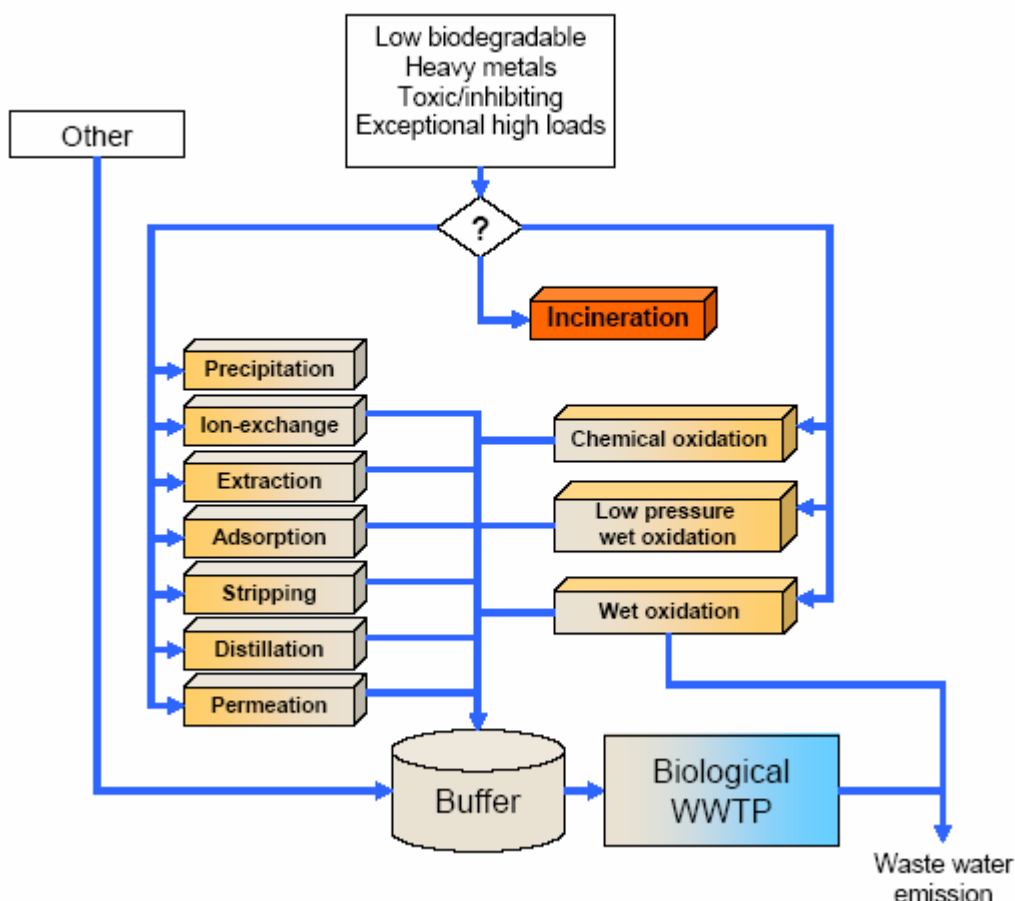


Figure 2.7 : techniques classiques de récupération/réduction des flux d'eaux résiduaires sur les sites de PCOF

### 2.3.9 Eau d'extinction des incendies et protection des eaux souterraines

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003], \*019A, I\*

L'objectif est d'éviter l'interruption des opérations de production et le rejet de substances dangereuses dans l'eau. La stratégie de protection des eaux souterraines repose sur trois principes :

- (1) des installations stables et étanches
- (2) des volumes de rétention adéquats, pour les déversements et l'eau d'extinction des incendies
- (3) une surveillance et un équipement de contrôle adéquats, comprenant des alarmes ainsi que du personnel qualifié.

Les techniques habituelles de rétention des déversements, des eaux de lavage ou d'éventuelles pluies contaminées provenant de zones de production ou de transfert de matières sont les suivantes :

- base en ciment ou en asphalte avec revêtements étanches ou peintures imperméables
- zones de rétention ou sous-sol sous les zones de production
- surveillance du contenu organique, du pH et de la conductivité des eaux de pluie avant leur rejet
- bassins de rétention pour les eaux d'extinction d'incendie et les eaux de pluie contaminées.

### 2.3.10 Récupération des solvants

\*019A, I\*

La récupération des solvants est réalisée sur le site ou hors du site. La Figure 2.8 représente les unités de traitement habituelles.

Les facteurs influençant la récupération des solvants sont :

- les exigences en matière de pureté pour la réutilisation interne dans le procédé (par exemple, exigences BPFA)
- les exigences en matière de pureté pour la réutilisation commerciale
- la complexité du procédé de purification permettant d'atteindre la pureté requise, par exemple, si des mélanges forment des azéotropes
- l'écart entre les points d'ébullition en cas de mélange de solvants
- le coût d'achat du solvant neuf comparé aux coûts de traitement conclusif
- la quantité de flux de déchets créés
- les exigences en matière de sécurité
- autres, notamment les procédures de modification de procédé dans le cadre des BPFA.

Les flux de déchets peuvent être réutilisés ou récupérés, mais nombreux sont ceux qui doivent être éliminés.

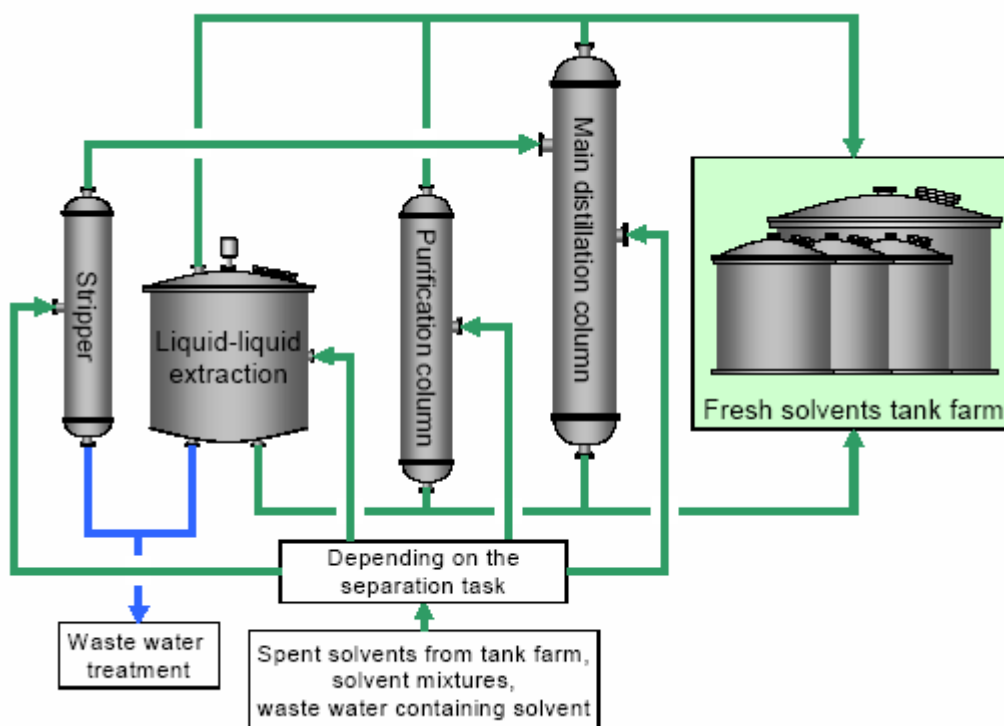


Figure 2.8 : unités habituelles de traitement permettant la récupération des solvants sur les sites de PCOF



## 2.4 Gestion et surveillance du site

### 2.4.1 Inventaires et surveillance des émissions

[31, Commission Européenne, 2003], \*018A, I\*, \*006A, I\*

#### Inventaire des émissions

Etant donné les caractéristiques de la production (lots, campagnes), l'inventaire des émissions est essentiel à la compréhension, l'exploitation et l'amélioration d'une installation de PCOF du point de vue de l'environnement (mais pas uniquement).

Un site de PCOF typique a mis en œuvre un système qui identifie les flux de déchets produits et documente leur parcours futur : sortie des procédés, récupération, réduction et émissions. Les bases de données obtenues servent d'outil pour élaborer les stratégies d'amélioration, gérer la communication avec les autorités (par exemple les demandes) et respecter les exigences de compte rendu. Le Tableau 2.6 donne un aperçu des principales parties des systèmes de gestion.

Instrument		Description
Inventaire du site	Plans, cartes, brèves descriptions	Emplacement schématique des installations, sources des flux de déchets, systèmes de collecte, points d'échantillonnage
	Matrice de production	Journaux de lots/campagnes
Inventaires des flux de déchets	Analyse des flux de déchets	Identification liée au procédé et caractérisation de chaque flux de déchet
	Flux de déchets provenant d'autres sources	Identification et caractérisation d'autres flux de déchets, par exemple ceux des systèmes de récupération
	Sources d'émissions et données d'émissions	Données d'émission liées à la source et comparées aux limites établies par l'autorisation, le cas échéant
Bilans massiques	Bilan solvant/COV	
	Substances très dangereuses	
	Métaux lourds	
	Bilan DCO	
Evaluation de l'impact écologique	Caractérisation des substances à l'interface entre l'installation et l'environnement	Substances, débits massiques, concentrations, caractéristiques (continu/discontinu), impact écologique
	Caractérisation de l'effluent total à l'interface entre l'installation et l'environnement	Niveaux de toxicité

**Tableau 2.6 : instruments habituels pour établir un inventaire des émissions**

#### Surveillance

L'inventaire des émissions s'appuie principalement sur les données de surveillance, mais également en partie sur des calculs et estimations (émissions diffuses d'une STEP biologique par exemple). Les autorisations fixent habituellement les paramètres et la fréquence des relevés de surveillance.

## 2.4.2 Aperçu général des sources et paramètres/polluants

### 2.4.2.1 Emission de gaz résiduaire

[31, Commission européenne, 2003]

Les émissions de gaz résiduaire se divisent en émissions captées à la source et émissions non captées à la source (c'est-à-dire diffuses ou fugitives). Le Tableau 2.7 donne un aperçu des sources et des polluants principaux.

<b>Sources</b>	Equipement des procédés	
	Gaz rejetés par les cuves de réaction et les condenseurs	
	Gaz rejetés par la régénération du catalyseur	
	Gaz rejetés par la régénération du solvant	
	Gaz rejetés par le stockage et la manutention	
	Gaz rejetés par les purges ou l'équipement de préchauffage	
	Rejets des dispositifs de sécurité	
	Gaz rejetés par les systèmes généraux de ventilation	
	Gaz rejetés par des sources diffuses ou fugitives installées dans une enceinte ou un bâtiment	
<b>Autres</b>	Emissions diffuses	
	Emissions fugitives	
<b>Polluants</b>	Composés soufrés	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, CS <sub>2</sub> , COS
	Composés azotés	NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , HCN
	Halogènes et composés	Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , HF, HCl, HBr
	Produits de combustion incomplète	CO, C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
	Composés organiques volatils	COV, COV halogénés
	Particules	Poussière, suie, alcalis, métaux lourds
	Autre	CO <sub>2</sub>

**Tableau 2.7 : aperçu des sources et polluants des émissions de gaz résiduaire**

### 2.4.2.2 Solvants et composés organiques volatils

[38, Moretti, 2001, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Un composé organique volatil (COV selon la directive COV) est un composé organique ayant, à 293,15 K, une tension de vapeur de 0,01 kPa ou plus ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières.

Les émissions de COV proviennent principalement de l'utilisation des solvants, mais également des matières premières, intermédiaires, produits et sous-produits volatils. Le rapport entre les principales familles de COV et leur part des émissions dans l'air du secteur des PCOF est précisé sur la Figure 3.1 [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]. Parmi les autres COV émis, on trouve les CFC, éthers, acides libres, terpènes, thiols, thioéthers, nitriles, nitrates de peroxyacétyle (NPA), nitroalcanes, composés nitroaromatiques et hétérocycliques contenant N, O ou S. Le Tableau 2.8 énumère quelques solvants organiques utilisés dans le secteur des PCOF [60, SICOS, 2003].

Solvant	Formule	Commentaire
Méthanol	CH <sub>4</sub> O	
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	
o-chlorotoluène	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	halogéné R40
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	R45
Trichlorométhane	CHCl <sub>3</sub>	halogéné R40
1,2 dichloroéthane	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	R45
Dichlorométhane (chlorure de méthylène)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	halogéné R40
Diméthylformamide	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	R61

**Tableau 2.8 : quelques solvants employés dans le secteur des PCOF**

### La directive COV

La directive du Conseil 1999/13/CE relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations réglemente les entreprises pharmaceutiques consommant plus de 50 tonnes de solvants par an (Tableau 2.9).

Activité	VLE des gaz résiduaire	Valeurs d'émissions fugitives (par rapport au solvant apporté) <sup>(2)</sup>		VLE totales (par rapport au solvant apporté)	
		Nouveau	Existant	Nouveau	Existant
Fabrication de produits pharmaceutiques	20 <sup>(1)</sup> mg de C/m <sup>3</sup>	5 %	15 %	5 %	15 %
<sup>(1)</sup> Si les techniques utilisées permettent une réutilisation des solvants récupérés, la VLE est de 150 mg de C/m <sup>3</sup> . <sup>(2)</sup> Les valeurs limites d'émission fugitive n'incluent pas les solvants vendus sous forme de produits dans un conteneur étanche.					
Composés				VLE	Seuil
COV classés comme cancérogènes, mutagènes ou génotoxiques dans la directive 67/548/CEE		Se sont vus attribuer les phrases risques R45, R46, R49, R60, R61 ou doivent les porter		2 mg/m <sup>3</sup>	10 g/heure
COV halogénés		Se sont vus attribuer la phrase risque R40		20 mg/m <sup>3</sup>	100 g/h

**Tableau 2.9 : valeurs limites pour la fabrication des produits pharmaceutiques dans la directive COV**

### 2.4.2.3 Emissions d'eaux résiduaire

[31, Commission européenne, 2003]

Le Tableau 2.10 donne un aperçu des sources de flux d'eaux résiduaire, des contaminants possibles et des paramètres importants.

Les liqueurs-mères et les eaux de lavage initiales constituent jusqu'à 90 % des charges de contaminant, bien que leur part dans le volume total ne soit que d'environ 10 à 30 %. La toxicité/l'inhibition et la capacité d'élimination biologique sont des paramètres clés pour la fonctionnalité et la performance des stations d'épuration biologiques.

<b>Sources principales</b>	Liqueurs-mères des produits de traitement	
	Eau de lavage issue de la purification des produits	
	Condensats de vapeur	
	Eau d'étouffement	
	Flux d'eaux résiduaires provenant du traitement des gaz rejetés ou des gaz de combustion (épurateurs)	
	Flux d'eaux résiduaires provenant du rinçage et du nettoyage	
	Eau contaminée provenant de la production de vide	
<b>Autres sources</b>	Remise en état de l'eau des appareillages utilitaires, drainage des systèmes d'alimentation en eau des chaudières, purges des cycles de refroidissement, lavage à contre-courant des filtres, installations à l'échelle du laboratoire ou de la production pilote, eau résiduaire d'assainissement, eau de pluie provenant des surfaces contaminées, lixiviats de décharges	
<b>Contaminants</b>	Matière première non consommée par la réaction	
	Résidus de production	
	Auxiliaires	
	Composés intermédiaires	
	Sous-produits non souhaités	
<b>Paramètres importants</b>	Paramètre général	Toxicité
	Charge organique	DCO/COT, DBO, capacité d'élimination biologique, AOX (également EOX), toxicité, persistance, bioaccumulation ; pour l'Evaluation Globale des Effluents (EGE), voir Section 4.3.8.19
	Charge inorganique	Métaux lourds, NH <sub>4</sub> -N, N inorganique
	Substances individuelles	Solvants, substances prioritaires, POP
	Autre	P total, N total, pH, charge hydraulique, température
	<b>Causes de charges élevées</b>	
	DCO/COT, DBO, AOX	Composés organiques, solubles dans l'eau ou miscibles avec l'eau
	Faible capacité d'élimination biologique	Voir Section 2.4.2.4
	AOX	Matières premières halogénées, solvants halogénés, produits d'halogénéation
	Métaux lourds	Métaux lourds servant de réactifs ou de catalyseurs ou intégrés dans des composés organiques

**Tableau 2.10 : aperçu des sources de flux d'eaux résiduaires, des contaminants et des paramètres importants**

#### 2.4.2.4 Biodégradabilité et élimination des composés organiques

[27, OCDE, 2003, 28, Loonen, 1999, 29, Kaltenmeier, 1990]

##### Règles empiriques

La dégradation biologique ou le degré d'élimination d'un composant particulier dans une STEP biologique est difficile à prédire et les méthodes théoriques ou mathématiques restent chargées d'incertitudes. Néanmoins, quelques règles empiriques peuvent être établies :

- les composés aliphatiques sont d'ordinaire facilement dégradables
- les composés aliphatiques ayant des chaînes ou cycles ramifiés avec atomes hétérogènes (par exemple des éthers cycliques) ou atomes d'halogène ont une faible biodégradabilité
- les composés aromatiques simples sont d'ordinaire facilement dégradables
- les composés aromatiques ayant des groupes fonctionnels tels que -SO<sub>3</sub>H, -NO<sub>2</sub> ou -X ont une faible biodégradabilité
- les groupes fonctionnels comme -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -COOH et particulièrement -SO<sub>3</sub>H réduisent le degré d'élimination (grande solubilité dans l'eau).

La Figure 2.9 et la Figure 2.10 illustrent ces règles pour les composés aromatiques [30, ESIS, 2003].

##### Essai de dégradabilité et interprétation des résultats

Le Tableau 2.11 donne un aperçu des essais de dégradation les plus courants.

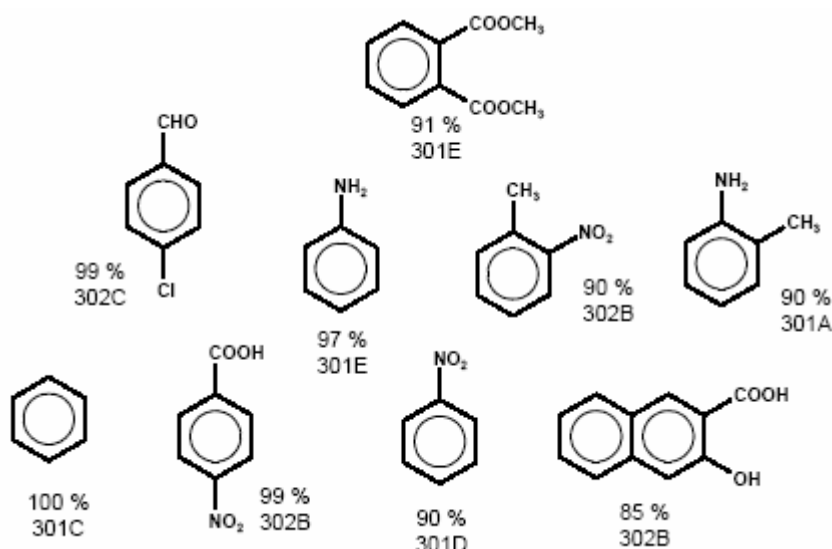
Les essais de biodégradabilité facile sont des essais de dépistage en conditions aérobies, où l'on utilise une concentration élevée de la substance testée (2 à 10 mg/l) et l'on mesure le taux de biodégradation à l'aide de paramètres comme la DCO, la DBO et le  $\text{CO}_2$ . Un résultat positif est interprété comme une dégradation rapide dans la plupart des environnements.

Les essais de biodégradabilité inhérente servent à évaluer si un produit chimique dispose d'un potentiel de biodégradation en conditions aérobies. Les procédures d'essai permettent une exposition prolongée de la substance testée aux micro-organismes et un faible rapport substance testée / biomasse, incluant parfois une adaptation de la biomasse, ce qui entraîne une dégradation beaucoup plus étendue du produit chimique. Si les essais de biodégradabilité inhérente donnent un résultat négatif, on peut en conclure à première vue que la substance est persistante dans l'environnement ou a des effets inhibiteurs.

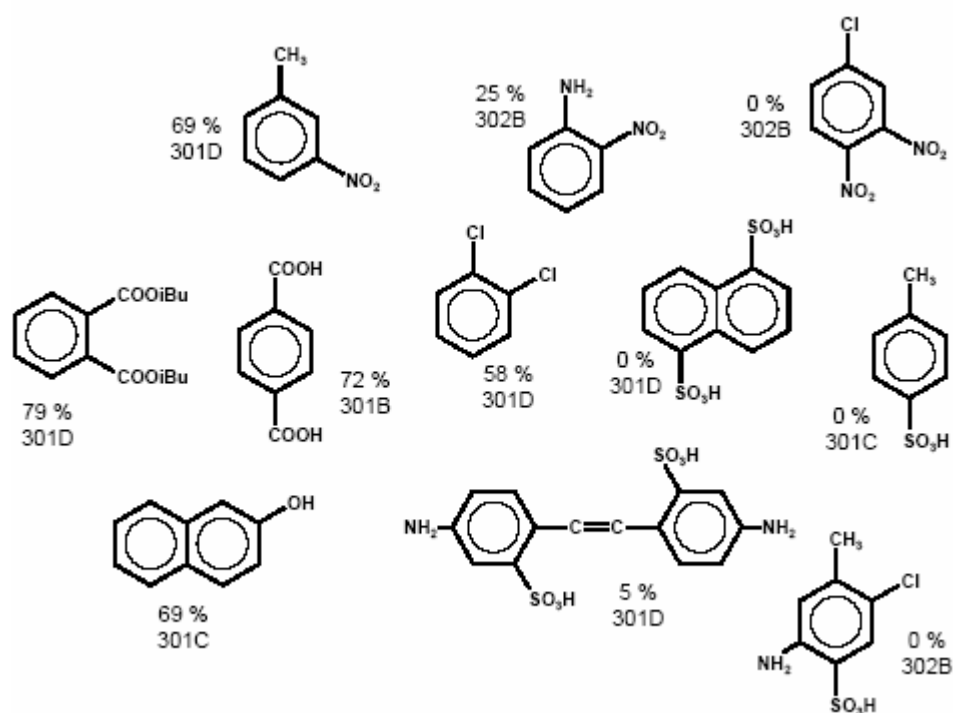
Le résultat de l'essai (voir exemples des Figures 2.9 et 2.10 de la base de données ESIS et les Tableaux 4.27, 4.29 et 4.34 pour les eaux de procédé) s'exprime habituellement sous forme d'un pourcentage de suppression et doit être interprété sur la base des conditions d'essai (les effets tels que l'adsorption ou le stripping doivent être pris en compte) et de la durée, en particulier si les résultats sont utilisés comme critère de décision pour la gestion d'une station d'épuration industrielle.

Type d'essai	Méthode	Interprétation en cas de résultat positif
Biodégradabilité facile	OCDE 301 A : essai de disparition du COD OCDE 301 B : essai de dégagement de $\text{CO}_2$ OCDE 301 C : essai MITI modifié (I) OCDE 301 D : essai en flacon fermé OCDE 301 E : essai de dépistage modifié de l'OCDE OCDE 301 F : essai de respirométrie manométrique	« facilement biodégradable »
Biodégradabilité inhérente	OCDE 302 A : méthode SCAS modifiée OCDE 302 B : essai de Zahn-Wellens/EMPA OCDE 302 C : essai MITI modifié (II) OCDE 302 D : version Concawe	« éliminable dans certaines conditions de traitement des eaux usées »

**Tableau 2.11 : méthodes d'essai sélectionnées pour la dégradation des produits chimiques organiques**



**Figure 2.9 : exemples de composés aromatiques ayant une biodégradabilité supérieure à 80 %**  
Le pourcentage représente la biodégradabilité, le nombre et la lettre indiquent la méthode d'essai employée (voir Tableau 2.11).



**Figure 2.10 : exemples de composés aromatiques ayant une biodégradabilité inférieure à 80 %**  
**Le pourcentage représente la biodégradabilité, le nombre et la lettre indiquent la méthode d'essai**  
**employée (voir Tableau 2.11).**

## 2.5 Procédés unitaires et opérations associées

### 2.5.1 N-acylation

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 16, Winnacker et Kuechler, 1982] \*010A, B, D, I, X\*

Consulter également la Section 4.3.2.1 pour les problèmes environnementaux et le traitement des flux de déchets provenant de la N-acétylation.

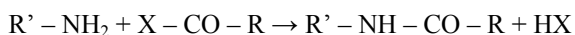
La N-acylation est une réaction très répandue pour protéger les groupements amines aniliques avant la chloration, la nitration ou la sulfonation. Les arylides (amides d'acide acétoacétique) sont d'importants intermédiaires, notamment pour les pigments organiques.

#### Réaction chimique

Les agents de N-acylation les plus importants sont :

- l'acide acétique
- l'anhydride acétique, les autres anhydrides carboxyliques
- le dicétène
- l'ester acétoacétique
- le chlorure acétique, les autres halogénures d'acyle
- les anhydrides N-carboxy.

Ils fonctionnent selon la substitution suivante :



où HX est libéré. HX peut être par exemple H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, HCl (la réaction avec le dicétène est une addition).

#### Opérations

La Figure 2.11 représente une séquence habituelle d'opérations de N-acylation et ses flux de déchets classiques. L'amine et une quantité équimolaire d'agent d'acylation sont habituellement dissous dans de l'eau ou de l'acide acétique dilué (pour l'ester acétoacétique, le xylène est souvent utilisé) et chauffés. L'eau de réaction ou l'acide acétique ou l'éthanol et le solvant sont extraits par distillation. Le produit est obtenu directement ou après cristallisation (éventuellement par ajout de sel) et filtration.



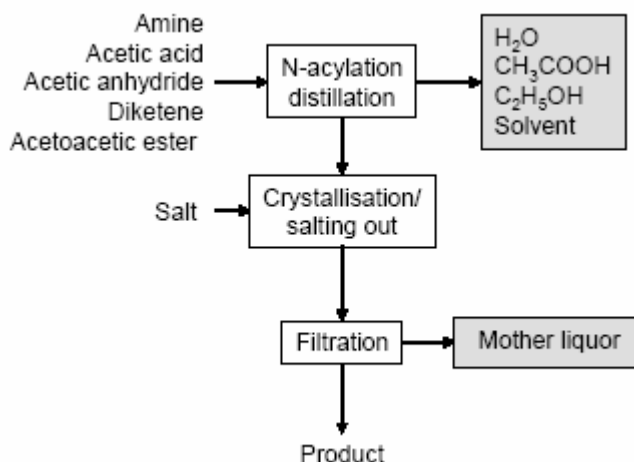


Figure 2.11 : séquence habituelle d'opérations de N-acétylation et flux de déchets correspondants

### 2.5.2 Alkylation aux halogénures d'alkyle

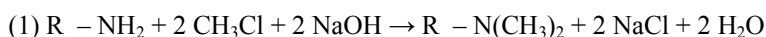
[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000]

Consulter également la Section 4.3.2.2 pour les problèmes environnementaux et le traitement des flux de déchets provenant de l'alkylation aux halogénures d'alkyle.

L'alkylation aux halogénures d'alkyle est une étape importante de réaction dans la chimie industrielle, surtout pour la synthèse des produits pharmaceutiques ou des produits chimiques agricoles. Parmi les halogénures d'alkyle souvent utilisés, on trouve le chlorure de méthyle, l'iodure de méthyle, le chlorure d'isopropyle, le chlorure de tert-butyle et le chlorure de benzyle.

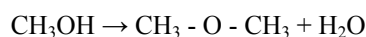
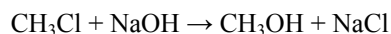
#### Réaction chimique

L'équation suivante est un exemple de méthylation au chlorure de méthyle :



Réactions secondaires : l'effet de possibles réactions secondaires doit être considéré individuellement, mais

en règle générale, l'emploi d'halogénures d'alkyle à faible masse moléculaire entraîne la formation d'une variété de composés à faible masse moléculaire, par exemple :



#### Opérations

Etant donné que les réactions d'alkylation sont de nature diverse, il n'existe pas de méthode universelle pour les réaliser. La production de chaque composé doit être évaluée individuellement, en tenant compte des facteurs chimiques, techniques et économiques.

### 2.5.3 Condensation

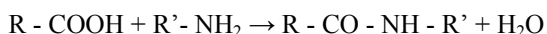
[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker et Kuechler, 1982, 62, commentaires D1, 2004]

Consulter également la Section 4.3.2.3 pour les problèmes environnementaux et le traitement des flux de déchets provenant de la condensation.

La condensation est une réaction largement appliquée dans la chimie organique industrielle. Quelques exemples en sont la fabrication de composés aromatiques azoïques et polyazoïques (intermédiaires pour les colorants et pigments) ou les cyclisations produisant des composés hétérocycliques (pyrazolones, indols, triazoles, pyrimidines, thiazols, etc.).

### Réaction chimique

Toutes les réactions de condensation libèrent une molécule telle que H<sub>2</sub>O ou NH<sub>3</sub> lorsque les réactifs sont accouplés, par exemple :



Le retrait de H<sub>2</sub>O est la clé permettant de faire basculer la réaction vers le produit cible.

### Opérations

Etant donné que les réactions de condensation sont de nature diverse, il n'existe pas de méthode universelle pour les réaliser. La production de chaque composé doit être évaluée individuellement, en tenant compte des facteurs chimiques, techniques et économiques.

### 2.5.4 Diazotation et couplage azoïque

[6, Ullmann, 2001, 19, Booth, 1988, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003, 51, UBA, 2004]

Consulter également la Section 4.3.2.4 pour les problèmes environnementaux et le traitement des flux de déchets provenant de la diazotation et du couplage azoïque.

Les procédés de diazotation et de couplage sont importants dans la fabrication des PAP et constituent l'essentiel de la fabrication des colorants azoïques. Dans la famille des colorants, les colorants azoïques prédominent, représentant plus de 50 % de tous les colorants organiques commerciaux. Des procédés tels que la formation d'hydrazine, les réactions de Sandmeyer et la réduction azoïque à double liaison peuvent aussi suivre la diazotation.

Les composants diazoïques et de couplage peuvent être halogénés et participer à la charge d'AOX du flux d'eau résiduaire. Le couplage azoïque comporte souvent une étape immédiate de métallisation impliquant des métaux lourds, afin de donner des colorants à complexe métallifère.

#### Réaction chimique

La diazotation est la réaction d'arylamines primaires avec des nitrites, de préférence avec du nitrite de sodium, dans une solution acide minérale habituellement aqueuse aux alentours de 0 °C, suite à laquelle l'amine est convertie en composé diazoïque correspondant.

Les arylamines faiblement basiques exigent une plus forte concentration d'acide (surplus de  $\text{NO}_2^-$ ), car des composés diazo-aminés  $\text{Ar-N=N-HN-Ar}$  peuvent sinon se former. L'utilisation d'acides concentrés (par exemple d'acide sulfurique concentré) a une autre raison : les composés diazoïques d'arylamines faiblement basiques sont facilement hydrolysables dans les acides dilués.

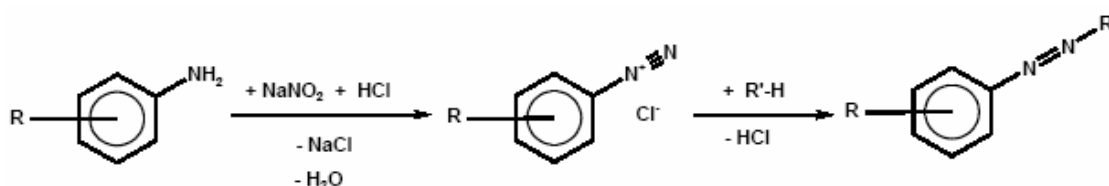


Figure 2.12 : diazotation et couplage azoïque

La réaction de couplage azoïque est une réaction de substitution électrophile du composé azoïque avec un composant de couplage  $\text{R}'\text{H}$ . Afin de maintenir une séquence optimale de réaction, le pH doit être maintenu constant en ajoutant des alcalis ou des solutions tampons.

Composants de couplage : phénols, naphthols et amines

Réactions secondaires :  
 formation de composés diazo-aminés  
 décomposition de sels diazoïques en composés phénoliques  
 formation d'isomères  
 traitement des isomères contenus dans la matière première.

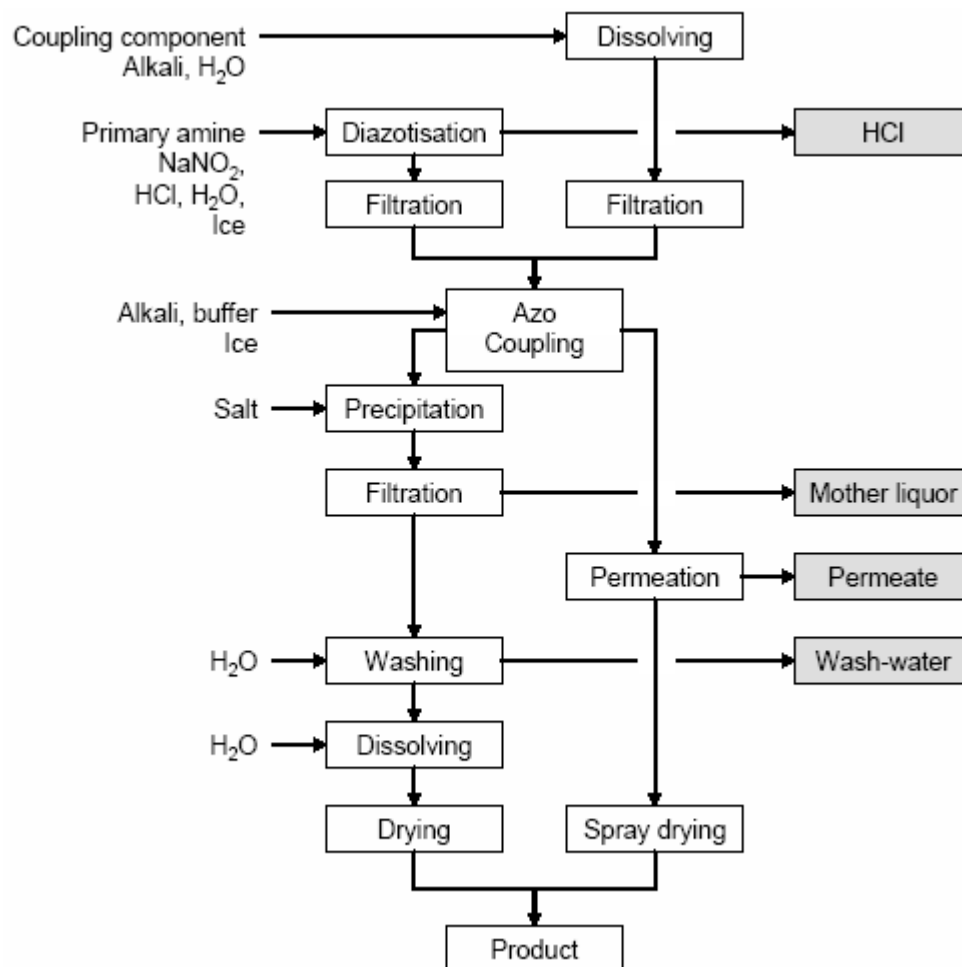
#### Opérations

La Figure 2.13 représente une séquence habituelle d'opérations de diazotation et de couplage azoïque dans la fabrication des colorants.

Un excédent de nitrite de sodium est ajouté dans une solution ou suspension d'arylamine (composant diazoïque), dans un réservoir de diazotation. La réaction est refroidie à 0 °C en ajoutant de la glace ou à l'aide d'une saumure. Dans un réservoir distinct, le composant de couplage est dissous dans de l'eau et un alcali. Les deux solutions sont clarifiées par filtration et ajoutées à la cuve de couplage. La séquence d'addition dépend du cas particulier, et les conditions précises de la réaction (pH, température) sont ajustées par l'ajout d'alcali ou de glace.

La clarification peut être nécessaire à l'achèvement de la réaction (par filtration sur  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou du

charbon) en vue d'extraire l'amine qui n'a pas réagi et les sous-produits salés, résineux ou huileux. On effectue ensuite une précipitation du produit (généralement par ajout de sel ou modification du pH), une filtration, un lavage, une dissolution et, par exemple, un séchage par pulvérisation afin de produire le colorant normalisé. Dans une variante, le mélange de la réaction subit immédiatement une perméation sous pression (voir également la Section 4.2.26), suivie par exemple d'un séchage sur tapis, séchage « spin flash », séchage par pulvérisation ou séchage au four.



**Figure 2.13 : séquence classique d'opérations de diazotation et de couplage azoïque**  
**Matières premières possibles (à gauche) et flux de déchets correspondants (fond gris)**

### 2.5.5 Estérification

[6, Ullmann, 2001]

Les esters organiques ont une importance économique considérable. En raison de leur nature hautement lipophile et hydrophobe et de leur faible polarité, les esters sont largement employés comme solvants, solvants d'extraction et diluants. L'acétate d'éthyle est le solvant technique le plus courant. De grandes quantités d'esters, en particulier de phtalates, adipates et esters d'acide gras servent de plastifiants. Les esters à l'odeur agréable sont employés dans les parfums, arômes, cosmétiques et savons. Les esters peuvent être convertis en une variété de dérivés et sont des intermédiaires utiles dans la synthèse, par exemple, des vitamines ou des produits pharmaceutiques.

#### Réaction chimique

Il existe une grande variété de méthodes de production des esters d'acide carboxylique, mais la méthode d'estérification la plus simple et la plus courante consiste à faire réagir un alcool avec un acide carboxylique tout en éliminant l'eau.

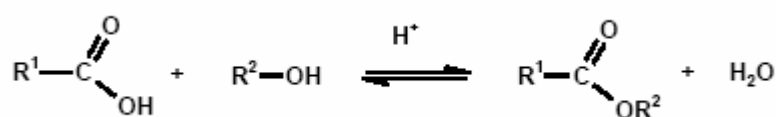


Figure 2.14 : estérification courante

L'estérification est l'inverse de l'hydrolyse. Elle mène à une réaction équilibrée, voilà pourquoi une estérification quantitative n'est possible qu'en retirant de manière continue l'un des produits, c'est-à-dire l'ester ou l'eau. Dans le cas de la transestérification, c'est un alcool qui est libéré à la place de l'eau.

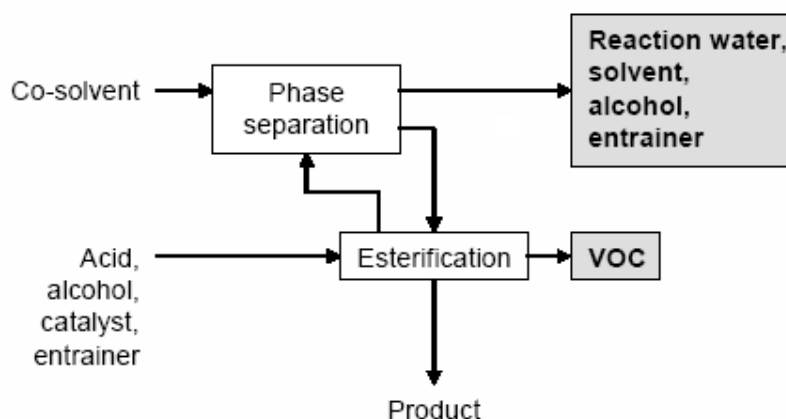
Les catalyseurs appropriés sont l'acide sulfurique, le chlorure d'hydrogène et les acides arylsulfoniques comme l'acide p-toluène sulfonique et l'oxychlorure de soufre. L'acide phosphorique, les acides polyphosphoriques et les mélanges d'acides sont également recommandés. Si les acides sont adsorbés sur un support solide, l'estérification peut être réalisée sous forme de procédé continu.

Le retrait de l'eau implique habituellement l'ajout d'agents entraînants, qui forment des azéotropes ayant des points d'ébullition relativement bas et une forte teneur en eau (habituellement le toluène, le xylène, le cyclohexane, rarement le benzène ou le  $\text{CCl}_4$ ).

#### Opérations

La réaction est généralement menée en faisant refluer le mélange de réaction jusqu'à ce que toute l'eau ait été séparée. L'eau ou l'ester est retiré de l'équilibre par distillation. L'eau est habituellement extraite par distillation de l'azéotrope avec l'alcool ou un agent entraînant. Après condensation, l'azéotrope se sépare en une phase aqueuse et une phase organique et l'agent entraînant ou l'alcool est recyclé dans le mélange de réaction. Dans certains cas, un co-solvant comme le benzène ou le toluène est ajouté au condensat afin d'achever la séparation de la phase organique.

De nombreux esters sont produits en continu dans des canalisations, colonnes de distillation ou colonnes à plateaux. Les résines échangeuses d'ions sont particulièrement adaptées aux procédés continus. Les réactifs passent à travers ou sur le catalyseur solide et aucune séparation ni neutralisation du catalyseur n'est nécessaire.



**Figure 2.15 : séquence classique d'opérations d'estérification**

Matières premières possibles (à gauche) et flux de déchets correspondants (fond gris)

### Problèmes environnementaux

Le Tableau 2.12 donne quelques exemples de flux de déchets de l'estérification. La Figure 2.16 représente les techniques de réduction appliquées.

Flux d'eau résiduaire	Propriétés		
Capacité d'élimination biologique des esters organiques			
	DBO <sub>5</sub> en mg/l	Elimination du COD au bout de 7 jours (essai statique) en %	Référence
Acétate de méthyle	500	>95	[6, Ullmann, 2001]
Acétate d'éthyle	770	>90	
Acétate de vinyle	810	>90	
Acétate de butyle	1 000	>95	
Acétate de 2-méthoxyéthyle	450	100	
Acétate de 2-butoxyéthyle	260	100	
Acétate de 2-(2-butoxyéthoxy) éthyle	380	100	
Acétoacétate de méthyle	940	100	
Acétylacétate d'éthyle	780	>90	
Glycolate de n-butyle	570	93	
Crotonate de méthyle	1 050	>95	
Diméthylacétyl succinate	1 100	>95	
Diéthylacétyl succinate	1 070	>95	
Maléate de diméthyle	20	100	
Maléate de monométhyle	150	>95	
Maléate de diéthyle	200	>90	
Maléate de dibutyle	630	99	
Maléate de dioctyle	1 450	100	
3-aminobenzoate de méthyle	10	95	
4-hydroxybenzoate de méthyle	1 080	100	
4-hydroxyphenyl acétate de méthyle	320	98	

**Tableau 2.12 : exemples de flux d'eaux résiduaires issus de l'estérification**

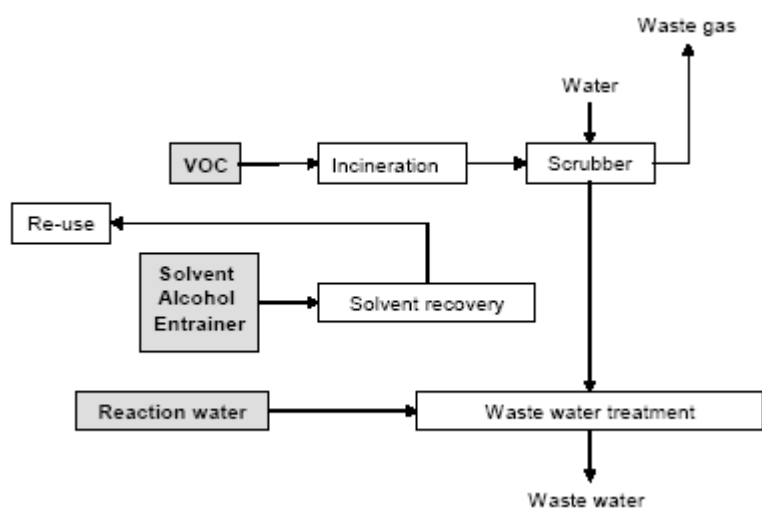


Figure 2.16 : techniques de réduction appliquées aux flux de déchets de l'estérification

### 2.5.6 Halogénéation

[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, Winnacker et Kuechler, 1982, 18, CEFIC, 2003]

Consulter également la Section 4.3.2.5 pour les problèmes environnementaux et le traitement des flux de déchets provenant de l'halogénéation.

L'halogénéation est l'un des procédés chimiques les plus importants et les plus polyvalents. Son application industrielle est dominée par la chloration, en raison de la réactivité différente et du prix plus élevé du brome, de l'iode et du fluor.

Les composés aromatiques chlorés d'alkyle de chaîne latérale, en particulier ceux à base de toluène et de xylène, ainsi que les composés aromatiques halogénés du noyau, occupent une place à part dans la chimie organique fine, du fait de leur rôle d'intermédiaires chimiques dans la fabrication de produits chimiques en tous genres, y compris colorants, plastiques, produits pharmaceutiques, arômes et parfums, pesticides, catalyseurs et inhibiteurs.

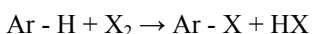
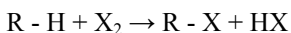
La bromuration est un procédé essentiel dans la chimie de l'antraquinone et dans la fabrication des ignifuges.

#### Hydrocarbures aromatiques fortement halogénés

Particulièrement en raison de la persistance dans l'environnement des benzènes, toluènes et biphényles fortement chlorés, des mesures draconiennes ont été prises ces dernières années à l'encontre de cette gamme de produits chimiques, notamment des interdictions et restrictions relatives à leur production et leur utilisation, et une réglementation pour l'élimination de leurs déchets. D'éventuelles réactions secondaires du procédé de chloration peuvent former des biphényles polychlorés ou de l'hexachlorobenzène. La combustion des composés aromatiques contenant du chlore peut provoquer la formation de polychlorodibenzo dioxines/furannes (PCDD/PCDF).

#### Réaction chimique

Ces produits chimiques sont d'une grande importance à l'échelle industrielle dans les substitutions du noyau aromatique et des aliphates. Dans les deux cas, l'hydrogène est remplacé par un halogène (X) et l'halogénure d'hydrogène correspondant est créé :

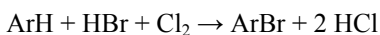


Les deux réactions sont exothermiques mais la substitution des aliphates suit un mécanisme radicalaire en chaîne, initié par un rayonnement ultraviolet (irradiation par des lampes à vapeur de mercure), tandis que l'halogénéation du noyau aromatique se base sur un mécanisme électrophile soutenu par les catalyseurs de Friedel-Crafts (c'est-à-dire des acides de Lewis, tels que  $FeCl_3$  et  $AlCl_3$ ).

En général, on obtient un mélange d'isomères et/ou de composés ayant un degré différent d'halogénéation et les réactions secondaires suivant les mécanismes alternatifs ne peuvent pas être complètement supprimées. Le mélange de produit dépend du rapport entre composé aromatique et halogène, des conditions de la réaction et du choix du catalyseur.

Un large éventail de solvants organiques et aqueux sont actuellement utilisés. Le tétrachlorométhane, le dichlorobenzène et le trichlorobenzène sont particulièrement recommandés pour les halogénations [6, Ullmann, 2001].

Le brome est plus efficacement employé dans les réactions de substitution aromatique s'il est produit sur place à partir de bromure d'hydrogène et de chlore :



Une autre approche consiste à utiliser un alcool comme solvant afin de co-produire un bromure d'alkyle économique par la réaction de HBr sous-produit avec l'alcool. Le méthanol est le solvant préféré car le bromure de méthyle qui en résulte est largement commercialisable en tant que fumigateur.



### Chloration de la chaîne latérale des toluènes

La chloration de la chaîne latérale est appliquée en particulier aux toluènes, afin de produire les analogues de chlorures de benzyle, dichlorures de benzyle et trichlorures de benzyle. La réaction suit le mécanisme radicalaire en chaîne et entraîne, à chaque étape de chloration, la formation de chlorure d'hydrogène. Le procédé génère un mélange des trois produits, dont les proportions dépendent particulièrement du rapport toluène/chlore.

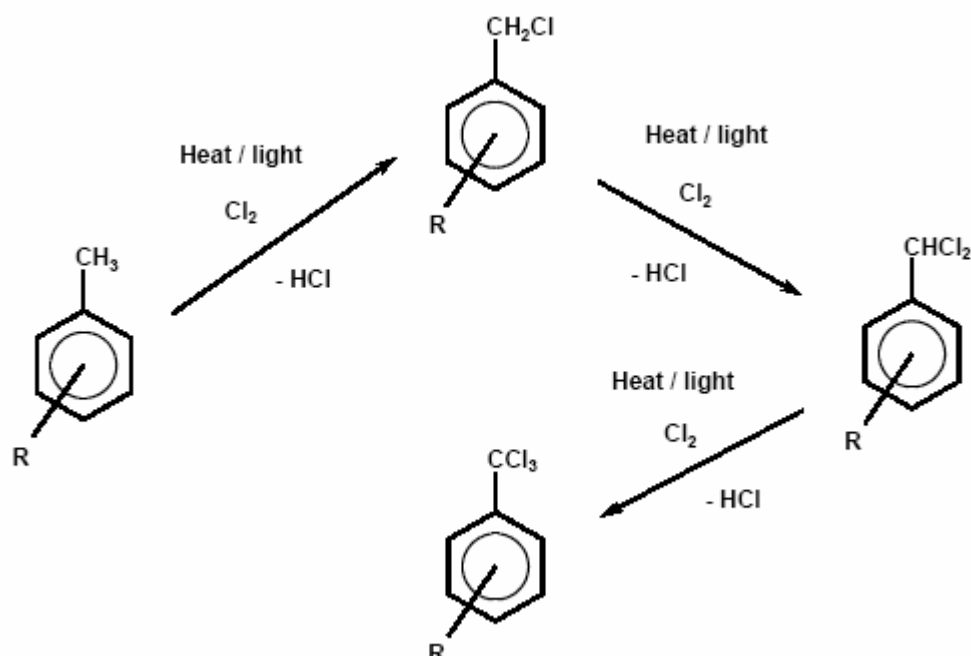
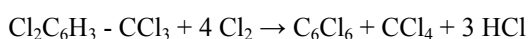


Figure 2.17 : chloration de la chaîne latérale des dérivés du toluène

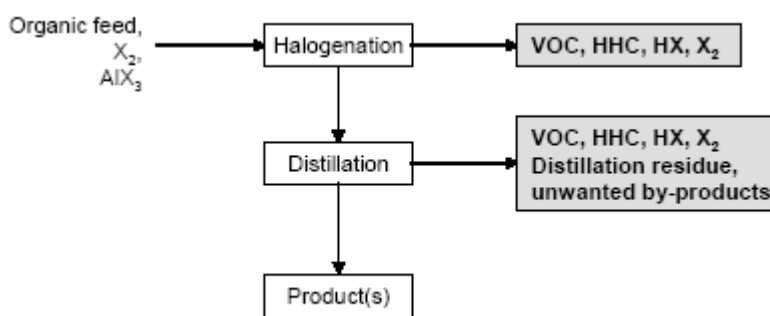
D'éventuelles réactions latérales peuvent produire des biphényles polychlorés ou de l'hexachlorobenzène selon les équations suivantes :



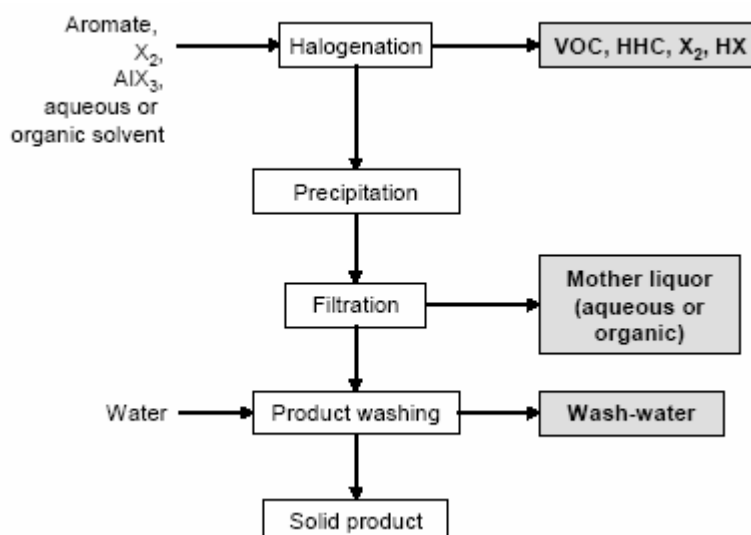
Il est courant d'hydrolyser ensuite les produits obtenus à l'aide d'agents alcalins ou acides, ce qui engendre des analogues de benzaldéhydes ou de chlorures de benzoyle.

## Opérations

La Figure 2.18 représente une séquence typique d'opérations d'halogénéation créant des produits distillables. La Figure 2.19 représente une séquence typique d'opérations de précipitation du produit dans le cadre de l'halogénéation.



**Figure 2.18 : séquence classique d'opérations d'halogénéation créant des produits distillables**  
Matières premières possibles (à gauche) et flux de déchets correspondants (fond gris)



**Figure 2.19 : séquence classique d'opérations pour l'halogénéation avec précipitation des produits**  
Matières premières possibles (à gauche) et flux de déchets correspondants (fond gris)

Dans une réaction discontinue classique, l'halogène est ajouté au composé aromatique agité ou à la solution de composé aromatique agitée. Le matériau du réacteur dépend des réactifs et du mécanisme de réaction choisi. La réaction exothermique est régulée par la vitesse d'ajout d'halogène, qui dépend de la capacité réfrigérante du système de refroidissement du réacteur. Le choix de la courbe de température s'appuie sur la réactivité du composé aromatique. A l'achèvement de la réaction, on réalise un dégazage à l'azote. Le produit est distillé ou précipité (par refroidissement ou ajout d'eau, par exemple) puis les boues produites sont filtrées, lavées et séchées.

La plupart des chloration de chaîne latérale se déroulent en continu ou en discontinu dans des réacteurs à colonne à bulles en émail ou en verre, par exemple des réacteurs en boucle. Le réacteur est rempli de la matière première, chauffé au moins à 80 °C et du chlore est introduit jusqu'à ce que le degré souhaité de chloration soit atteint. L'introduction de N<sub>2</sub> arrête la réaction. Les produits des différents degrés de chloration sont séparés par distillation afin d'être directement commercialisés ou hydrolysés, afin de donner des benzaldéhydes ou acides benzoïques/chlorures de benzoyle correspondants, ou bien employés dans une chloration ultérieure.

### 2.5.7 Nitration

[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, Winnacker et Kuechler, 1982, 18, CEFIC, 2003, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Consulter la Section 4.3.2.6 pour les problèmes environnementaux et le traitement des flux de déchets.

La nitration de la phase liquide constitue une étape primordiale dans la fabrication des explosifs brisants, importante pour la production d'une large gamme d'intermédiaires aromatiques destinés aux colorants, produits agrochimiques, produits pharmaceutiques ou autres produits de chimie fine. La réaction de nitration classique est hautement exothermique. Par mesure de sécurité, il est donc nécessaire de recourir à un procédé de commande du dosage et à des précautions qui empêchent l'accumulation de réactifs. La production nitroaromatique classique se base sur des procédés à grand rendement, le coût des matières premières représentant plus de 80 % du coût total. Tous les procédés efficaces de nitration intègrent les exigences de régénération de l'acide sulfurique et de contrôle et séparation des isomères. La nitration des acides naphthalènes mono et disulfoniques importants se fait habituellement avec la masse sulfonée formée. Les matières premières classiques comprennent les composés aromatiques halogénés, qui peuvent contribuer à la charge d'AOX des flux d'eaux résiduelles.

#### Réaction chimique

La nitration consiste à introduire de manière irréversible un ou plusieurs groupements azotés dans un système aromatique par substitution électrophile d'un atome d'hydrogène. La O-nitration donnant des nitrates et la N-nitration donnant des nitramines sont beaucoup moins importantes pour les composés aromatiques mais sont fondamentales dans la fabrication des explosifs.

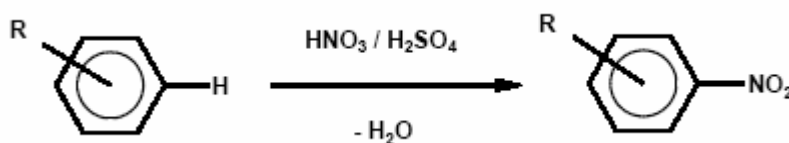


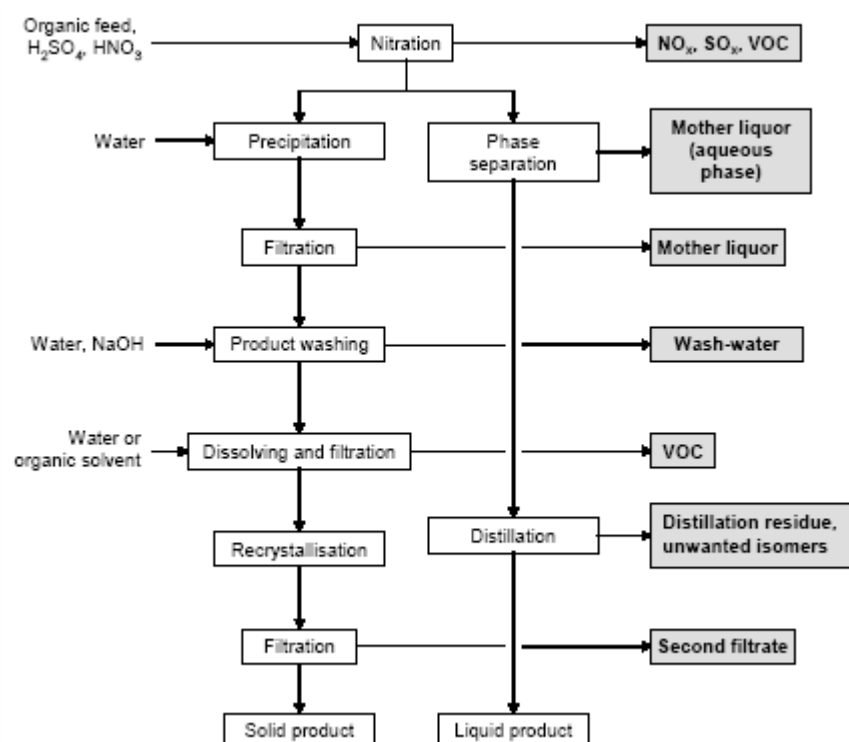
Figure 2.20 : nitration d'un composé aromatique

La nitration se déroule normalement dans une réaction en phase liquide avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique (acide mélangé) et parfois avec de l'acide nitrique. Un acide mélangé classique, par exemple pour la mononitration, se compose de 20 % d'acide nitrique, 60 % d'acide sulfurique et 20 % d'eau (il est alors appelé acide mélangé 20/60/20). La puissance de l'acide mélangé et la température peuvent être modifiées pour maximiser la formation de l'isomère voulu. L'augmentation de la température et de la puissance de l'acide entraîne des réactions secondaires oxydantes. Une réaction secondaire importante génère des sous-produits phénoliques.

#### Opérations

La Figure 2.21 représente une séquence classique d'opérations de nitration des composés aromatiques, les matières premières possibles et les flux de déchets associés. La réaction a lieu dans un réacteur en fonte, en acier inoxydable ou en acier doux émaillé. Les températures varient normalement entre 25 et 100 °C. Le substrat est dissous dans la phase d'acide sulfurique, puis l'acide mélangé est ajouté. À l'achèvement de la réaction, le lot est transféré dans l'eau pour donner un mélange à deux phases d'acide dilué et une phase de produit organique.

Après séparation de phase, les produits liquides sont purifiés par distillation. La phase acide restante peut être extraite avec la matière première afin de récupérer les composés organiques. Les produits solides sont cristallisés (si nécessaire, par ajout d'eau froide). Le composé nitroaromatique brut est lavé à l'eau et au NaOH dilué pour en retirer les acides et les sous-produits phénoliques. Selon les exigences qualitatives, il peut être nécessaire de procéder à une recristallisation à partir de l'eau ou du solvant organique. La séparation de l'isomère est assurée au cours des étapes de cristallisation, lavage ou distillation.



**Figure 2.21 : séquence classique d'opérations de nitration**  
**Matières premières possibles (à gauche) et flux de déchets correspondants (fond gris)**

### 2.5.8 Fabrication d'alcools nitrés

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003], \*026E\*

La Figure 2.22 représente une installation classique de fabrication d'alcools nitrés, comme le nitroglycol ou la nitrocellulose.

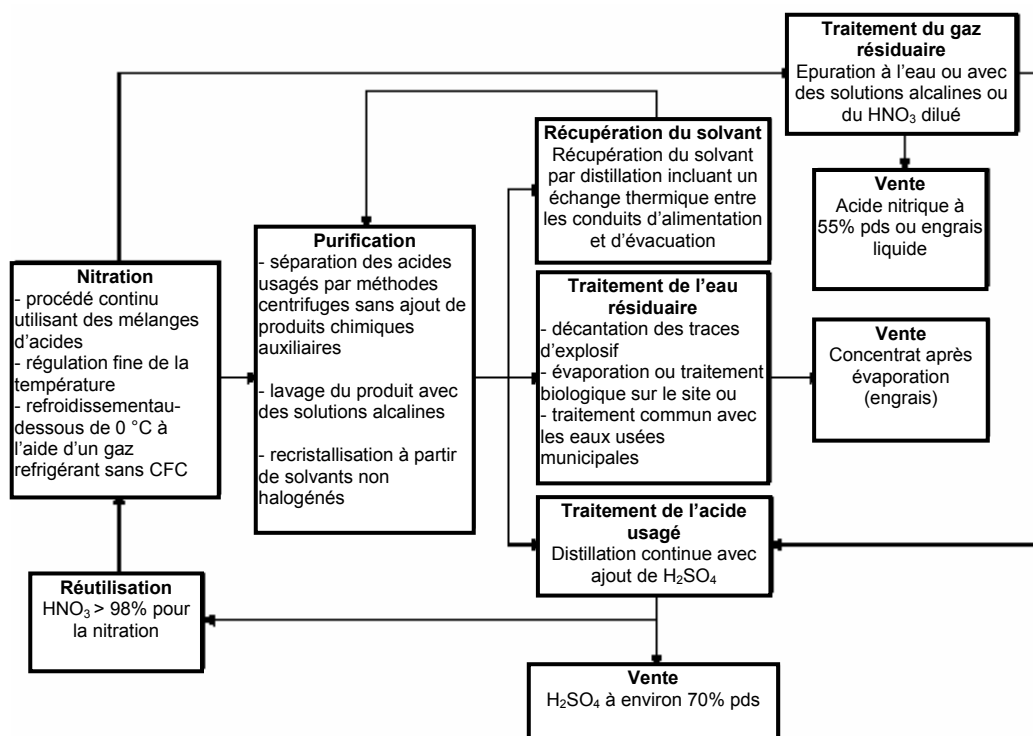


Figure 2.22 : installation classique de fabrication d'alcools nitrés

#### Explosifs résiduels

Les explosifs résiduels proviennent des décanteurs et du nettoyage des installations. Certains explosifs résiduels peuvent également être produits au cours d'un dysfonctionnement de l'équipement de production. D'autres sont issus de produits obsolètes, dont les clients n'ont plus l'utilité. Tous les types d'explosifs résiduels sont emballés dans des conteneurs appropriés puis soigneusement détruits par combustion à l'air libre ou par détonation ouverte dans des installations autorisées. La combustion d'explosifs résiduels est effectuée dans des zones de traitement ayant une seconde enceinte, afin de récupérer les cendres et permettre leur élimination par un sous-traitant chargé des déchets.

### 2.5.9 Oxydation avec des agents inorganiques

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker et Kuechler, 1982, 43, Chimia, 2000, 44, Hörsch, 2003]

L'oxydation chimique avec des agents inorganiques reste importante du point de vue industriel, car les réactions avec l'oxygène moléculaire sont habituellement bien moins sélectives et requièrent généralement un investissement beaucoup plus lourd, ce qui ne les rend intéressantes qu'au-dessus de 10 000 tonnes par an, selon le produit.

#### Aperçu général

Le Tableau 2.13 donne un aperçu des principaux aspects déterminant la sélection d'un agent oxydant approprié, des sous-produits associés et de quelques autres caractéristiques. Dans le cas de  $\text{CrO}_3$  et  $\text{MnO}_2$ , les sous-produits de l'agent sont souvent régénérés [99, commentaires D2, 2005].

Agent	Molécules cibles	Sous-produit de l'agent	Solvants classiques / autres aspects
$\text{CrO}_3$ « Acide chromique »	Acides benzoïques, benzaldéhydes	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Acide acétique, anhydrides acétiques
$\text{KMnO}_4$	Acides benzoïques, benzaldéhydes	$\text{MnO}_2$	
$\text{MnO}_2$	Benzaldéhydes	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ aqueux
$\text{HNO}_3$	Acides benzoïques	$\text{NO}_x$	Régénération <i>in situ</i> de NO en $\text{HNO}_3$ à l'aide d'oxygène
$\text{NaOCl}$	Stilbènes	$\text{NaCl}$	
$\text{Cl}_2$	Sulfones, sulphochlorures, chloranile	$\text{HCl}$	

**Tableau 2.13 : aperçu des oxydations avec agents inorganiques**

#### Problèmes environnementaux

Le Tableau 2.14 donne quelques exemples de flux de déchets des oxydations. Les principaux problèmes environnementaux sont :

- les gaz rejetés, pouvant contenir des COV, du  $\text{NO}_x$  ou du  $\text{HCl}$
- le sous-produit solide de l'agent, contenant des métaux lourds
- les liqueurs-mères, pouvant contenir de grandes charges de sous-produits organiques et de métaux lourds, ainsi que des charges élevées d'AOX lorsque  $\text{Cl}_2$  ou  $\text{NaOCl}$  est utilisé.

Flux de déchet	Propriétés
Oxydation de 3-picoline à l'acide chromique [43, Chimia, 2000]	
Résidus solides inorganiques	1,7 à 2 tonnes de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ par tonne de produit
Oxydation de 3-picoline avec $\text{KMnO}_4$ [43, Chimia, 2000]	
Résidus solides inorganiques	4 tonnes de $\text{MnO}_2$ par tonne de produit
Fabrication de 4,4'-dinitrostilbène - 2,2'-acide disulfonique [44, Hörsch, 2003]	
Liqueurs-mères	DCO : 28 400 mg/l
	AOX : 230 mg/l
	DBO <sub>28</sub> /DCO : 0,04

**Tableau 2.14 : exemples de flux de déchets des oxydations**

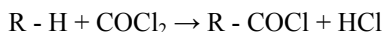
### 2.5.10 Phosgénation

[45, Senet, 1997]

Environ 300 000 tonnes de phosgène sont utilisées chaque année dans la fabrication de produits agrochimiques, de produits pharmaceutiques, de colorants et d'amorceurs de polymérisation. Le phosgène sert habituellement d'agent, notamment pour la chloration ou la déshydrogénation, ou d'élément constitutif afin d'introduire une fonction carbonyle.

### Réaction chimique

La phosgénation suit un mécanisme nucléophile ou lié à la réaction de Friedel-Crafts, qui dépend des conditions :



Son utilisation en tant qu'agent de chloration ou de déshydrogénation implique de plus la formation de quantités stœchiométriques de  $CO_2$ .

### Opérations

Etant donné que les réactions de phosgénation sont de nature diverse, il n'existe pas de méthode universelle pour les réaliser. La production de chaque composé est donc évaluée individuellement, en considérant les facteurs chimiques, techniques et économiques.

### Problèmes de sécurité

Le principal aspect de sécurité de la réaction de phosgénation est lié à la toxicité élevée du phosgène. Le Tableau 2.15 compare le phosgène à d'autres gaz toxiques.

Gaz	Identification à l'odeur	CL(T) d'exposition pendant 0 à 30 min
	ppm	
Phosgène	1,5	10
Chlore	1	873
Monoxyde de carbone	Non	4 000
Ammoniac	5	30 000

**Tableau 2.15 : comparaison de quelques gaz toxiques**

En raison de ces propriétés toxiques, la manutention et le stockage du phosgène à l'échelle industrielle sur un site doivent être strictement traités comme un danger majeur et ces sites peuvent entrer, selon la quantité de phosgène manipulée, dans le cadre de la directive du Conseil 96/82/CE (dernière modification par la directive 2003/105/CE) relative à la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses. Par conséquent, la synthèse à façon dans des entreprises spécialisées est pratique courante dans ce domaine.

La Section 4.2.30 précise les mesures visant à limiter les risques liés à la manutention du phosgène.

### 2.5.11 Réductions de composés aromatiques nitrés

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker et Kuechler, 1982, 19, Booth, 1988]

Consulter la Section 4.3.2.7 pour les problèmes environnementaux et le traitement des flux de déchets.

L'un des procédés de réduction les plus importants au plan industriel est la conversion d'un composé aromatique nitré ou dinitré en une arylamine ou un arylène diamine. Les amines aromatiques sont largement employées 1) comme intermédiaires de colorant, en particulier pour les colorants azoïques, pigments et azurants optiques, 2) comme intermédiaires de produits chimiques photographiques, pharmaceutiques et agricoles, 3) dans les polymères par le biais des isocyanates pour les polyuréthanes et 4) en tant qu'antioxydants. Il existe trois procédés de réduction très importants dans la chimie organique fine :

- l'hydrogénation catalytique, extrêmement importante du point de vue industriel en raison de son applicabilité universelle. La plupart des procédés peuvent être réalisés efficacement par hydrogénation catalytique.
- la réduction de Béchamp et Brinmeyr avec du fer, la méthode classique
- la réduction au sulfure alcalin, méthode employée dans des cas particuliers, comme la fabrication de nitroamines à partir de composés dinitrés, la réduction de nitrophénols, la réduction de nitroanthraquinones et la fabrication de composés aminoazoïques à partir du dérivé nitroazoïque correspondant.

Les trois méthodes sont également appliquées aux composés nitrés halogénés et peuvent donc contribuer aux charges d'AOX dans les flux d'eaux résiduelles.

#### 2.5.11.1 Réduction catalytique à l'hydrogène

##### Réaction chimique

La réduction catalytique des composés nitrés est très exothermique. Afin de réduire ces dangers, la concentration du composé nitré, la quantité et la pression partielle de l'hydrogène, la température, et l'activité du catalyseur sont régulés.

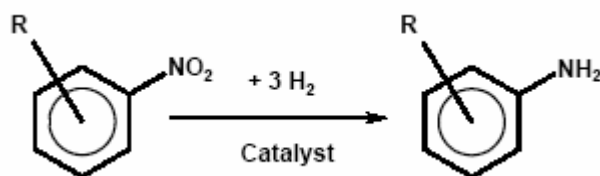


Figure 2.23 : réduction catalytique de composés aromatiques nitrés

La plupart des composés aromatiques nitrés sont hydrogénés dans la phase liquide. Dans ce cas, la pression et la température peuvent être modifiées indépendamment. La température est limitée par la réaction d'hydrogénation du cycle aromatique qui se produit au-dessus de 170 à 200 °C.

Normalement, la réduction s'effectue entre 100 et 170 °C. Les composés sensibles sont hydrogénés à des températures plus basses (20 à 70 °C) ou à des pressions inférieures (1 à 50 bars). En conditions normales, la pression se situe entre 1 et 50 bars.



**Dangers du procédé**

La réduction catalytique des composés nitrés est très exothermique. A moins que cette chaleur ne soit dissipée correctement, une décomposition et même des explosions peuvent se produire, spécialement si la décomposition thermique du composé nitré a lieu ou si des réactions de condensation sont lancées, comme cela peut arriver avec les composés chloronitrés. L'hydrogénation industrielle de composés aromatiques polynitrés en phase liquide sans solvant nécessite tout particulièrement des précautions. Afin de réduire ces dangers, la concentration du composé nitré, la quantité et la pression partielle de l'hydrogène, la température, et l'activité du catalyseur sont régulés. Le composé nitré est ajouté en continu en petites quantités, ce qui maintient sa concentration au-dessous de 2 %. Un ajout d'eau dé-ionisée dissipe la chaleur de la réaction par évaporation continue et ralentit l'activité du catalyseur.

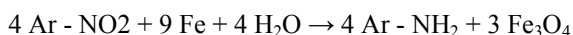
Les solvants préférés sont le méthanol et l'isopropanol. Le dioxane, le tétrahydrofuranne et la N- méthyl-pyrrolidone sont également employés. Lors de l'hydrogénation avec un solvant miscible dans l'eau, par exemple le toluène, il faut extraire l'eau, comme dans l'hydrogénation sans solvant, afin de maintenir l'activité du catalyseur. Si l'amine a une bonne solubilité dans l'eau, le solvant employé sera de l'eau. On peut aussi utiliser l'eau lorsque le composé nitré forme des sels hydrosolubles avec des alcalis, comme avec l'acide nitrocarbonique ou l'acide sulfonique. Dans la pratique, seul le nickel de Raney, le fer au nickel de Raney, le cobalt de Raney et le cuivre de Raney sont employés comme catalyseurs de métal pur, en raison de leur coût relativement bas. La concentration des catalyseurs en métaux précieux, tels que Pt et Pd, ne dépasse généralement pas 0,5 à 5 % pds sur un matériau support présentant une grande surface, comme le charbon, la silice, l'oxyde d'aluminium ou les carbonates alcalino-terreux.

**Opérations**

La grande majorité des amines aromatiques ont de faibles volumes annuels (<500 tonnes) et sont produits par hydrogénation discontinue avec les boues du catalyseur. La réaction a lieu dans des autoclaves agités, en acier ou en acier inoxydable, ou dans des réacteurs en boucle. Les réacteurs en boucle permettent un meilleur transfert de chaleur et de masse, une meilleure sélectivité de la réaction, des cycles de production discontinue plus courts et des rendements de produit supérieurs. En outre, la quantité de catalyseur utilisée est souvent inférieure. La séquence d'ajout dépend des réactifs. A l'achèvement de la réaction, la masse est refroidie et le catalyseur retiré par filtration.

**2.5.11.2 Réduction au fer****Réaction chimique**

La réduction des composés nitroaromatiques est effectuée en présence de petites quantités d'acide (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH), ainsi que le montre l'équation suivante :



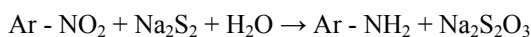
L'acide sert à activer le fer. Seuls 2 à 3 % de l'hydrogène proviennent de l'acide ; 97 à 98 % proviennent de l'eau.

**Opérations**

Normalement, le composé nitroaromatique est ajouté au mélange de fer, d'eau et d'acide (environ 15 à 50 % d'excédent de fer), souvent en présence d'un solvant organique (toluène, xylol, alcools) et le mélange est chauffé pour refluer. Selon la réactivité du composé aromatique, d'autres séquences d'ajout peuvent être nécessaires. L'acide est omis dans certains cas (réduction neutre du fer). Il faut éviter l'accumulation de composé nitré excédentaire non réduit et vérifier que le mélange final n'en contient pas du tout. Après basification aux cristaux de soude (carbonate de sodium anhydride) afin de précipiter le fer soluble, les composés ferreux sont retirés par filtration.

**2.5.11.3 Réduction au sulfure alcalin****Réaction chimique**

La réduction au sulfure alcalin est une réaction modérée et sélective appliquant l'équation suivante, sans stoechiométrie stricte :



Parmi les autres agents réducteurs employés, on trouve  $\text{Na}_2\text{S}$  ou  $\text{NaSH}$ , qui forment aussi  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Du soufre peut être ajouté pour réduire la quantité de sulfure nécessaire.

## Opérations

Du sulfure aqueux dissous est ajouté à la solution ou à l'émulsion du composé nitré. Les températures (entre 80 et 100 °C) et les concentrations dépendent de la réactivité du composé nitroaromatique. On évite un excédent de sulfite dans le cas de la réduction sélective de composés polynitrés.

### 2.5.11.4 Traitement conclusif du produit

La Figure 2.24 représente une séquence classique d'opérations de réduction des composés aromatiques nitrés, les matières premières possibles et les flux de déchets associés. Le traitement conclusif dépend des propriétés de l'amine obtenue. Les procédés courants sont :

- la séparation sous forme de liquide
- le refroidissement et la précipitation par ajout de sel
- la distillation par entraînement à la vapeur
- l'extraction au solvant organique, et
- l'ajustement du pH si nécessaire.

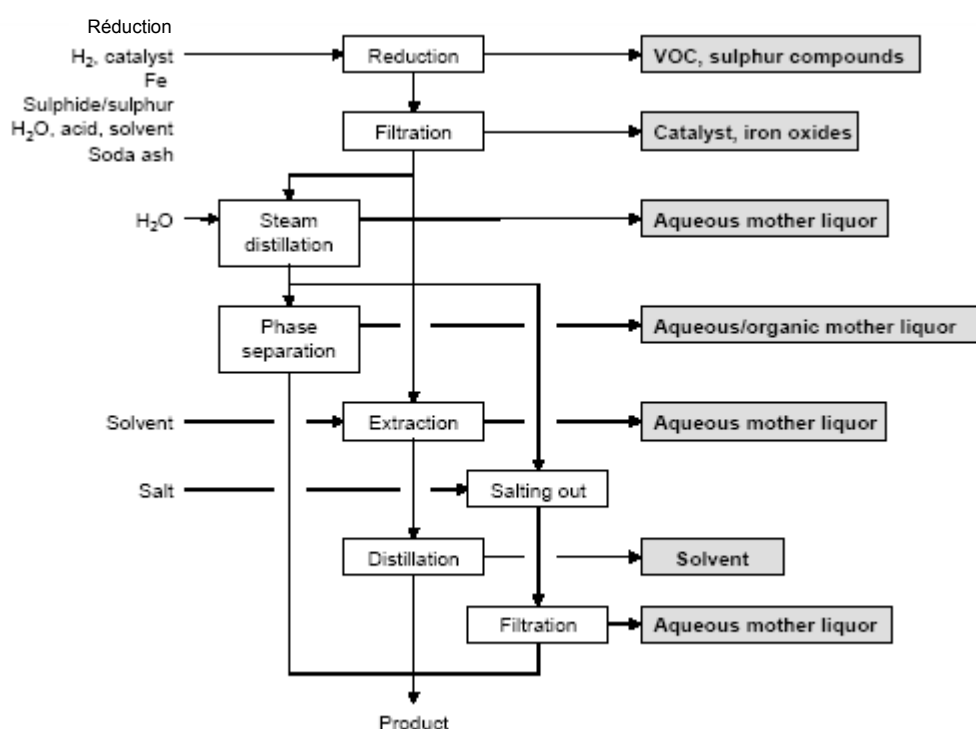


Figure 2.24 : séquence classique d'opérations de réduction d'un composé aromatique nitré  
Matières premières possibles (à gauche) et flux de déchets correspondants (fond gris)

### 2.5.12 Sulfonation

[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, Winnacker et Kuechler, 1982, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

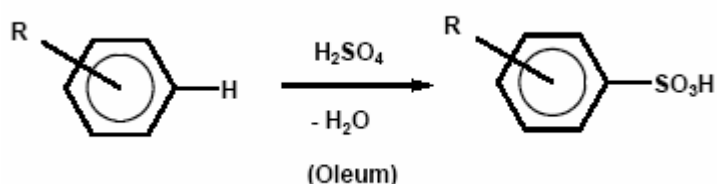
Consulter la Section 4.3.2.8 pour les problèmes environnementaux et le traitement des flux de déchets.

L'introduction directe du groupement d'acide sulfonique dans un système aromatique est l'une des réactions les plus importantes de la chimie organique industrielle. Elle bénéficie de rendements élevés

dans des conditions relativement modérées et produit d'ordinaire des dérivés bien définis. Les acides arylsulfoniques sont surtout employés comme intermédiaires dans la fabrication de colorants, insecticides, produits pharmaceutiques, plastifiants, azurants optiques, etc. Les matières premières classiques comprennent également les composés aromatiques halogénés, qui peuvent contribuer à la charge d'AOX des flux d'eaux résiduaires.

### Réaction chimique

La sulfonation fait habituellement appel à de l'acide sulfurique concentré, en surplus de 50 à 100 %, ou à l'oléum. En raison des règles fondamentales de la substitution aromatique électrophile, le produit est un mélange de la molécule cible et d'isomères. La réaction est réversible, le rendement et la répartition des isomères dépendant des conditions de la réaction (notamment température, retrait de l'eau de la réaction par distillation des azéotropes ou ajout de chlorure de thionyle).



**Figure 2.25 : sulfonation d'un système aromatique**

L'augmentation de la température et l'extraction de l'eau de la réaction favorisent également la formation de sulfones en tant que sous-produits. Selon les réactifs (composé aromatique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oléum) et la température, les effets oxydants de l'acide sulfurique ou du trioxyde de soufre peuvent entraîner des réactions d'oxydation non souhaitées.

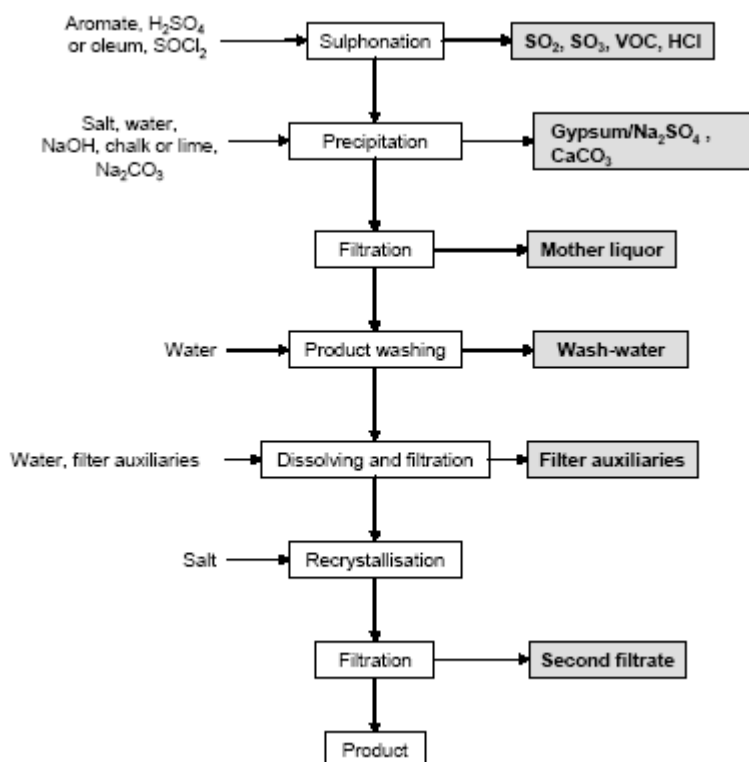
### Opérations

La Figure 2.26 représente une séquence classique d'opérations de sulfonation, les matières premières possibles et les flux de déchets associés. La réaction a lieu à des températures comprises entre environ 60 et 90 °C, dans des cuves en fonte ou en acier émaillé. L'agent de sulfonation puis le composé aromatique sont versés dans la cuve et la réaction est réglée à l'aide de courbes de température ou de mesures.

A l'achèvement de la réaction, le lot est transféré dans l'eau, qui libère les composés aromatiques non convertis. On refroidit la masse diluée de sulfonation et on filtre l'acide libre. Une purification supplémentaire peut nécessiter une recristallisation.

Si l'acide libre est trop soluble et impossible à isoler de cette façon, d'autres techniques sont appliquées, par exemple :

- précipitation par ajout de sulfate de sodium ou de chlorure de sodium
- cristallisation à température régulée ou
- extraction réactive.



**Figure 2.26 : séquence classique d'opérations de sulfonation**

**Matières premières possibles (à gauche) et flux de déchets correspondants (fond gris)**

Au cours du procédé d'extraction réactive, l'acide sulfurique non converti est récupéré en convertissant l'acide arylsulfonique en sel d'ammonium à l'aide d'une amine aliphatique à longue chaîne. Ce sel est séparé de l'acide sulfurique sous forme de phase liquide, puis converti, au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium, en solution de sulfonate de sodium et d'amine. Cette dernière peut être séparée sous forme de phase liquide et être réutilisée. On obtient ainsi des sulfonates pratiquement dépourvus de sels inorganiques.

D'autres procédés d'isolation se basent sur la neutralisation de l'acide sulfurique excédentaire par ajout de carbonate de calcium ou d'hydroxyde de sodium. Cela produit une grande quantité de gypse (« chaulage » ou « carbonatation ») ou de sulfate de sodium, qui est retirée à l'état chaud. Dans le chaulage, l'arylsulfonate de calcium dissous est ensuite traité à la soude et le carbonate de calcium précipité est retiré par filtration. Le filtrat contient l'arylsulfonate de sodium.

### 2.5.13 Sulfonation avec $\text{SO}_3$

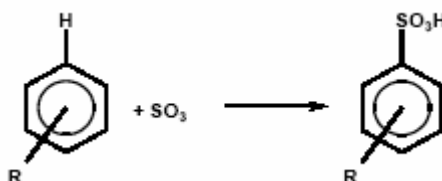
[15, Köppke, 2000]

Consulter la Section 4.3.2.9 pour les problèmes environnementaux et le traitement des flux de déchets.

La sulfonation avec  $\text{SO}_3$  sert à fabriquer un nombre plus restreint d'acides sulfoniques aromatiques produits en plus grands volumes.

#### Réaction chimique

La sulfonation avec  $\text{SO}_3$  est représentée sur la Figure 2.27. La réaction ne provoque pas la formation d'eau de réaction et présente une sélectivité supérieure si elle est réalisée à des températures inférieures.



**Figure 2.27 : sulfonation avec  $\text{SO}_3$**

Réactions secondaires :

- formation de sulfones
- formation d'isomères
- formation de sous-produits d'oxydation.

Si la réaction est effectuée en phase liquide, les composés halogénés servent de solvants (par exemple, le chlorure de méthylène ou le dichloroéthane).

#### Opérations

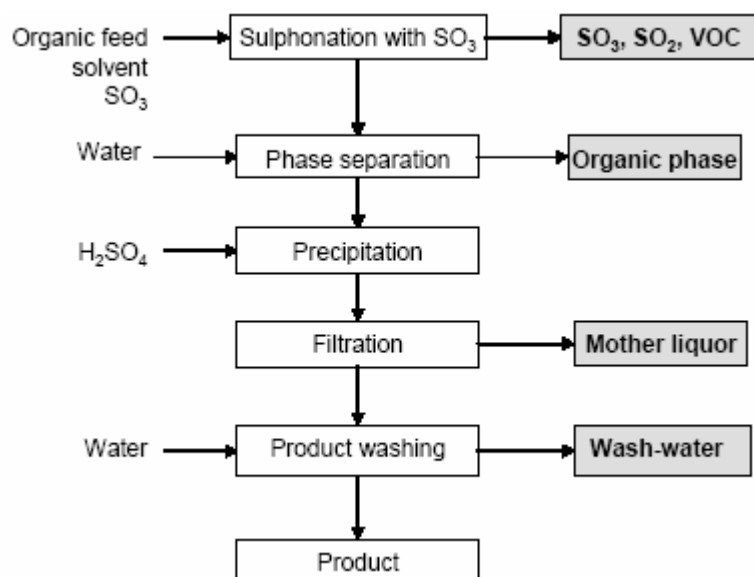
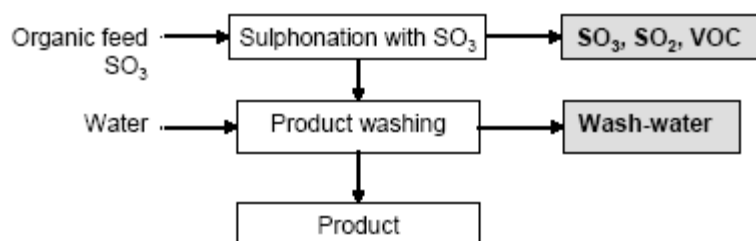
Les Figures 2.28 et 2.29 représentent les séquences classiques d'opérations, les matières possibles et les flux de déchets correspondants de la réaction en phase liquide et de la réaction gaz-liquide.

##### Réaction en phase liquide

La charge organique et le  $\text{SO}_3$  sont tous deux dissous dans des solvants organiques (chlorure de méthylène ou dichloroéthane, par exemple) et ajoutés en continu au réacteur. À l'achèvement de la réaction, le mélange est transféré dans l'eau et refroidi. La phase organique est séparée et le produit est précipité à partir de la phase aqueuse par refroidissement et ajout d'acide sulfurique, puis filtration.

##### Réaction gaz-liquide

En fonction des conditions locales, le  $\text{SO}_3$  gazeux provient directement d'une installation d'acide sulfurique ou est produit par combustion de soufre. La réaction se déroule habituellement dans des réacteurs à film tombant. Dans de nombreux cas, il est inutile d'appliquer d'autres étapes de traitement.

Figure 2.28 : sulfonation avec SO<sub>3</sub> en phase liquideFigure 2.29 : sulfonation avec SO<sub>3</sub> lors d'une réaction gaz-liquide

### 2.5.14 Sulfochloration à l'acide chlorosulfonique

[15, Köppke, 2000]

La sulfochloration produit des sulfochlorures organiques, qui jouent le rôle d'intermédiaires pour divers produits chimiques fins, comme les sulfamides, sulfono-hydrazides, esters sulfoniques, acides sulfiniques, sulfones et thiophénols.

#### Réaction chimique

La sulfochloration est une réaction en deux temps, représentée ci-dessous.

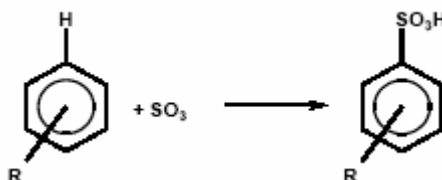
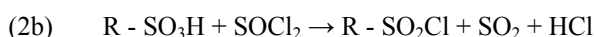


Figure 2.30 : sulfochloration à l'acide chlorosulfonique

L'étape (1) représente une sulfonation semblable à celle décrite dans la Section 2.5.13. La seconde étape réversible consiste en une chloration, généralement réalisée sans excès d'acide chlorosulfonique. Comme variante, du chlorure de thionyle peut être employé à la seconde étape, ainsi que le montre l'équation suivante :



Réactions secondaires :

- formation de sulfones (par exemple, 35 % en cas de chlorobenzène)
- formation d'isomères
- formation d'autres produits d'halogénéation.

#### Opérations

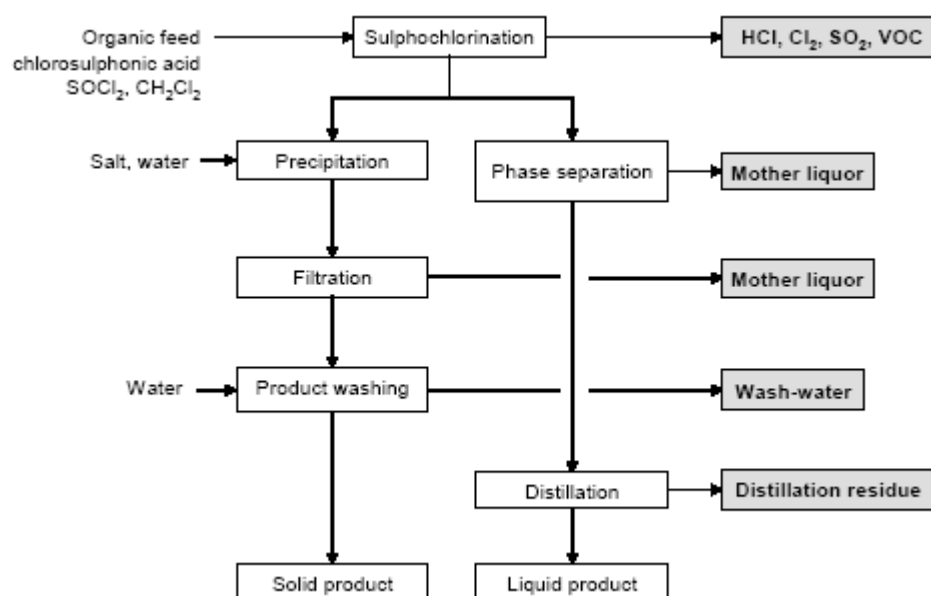
La Figure 2.31 représente une séquence classique d'opérations de la sulfochloration.

L'acide chlorosulfonique est introduit dans une cuve en fonte ou en acier émaillé et 10 à 25 % des moles du composé aromatique sont agitées à 25 - 30 °C, ce qui entraîne la sulfonation du composé aromatique et la formation de HCl. La formation exothermique d'oxychlorure de soufre est initiée par le chauffage des réactifs entre 50 et 80 °C.

Dans le cas de composés aromatiques qui acceptent facilement deux groupements sulfochlorures, par exemple, l'anisole, la monochlorosulfonation se déroule avec un peu plus que la quantité calculée d'acide chlorosulfonique à basse température (0 °C) et en présence d'un diluant comme le dichlorométhane.

La température doit être régulée précisément pour garantir le dégagement uniforme du HCl gazeux. Il est dangereux de redémarrer l'agitateur après une coupure de l'alimentation électrique, car le contenu de la cuve peut se mettre à mousser et déborder.

Le produit est isolé en drainant la masse de la réaction sur de l'eau et en la refroidissant simultanément. L'oxychlorure de soufre précipite ou se dissocie sous forme de phase organique liquide.



**Figure 2.31 : séquence classique d'opérations de sulfochloration**  
**Matières premières possibles (à gauche) et flux de déchets correspondants (fond gris)**



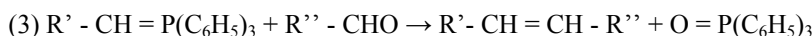
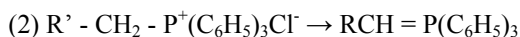
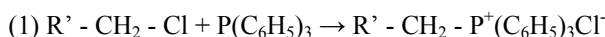
### 2.5.15 Réaction de Wittig

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999], \*003F\*

La réaction de Wittig est largement exploitée dans la production de vitamines, caroténoïdes, produits pharmaceutiques et antibiotiques. L'entreprise \*003F\* employait les réactions de Wittig pour fabriquer des parfums, mais a cessé d'y avoir recours en raison des difficultés de manutention des flux de déchets.

#### Réaction chimique

La réaction de Wittig entraîne la formation d'une double liaison en trois étapes :



L'étape de déprotonation (2) nécessite des bases, telles qu'un carbonate de métal alcalin ou des amines. La réaction a lieu dans des solvants organiques comme des alcools ou du DMF ou dans des solutions aqueuses.

On obtient des rendements élevés dans des conditions de réaction modérées. Il faut toutefois employer des quantités équimolaires de triphényl phosphine (TPP) et il y a formation d'oxyde de triphényl phosphine (OTTP) inactif.

#### Opérations

Etant donné que les réactions de Wittig sont de nature diverse, il n'existe pas de méthode universelle pour les réaliser. La production de chaque composé est donc évaluée individuellement, en considérant les facteurs chimiques, techniques et économiques.

### 2.5.16 Procédés impliquant des métaux lourds

[1, Hunger, 2003, 6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker et Kuechler, 1982, 51, UBA, 2004], \*018A, I\*, \*015D, I, O, B\*

Des métaux lourds sont impliqués dans la synthèse chimique :

- si l'intermédiaire ou le produit contient des métaux lourds
- si les métaux lourds sont employés comme auxiliaires (catalyseurs, couple rédox).

Le Tableau 2.16 donne un aperçu du type de procédés impliquant les métaux lourds.

	Métal	Solvant	Agent
<b>Métallisation afin de former des métaux chélatés</b>			
Complexes 1:1 ou 1:2 pour former des colorants azoïques	Chrome Nickel Cobalt Cuivre	Eau NaOH dilué Acide formique Formamide	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CrCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *2H <sub>2</sub> O/glucose Formiate de Cr Salicylate de NaKCr CoSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O/NaNO <sub>2</sub> CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O CuCl <sub>2</sub>
<b>Procédés unitaires</b>			
Oxydations	Manganèse Chrome Molybdène		MnO <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub>
Réductions	Zinc Cuivre Mercure Etain		Métal, chlorures métalliques
Hydrogénation	Nickel		Nickel de Raney
<b>Catalyseurs</b>			
	Nickel Cuivre Cobalt Manganèse Palladium Platine Ruthénium Bismuth Titane Zirconium		Métaux, chlorures, acétates ou oxydes métalliques, carbonyles

**Tableau 2.16 : procédés classiques impliquant des métaux lourds**

### Problèmes environnementaux

Le Tableau 2.17 donne quelques exemples de flux de déchets issus de procédés impliquant des métaux lourds.

Les charges de métaux lourds ne sont pas dégradables, elles sont adsorbées dans les boues d'épuration ou transférées à la STEP. La présence de métaux lourds dans les boues d'épuration peut causer des problèmes d'élimination. L'augmentation des coûts d'élimination ou de traitement doit être prise en compte.

Les catalyseurs contenant des métaux précieux doivent être envoyés à des entreprises de recyclage, ce qui est financièrement intéressant.

Afin d'empêcher la dilution et la contamination/émission des boues, on procède habituellement au prétraitement des flux d'eaux résiduelles, en ayant recours notamment :

- à l'échange d'ions

- à la précipitation/filtration
- à l'extraction réactive.

Réduction catalytique au nickel de Raney *018A, I*			
Liqueur-mère après filtration	Nickel	1,84 kg par lot	0,92 mg/l <sup>1</sup>
<sup>1</sup> Concentration calculée après dilution dans un effluent total de 2 000 m <sup>3</sup> sans prétraitement			

**Tableau 2.17 : exemple de flux de déchet issu de procédés impliquant des métaux lourds**

## 2.6 Fermentation

[2, Onken, 1996, 15, Köppke, 2000, 18, CEFIC, 2003, 25, Kruse, 2001]

Le terme « fermentation » désigne des opérations de traitement qui, en vue de fabriquer un produit précis, exploitent la modification chimique induite par un organisme vivant ou un enzyme, en particulier les bactéries, ou par les micro-organismes de la levure, des moisissures ou des champignons. La plupart des procédés microbiologiques industriels améliorent ou modifient des réactions métaboliques déjà réalisées par des micro-organismes.

La fermentation ne manque pas d'applications : production ou modification des bêta-lactamines, pénicillines, céphalosporines et tétracyclines, ainsi que des alcaloïdes et des acides aminés.

La production industrielle des antibiotiques commence par la recherche de micro-organismes producteurs d'antibiotiques. Un nouveau micro-organisme producteur peut être génétiquement modifié pour faire passer les rendements à un niveau acceptable du point de vue du développement commercial. Ces « organismes génétiquement modifiés » (OGM) nécessitent des mesures spécifiques dans le cadre des directives 90/219/CEE et 90/220/CEE et sont exclus de la définition de « substance » de la directive IPPC. A quelques exceptions près, ils doivent être inactivés avant leur élimination. En pratique, le procédé de fabrication consécutif à l'étape de fermentation provoque la destruction de l'organisme producteur, de sorte qu'il ne peut survivre dans l'environnement. Si tel n'est pas le cas, une étape distincte de désactivation peut être nécessaire, par exemple par stérilisation à la vapeur ou inactivation chimique.

La technologie de la fermentation fait parfois appel à des micro-organismes pathogènes.

### 2.6.1 Opérations

La Figure 2.32 représente les séquences classiques d'opérations de fermentation, quelques matières premières possibles et leurs flux de déchets.

#### Matières premières et étape d'ensemencement

La fermentation à grande échelle des antibiotiques comporte un certain nombre d'étapes appelées « étapes d'ensemencement », qui précèdent l'étape de production finale. L'objectif de ces étapes est simplement de développer une population plus importante et plus vigoureuse de micro-organismes, sans tenter encore de produire aucun antibiotique. Chaque étape d'ensemencement sert à ensemercer la suivante, les temps de traitement de chaque étape d'ensemencement étant habituellement plus courts que l'étape de production finale.

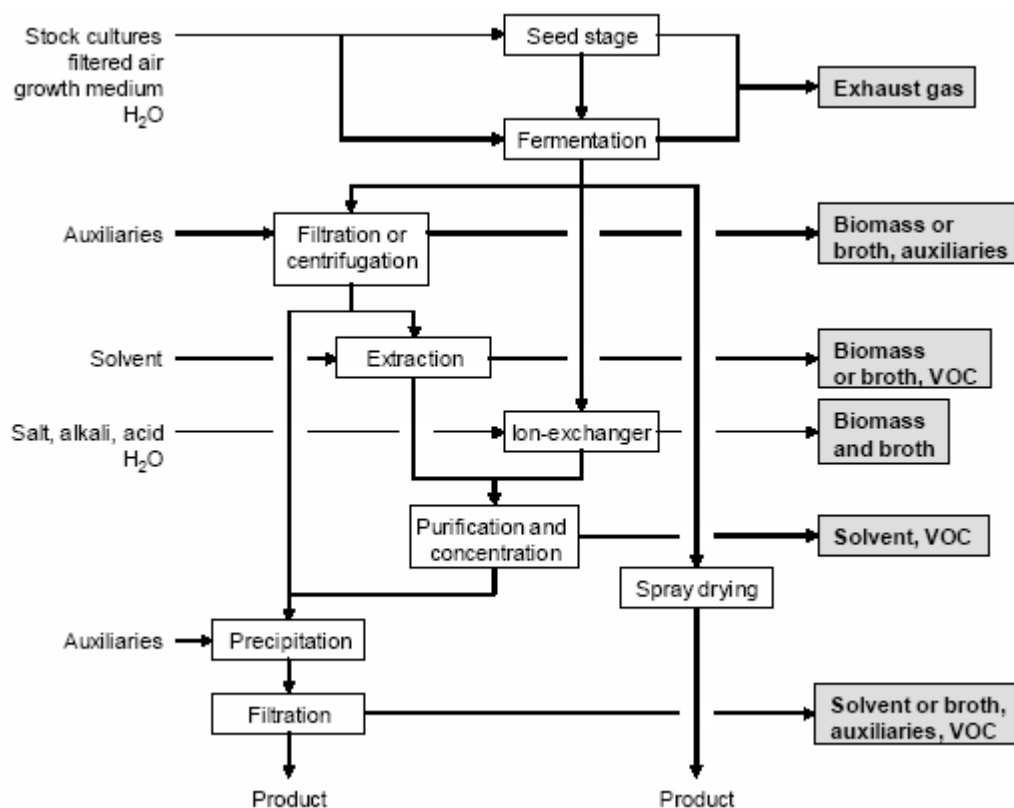
Les premières étapes d'ensemencement ont lieu à l'échelle du laboratoire. Elles impliquent la préparation de cultures starter, qui servent ensuite à ensemercer de plus grandes cuves de fermentation (de quelques m<sup>3</sup> à 50 m<sup>3</sup>, voire plus) contenant un milieu stérile.

Les matières premières servant de milieu de croissance au procédé de fermentation sont principalement des liquides stockés en vrac, par exemple de l'eau de macération du maïs, de l'huile de colza et de l'hydrolysat d'amidon. Ce type de matières premières n'est pas volatil et il n'y a pas de précautions spéciales à prendre pour leur transfert et leur mise en lot dans les cuves de fermentation. Les réservoirs de stockage en vrac de ces matières sont généralement pourvus d'une seconde enveloppe et d'alarmes de niveau haut pour empêcher les trop-pleins. Les autres matières premières en lot sont stockées en sacs et introduites dans le milieu de fermentation à petites doses. La zone de mise en lots est équipée d'un système d'extraction d'air pour protéger les opérateurs, l'air extrait étant transmis à un dépoussiéreur avant d'être rejeté dans l'atmosphère. La zone de mise en lot peut sinon comporter des systèmes fermés, protégés de la poussière et donc sans danger pour les opérateurs. L'équipement et le milieu de croissance sont stérilisés pendant 20 minutes à plus de 120 °C.

#### Étape de fermentation

L'étape de fermentation a lieu dans un grand fermenteur agité (de quelques m<sup>3</sup> à 200 m<sup>3</sup>, voire plus) et constitue un procédé aéré discontinu. Le milieu du lot est conçu pour ne supporter qu'une quantité limitée

de croissance supplémentaire et il est stérilisé à la vapeur dans le fermenteur. Après stérilisation, il est ensemencé par le bouillon de culture de l'étape d'ensemencement finale. D'autres substances nutritives sont ajoutées en continu pendant la fermentation afin de réguler précisément la croissance du micro-organisme et de rendre les conditions favorables à la production d'antibiotique. Le procédé dure jusqu'à huit jours.



**Figure 2.32 : séquences classiques d'opérations de fermentation et de traitement en aval**  
Matières premières possibles (à gauche) et flux de déchets correspondants (fond gris)

### Traitement conclusif du produit

Les étapes suivantes de traitement conclusif dépendent des propriétés et de l'emplacement du produit. Les produits sont issus de la séparation entre la biomasse et le bouillon de culture, par :

- filtration (classique ou ultrafiltration) et extraction du bouillon filtré à l'aide d'un solvant organique et ajustement du pH (par exemple, pénicilline G) ou extraction de la biomasse à l'aide de solvants organiques (stéroïdes, par exemple)
- filtration (classique ou ultrafiltration) et précipitation du produit à partir du bouillon filtré en ajustant le pH et/ou en ajoutant des auxiliaires (tétracyclines, par exemple)
- ajustement du pH et traitement du bouillon non filtré sur un échangeur d'ions (alcaloïdes, acides aminés)
- séchage par pulvérisation directe du bouillon de culture non filtré (pour l'industrie de l'alimentation animale par exemple).

Les produits intracellulaires nécessitent une étape mécanique supplémentaire qui détruit les cellules avant extraction.

D'autres étapes peuvent également être réalisées afin d'optimiser la pureté ou la concentration. Les méthodes applicables sont :

- l'évaporation
- l'ultrafiltration
- la chromatographie et/ou l'échange d'ions
- l'osmose inverse.

Après purification, le produit est obtenu par cristallisation et séchage classique.

### 2.6.2 Problèmes environnementaux

Le Tableau 2.18 donne quelques exemples de flux de déchets provenant de la fermentation ; pour des exemples de flux d'eaux résiduelles de même origine, se reporter à la Section 4.3.2.11. La Figure 2.33 représente les techniques de réduction appliquées. Les principaux flux de déchets des procédés de fermentation sont :

- la biomasse, pouvant contenir des principes actifs pharmaceutiques et éventuellement des auxiliaires de filtration
- le bouillon de culture filtré, pouvant contenir des principes actifs pharmaceutiques et des auxiliaires de filtration
- les gaz rejetés par les étapes d'ensemencement et de fermentation, contenant des aérosols de bouillon, qui peuvent être malodorants
- les COV dus à l'usage de solvant
- de grands volumes de flux d'eaux résiduelles.

Si la biomasse est classée comme dangereuse, il faut la traiter pour en réduire l'activité à plus de 99,99 %. L'inactivation fait par exemple appel à un traitement thermique, à des produits chimiques ou à des évaporateurs sous vide à des températures comprises entre 85 et 90 °C. Une autre solution consiste à incinérer la biomasse, auquel cas l'appareil de combustion doit fonctionner au-dessus de 1 100 °C et les temps de séjour doivent être d'au moins deux secondes afin d'atteindre une efficacité de destruction acceptable. Si la biomasse n'est pas classée comme dangereuse, la désactivation n'est en général pas nécessaire, sauf si la réglementation nationale l'exige.

Le bouillon de culture filtré est habituellement traité dans une STEP biologique.

Les gaz rejetés par les étapes d'ensemencement et de fermentation contiennent entre 1,5 et 2,5 % v/v de dioxyde de carbone et, lorsque aucun filtre n'est employé, des traces de bouillon de culture sous forme d'aérosol. On emploie souvent un détecteur intégré à la cuve pour fermer automatiquement la soupape d'échappement ou réguler l'ajout d'agent antimousse si le bouillon de culture risque d'éclabousser ou de mousser au niveau de la sortie. Chaque échappement de fermenteur peut être secondé par un cyclone en aval. On a recours à l'oxydation thermique si nécessaire.

Flux de déchet	Propriétés
[15, Köppke, 2000]	
Gaz rejeté	0,5 à 1 m <sup>3</sup> par m <sup>3</sup> de phase liquide et par minute

**Tableau 2.18 : exemples de flux de déchets de la fermentation**

L'épuration des gaz brûlés, avec hypochlorite ou adsorption sur du charbon ou emploi de filtres biologiques, peut être nécessaire pour les émissions malodorantes des fermenteurs. Dans ces techniques, l'emploi des épurateurs chimiques nécessite la purge des produits chimiques non employés, qui devront être traités avant leur élimination. Ces systèmes ont généralement des coûts d'entretien élevés. L'adsorption sur du charbon est adaptée aux faibles charges de contaminant uniquement afin de garantir une vie acceptable du charbon. L'humidité élevée de l'échappement du fermenteur, en particulier au cours du cycle de stérilisation, peut interférer avec le procédé d'adsorption sur du charbon. Les adsorbants à charbon sont simples du point de vue mécanique et peuvent supprimer les mauvaises odeurs avec une grande efficacité et de manière constante. Les filtres biologiques sont simples et ont des coûts d'investissement relativement bas, mais les rejets chauds du fermenteur pendant le cycle de stérilisation nécessitent un refroidissement entre 25 et 35 °C.

L'équipement utilisé pour la cristallisation, la filtration, le séchage et le mélange est purgé dans l'air par l'intermédiaire d'un épurateur à eau refroidie, le solvant étant retiré de la liqueur d'épurateur par

distillation. Les solvants usagés peuvent être récupérés et réutilisés.

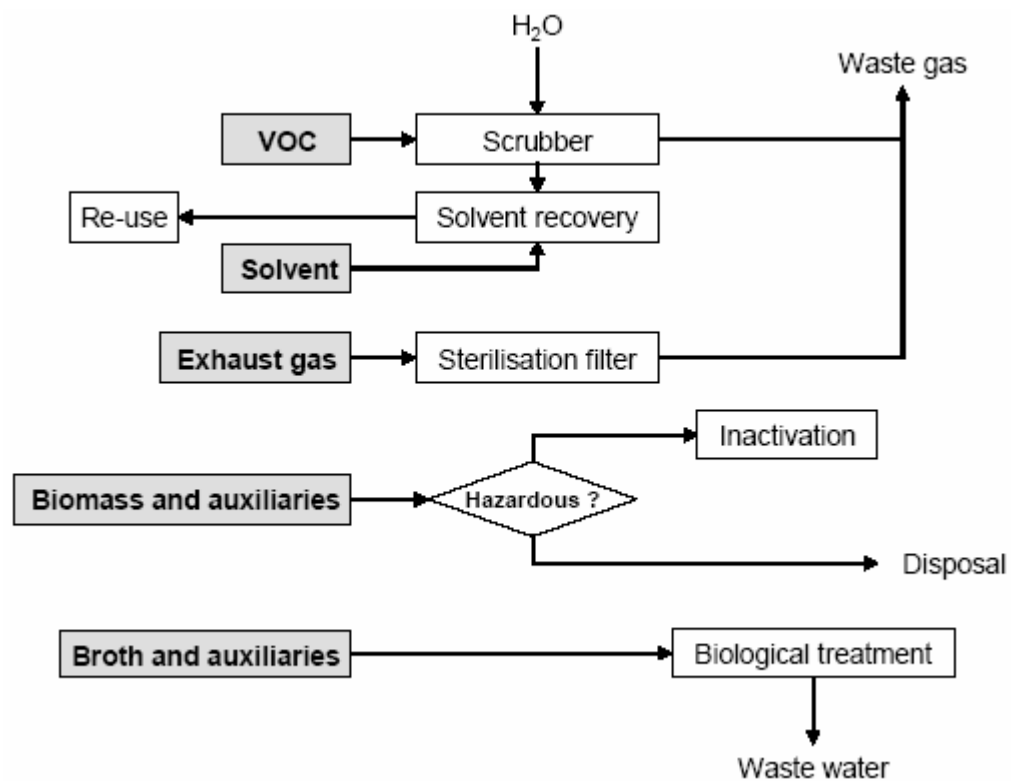


Figure 2.33 : techniques de réduction appliquées aux flux de déchets de la fermentation

## 2.7 Activités associées

### 2.7.1 Formulation

De nombreux produits de la synthèse chimique, notamment les colorants/pigments, biocides/produits phytosanitaires ou explosifs sont livrés en formulations, mélanges ou suspensions normalisées.

De telles installations de fabrication peuvent être techniquement reliées à l'unité de synthèse, sont éventuellement liées au rythme des campagnes de production ou opérations discontinues et peuvent provoquer des émissions, notamment :

- des COV du solvant résiduel
- des particules dues à la manutention
- de l'eau de lavage provenant du rinçage/nettoyage
- des flux d'eaux résiduaires provenant d'opérations supplémentaires de séparation.

Le Tableau 2.19 donne quelques exemples de flux de déchets des activités de formulation.

Flux de déchet	Propriétés	
Gaz rejeté par la fabrication d'agent propulsif	COV	*063E* *064E*
Gaz rejeté par la formulation d'un produit phytosanitaire	Poussière contenant du principe actif	*058B*
Flux d'eaux résiduaires du rinçage et NEP de normalisation des colorants	0,1 % de perte de produit	*060D, I*

**Tableau 2.19 : exemples classiques de flux de déchets des activités de formulation**



### 2.7.2 Extraction à partir de matières naturelles

[62, commentaires D1, 2004], \*065A, I\*

Consulter également la Section 4.1.5.1 « Extraction à partir de produits naturels au moyen de CO<sub>2</sub> liquide » et la Section 4.1.5.2 « Extraction à contre-courant ».

L'extraction est un procédé important pour obtenir des matières premières à partir de ressources naturelles. Dans une installation classique, la substance cible (par exemple les acides tanniques, les alcaloïdes, les sels de quinine, les additifs alimentaires, les PAP ou intermédiaires pour PAP, les additifs pour cosmétiques) est extraite de matières naturelles (par exemple, des feuilles, de l'écorce, des organes animaux) à l'aide d'un solvant et préparée pour un traitement ultérieur en supprimant le solvant par distillation.

Le rendement d'extraction des matières végétales peut varier entre 10 et 0,1 %, voire moins, en fonction de la technique employée, de la qualité de la matière première et des composés ciblés. La quantité de déchets est donc considérable comparée au volume de produit fini. Afin de réduire les flux de déchets, il est important de maximiser le rendement d'extraction, notamment en utilisant l'extraction à contre-courant.

Dans le but de réutiliser au maximum les matières végétales usagées, par exemple par compostage puis utilisation sous forme d'amendement, il importe de rechercher et d'employer des techniques d'extraction utilisant des solvants biodégradables non chlorés. La réutilisation du bouillon de fermentation extrait ou des matières végétales usagées dans l'industrie de l'alimentation animale n'est pas souvent possible en raison de résidus végétaux nocifs ou de PAP résiduels.

La réutilisation du solvant passe par un traitement des matières végétales par chauffage indirect à la vapeur et/ou injection de vapeur, condensation du solvant puis purification de celui-ci par distillation. L'eau résiduaire provenant de la purification en aval, par exemple dans l'extraction liquide / liquide et le transfert de phase, peut être de couleur sombre et avoir une teneur élevée en DCO non biodégradable, à cause de matières végétales macromoléculaires (lignines, tannins).

Le Tableau 2.20 donne quelques exemples de flux de déchets issus de l'extraction.

Flux de déchet	Propriétés	
Eau résiduaire issue de l'extraction liquide / liquide	Charge élevée de DCO non dégradable (lignines, tannins)	*065A, I*
Bouillon de fermentation extrait		
Matières végétales usagées		*065A, I* *006A, I*

**Tableau 2.20 : exemples classiques de flux de déchets issus des extractions**

### 3 NIVEAUX ACTUELS D'EMISSION ET DE CONSOMMATION

Les données présentées se fondent sur les informations fournies et proviennent de sources diverses. On a volontairement évité un regroupement par spectre de production, afin d'empêcher toute affirmation à cette étape.

En raison de craintes largement partagées concernant la confidentialité, toutes les installations de référence sont désignées par un code (par exemple, \*199D, O, X\*), dans lequel les chiffres identifient l'installation tout au long de ce document et les lettres indiquent le type de production. Le Tableau 9.1 donne une liste de toutes les installations de référence.

#### 3.1 Emissions dans l'air

Les concentrations et les débits massiques donnés dans cette section proviennent d'installations de référence ou d'autres références dans lesquelles l'installation individuelle n'était pas nommée. Le numéro de l'installation de référence (ou parfois la référence à la littérature) est l'élément qui permet de comparer les concentrations et les débits massiques d'une source.

Lorsque les installations de référence sont indiquées comme source, les données proviennent habituellement de rapports de surveillance intégrant des informations d'arrière-plan sur les temps d'échantillonnage/de calcul de la moyenne et des informations sur le caractère représentatif de l'échantillonnage (situation de production). Afin d'interpréter les valeurs données, noter que :

- les temps moyens varient généralement entre 30 et 180 minutes ; le temps d'échantillonnage n'est parfois pas disponible
- lorsque des pics ou de grandes variations se produisent dans le temps moyen ou au sein de différents échantillons, les Tableaux précisent les plages concernées.

##### 3.1.1 Emissions de COV : aperçu général

La Figure 3.1 indique les principales familles de COV et leur part relative dans les émissions atmosphériques du secteur des PCOF en Espagne [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].

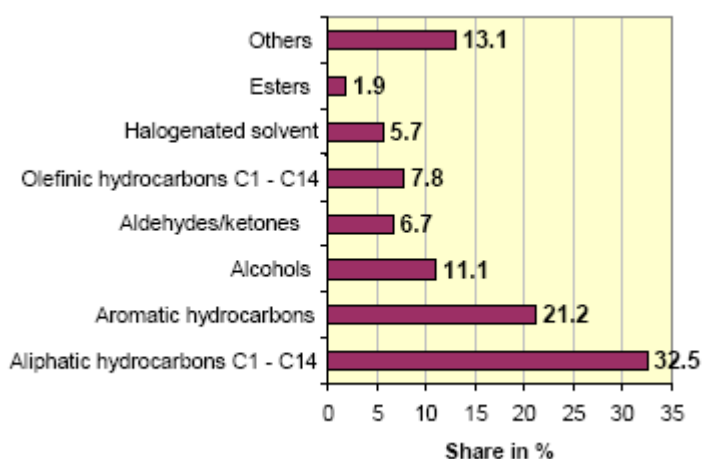


Figure 3.1 : composition des émissions de COV du secteur des PCOF en Espagne

### 3.1.2 Concentrations et efficacité DeNO<sub>x</sub>

Le Tableau 3.1 présente les concentrations correspondant aux émissions dans l'air signalées dans les contributions ou pour les installations de référence.

Référence	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particules	COV	Dioxines/ furanes	Efficacité DeNO <sub>x</sub>	Source ponctuelle
	mg/m <sup>3</sup>								mg de C/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	%	
[15, Köppke, 2000]	2,9				0,6	12		5	6	0,09		Oxydant, deux épurateurs
[15, Köppke, 2000]	0,8							3,3	39			Epurateur (remplacé par un oxydant thermique)
[15, Köppke, 2000]					0,16				17,5			Electrofiltre, épurateur
007I A1									32 à 58			Deux épurateurs
007I A2							1,1		1,2 à 4,1			Deux épurateurs
007I A3							6,1		74,1			Deux épurateurs
001A, I (1)	2,4		0,2		82				100			Epurateur (maintenant remplacé par un oxydant thermique)
001A, I (2)	2	0,1	0,1		0,5	164		13	1,6			Trois épurateurs : HCl, HCl, NaOH/NaHSO <sub>3</sub> , oxydant, DeNO <sub>x</sub> (urée)
008A, I (1)									2,9	0		Incinérateur (1 200 °C), DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), épurateur
008A, I (2)									3,1	0		Incinérateur (860 °C), DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), épurateur
008A, I (3)		0,4			3,8		5,9	1,7	0,3	0		Incinérateur, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), épurateur
008A, I (4)									10			Epurateur (NaOH/NaHSO <sub>3</sub> ), acide acétique
008A, I (5)									4			Deux épurateurs, condenseur (-14 °C), condenseur cryogénique (-130 à -145 °C, 200 m <sup>3</sup> /h) toluène, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , benzèneméthylamine
010A, B, D, I, X						38			1,1	0		Système d'oxydation thermique
015D, I, O, B (1)	1	0,3			0,24			1,3	1			Deux épurateurs
015D, I, O, B (2)	0,6				1,6	1,4						Epurateur, traitement catalytique
015D, I, O, B (3)	0,3				1,6	7,4	5,1	2				Epurateur, trois étapes
015D, I, O, B (4/1)								2,6				Epurateur
015D, I, O, B (4/2)								1,1				Epurateur
015D, I, O, B (5)								4,1				Cyclone, épurateur
016A, I (1)									108 à 184			Adsorption sur du charbon actif

Référence	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particules	COV	Dioxines/ furanes	Efficacité DeNO <sub>x</sub>	Source ponctuelle
	mg/m <sup>3</sup>								mg de C/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	%	
016A, I (2)									1,6 à 18,5			Adsorption sur du charbon actif
019A, I (1)	0,37				0,08	25	0,71	1,37	0,6		96	Incinérateur, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), épurateur charge de solvant azoté
019A, I (2)	0,35				0,09	26	0,77	1,19	0,8	0		Incinérateur, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), épurateur, essai dioxine
020A, I	0,66	0,11			5,04	124		3,1	0,7	0,03		Système d'oxydation, DeNO <sub>x</sub> (urée), épurateur charge élevée de solvant
024A, I (1)	1						1	1				Deux épurateurs
024A, I (2)	1						1	1				Epurateur
024A, I (3)	0,5						1	0,5				Quatre épurateurs parallèles
024A, I COV1									1 688			Deux épurateurs (THF, toluène, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , méthanol, i-propanol, heptane)
024A, I COV2									602			
024A, I COV3									159			
024A, I COV4									195			
037A, I	1				5	126	1	2	2	0,01		Incinérateur, DeNO <sub>x</sub> (urée), épurateur
038F									35			Incinérateur
044E						615						Nitrocellulose, récupération de HNO <sub>3</sub>
045E						307						Epurateur
048A, I (1)									279			Epurateur, éthanol, méthanol
048A, I (2)	4											Epurateur
048A, I (2a)								3				Filtre (du stockage)
048A, I (3)						960						Trois épurateurs : HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, NaOH (de la nitration)
049A, I (1)					2,5				10,8 à 44,6			Trois épurateurs
049A, I (1a)								0,05				Filtre (du broyage)
053D, X (1)					1,4	25,6		0,2	1			Système d'oxydation, filtre électrique, filtre à manche
053D, X (2)								1				Filtre à manche, de la formulation
053D, X (3)								1				Filtre à manche, de la formulation
053D, X (4)								0,7				Filtre à manche, de la formulation
055A, I (1)									13 à 20			Oxydation catalytique, uniquement toluène et méthanol

Référence	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particules	COV	Dioxines/ furanes	Efficacité DeNO <sub>x</sub>	Source ponctuelle
	mg/m <sup>3</sup>								mg de C/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	%	
055A, I (2)									5,6			Aucune réduction/récupération
055A, I (4)									17,5			Système d'oxydation thermique
055A, I (5)						3			0,04			Oxydation catalytique (gaz naturel uniquement)
055A, I (6)									42 à 57			Epurateur : NaOH ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , condenseur cryogénique, filtre lisseur
056X	0,2						0,09		1 à 12			Trois épurateurs : H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH, adsorbeur à charbon actif 2 x 2 875 kg
057F (1)	0,23	0,23						0,1	37 à 177			Epurateur : NaOH (remplacé par un OT)
057F (2)									124 à 228			Epurateur : NaOH (remplacé par un OT)
057F (3)									38 à 53			Epurateur : NaOH (remplacé par un OT)
058B (1)								0,3				Filtre en tissu (de la formulation)
058B (2)								0,4				Filtre en tissu (de la formulation)
059B, I (1)						13			5,4			Système d'oxydation sans DeNO <sub>x</sub>
062E						480						Aucune réduction/récupération
063E						425 à 836						Nitrocellulose, récupération de HNO <sub>3</sub> dans une cascade d'épurateurs
082A, I (1)	3 à 7,5								1,3			Système d'oxydation, épurateur
098E						113 à 220						Cascade d'épurateurs : H <sub>2</sub> O et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
101D, I, X (1)					12	13			9			Quatre épurateurs centraux, épurateurs décentralisés
101D, I, X (2)								3				Cyclones, filtres tubulaires (du séchage par pulvérisation)
103A, I, X	1,5											Deux épurateurs : NaOH et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
106A, I (2)	3,7		0,04			430			3	0,005		Système d'oxydation thermique, 980 °C, 4 000 m <sup>3</sup> /h, temps de séjour : 0,7 s, aucun système DeNO <sub>x</sub> , épurateur avec H <sub>2</sub> O, NaOH et Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , récupération de chaleur (production de vapeur)
107I, X						80 à 250						Système d'oxydation thermique, 1 200 m <sup>3</sup> /h, RSC (NH <sub>3</sub> )
114A, I	10,4		<55			300			22,5			Système d'oxydation thermique 900 - 1 000 °C,

Référence	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particules	COV	Dioxines/ furanes	Efficacité DeNO <sub>x</sub>	Source ponctuelle
	mg/m <sup>3</sup>								mg de C/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	%	
												récupération de chaleur, 45 000 m <sup>3</sup> /h, épuration avec H <sub>2</sub> O

Tableau 3.1 : concentrations et efficacité DeNO<sub>x</sub> pour les émissions dans l'air de quelques paramètres sélectionnés

### 3.1.3 Débits massiques

Le Tableau 3.2 présente les débits massiques des émissions dans l'air, signalés dans les contributions ou pour les installations de référence.

Référence	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particules	COV	Dioxines/ furanes	Source ponctuelle
	kg/heure								kg de C/heure	µg/ heure	
007I A1									0,021 à 0,2		Deux épurateurs
007I A2							0,006		0,003 à 0,008		Deux épurateurs
007I A3							0,001		0,35		Deux épurateurs
001A, I (1)	0,024		0,002		0,82				1		Epuration (maintenant remplacé par un oxydant thermique)
001A, I (2)	0,026				0,007	2,21		0,177	0,021		Trois épurateurs : HCl, HCl, NaOH/NaHSO <sub>3</sub> , oxydant, DeNO <sub>x</sub> (urée)
008A, I (1)									0,021	0,014	Incinérateur (1 200 °C), DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), épurateur
008A, I (2)									0,022	0,006	Incinérateur (860 °C), DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), épurateur
008A, I (3)					0,019				0,001	0,004	Incinérateur, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), épurateur
008A, I (4)									0,005		Epuration (NaOH/NaHSO <sub>3</sub> ), acide acétique

Référence	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particules	COV	Dioxines/ furannes	Source ponctuelle
	kg/heure								kg de C/heure	µg/ heure	
008A, I (5)									0,0001		Deux épurateurs, condenseur (-14 °C), condenseur cryogénique (-130 à -145 °C, 200 m <sup>3</sup> /h), toluène, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , benzène méthylamine
010A, B, D, X						0,018			0,001	0,002	Système d'oxydation thermique
015D, I, O, B (1)	0	0,006			0,005		0,002	0,025	0,019		Deux épurateurs
015D, I, O, B (2)	0,013				0,034	0,03	0,064				Epurateur, traitement catalytique
015D, I, O, B (3)	0,006				0,033	0,154	0,106	0,042	0,021		Epurateur, trois étapes
015D, I, O, B (4/1)								0,036			Epurateur
015D, I, O, B (4/2)								0,01			Epurateur
015D, I, O, B (5)								0,146			Cyclone, épurateur
016A, I (1)									0,09 à 0,15		Adsorption sur du charbon actif
016A, I (2)									0,001 à 0,03		Adsorption sur du charbon actif
019A, I (1)	0,007				0,002	0,5	0,014	0,027	0,012		Incinérateur, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), épurateur charge de solvant azoté
019A, I (2)	0,007				0,002	0,52	0,015	0,024	0,016	0,023	Incinérateur, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), épurateur, essai dioxine
020A, I	0,008	0,001			0,062	1,525		0,038	0,009		Système d'oxydation, DeNO <sub>x</sub> (urée), épurateur forte charge de solvant
026E						0,002					Epurateur
037A, I	0,008				0,04	1,008	0,008	0,016	0,016	0,08	Incinérateur, DeNO <sub>x</sub> (urée), épurateur
038F									0,30		Incinérateur
044E						3,38					Nitrocellulose, récupération de HNO <sub>3</sub>
045E						0,018					Epurateur
048A, I (1)									0,016		Epurateur, éthanol, méthanol
048A, I (2)	0,009										Epurateur
048A, I (2a)								0,01			Filtre (du stockage)
048A, I (3)						0,458					Trois épurateurs : HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, NaOH (de la nitration)

Référence	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particules	COV	Dioxines/ furannes	Source ponctuelle
	kg/heure								kg de C/heure	µg/ heure	
049A, I (1)					0,032				0,25 à 0,56		Trois épurateurs
049A, I (1a)								0,2			Filtre (du broyage)
053D, X (1)					0,001	0,01		0	0		Oxydant, filtre électrique, filtre à manche
053D, X (2)								0,002			Filtre à manche, de la formulation
053D, X (3)								0,001			Filtre à manche, de la formulation
053D, X (4)								0,003			Filtre à manche, de la formulation
055A, I (1)									0,04		Oxydation catalytique, uniquement toluène et méthanol
055A, I (2)									0,84		Aucune récupération/réduction
055A,I (4)									0,043		Oxydant thermique
055A,I (5)						0,008			0		Oxydation catalytique (gaz naturel uniquement)
055A,I (6)									0,176		Epurateur : NaOH ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , condenseur cryogénique, filtre lisseur
056X	0,001						0,001		0,003 à 0,040		Trois épurateurs : H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH, adsorbeur à charbon actif 2 x 2 875 kg
057F (1)	0,001	0,001						0,001	0,195 à 0,945		Epurateur : NaOH (remplacé par oxydant thermique)
057F (2)									0,668 à 1,229		Epurateur : NaOH (remplacé par un oxydant thermique)
057F (3)									0,194 à 0,266		Epurateur : NaOH (remplacé par un oxydant thermique)
058B (1)								0,004			Filtre en tissu (de la formulation)
058B (2)								0,002			Filtre en tissu (de la formulation)
059B, I (1)						0,045			0,018		Oxydant sans DeNO <sub>x</sub>
062E						0,069					Aucune réduction/récupération
063E						0,7 à 1,4					Nitrocellulose, récupération de HNO <sub>3</sub> dans une cascade d'épurateurs



Référence	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particules	COV	Dioxines/ furanes	Source ponctuelle
	kg/heure								kg de C/heure	µg/ heure	
082A, I (1)	0,03 à 0,08								0,014		Oxydant thermique, épurateur
098E						0,87 à 1,69					Cascade d'épurateurs : H <sub>2</sub> O et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
101D, I, X (1)					0,36	0,5			0,34		Quatre épurateurs centraux, épurateurs décentralisés
101D, I, X (2)								0,16			Cyclones, filtres tubulaires (du séchage par pulvérisation)
103A, I, X	0,013										Deux épurateurs : NaOH et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
106A, I (2)	0,015		0			1,72			0,012		Oxydant thermique, 980 °C, 4 000 m <sup>3</sup> /h, temps de séjour : 0,7 s, pas de système DeNO <sub>x</sub> , épurateur avec H <sub>2</sub> O, NaOH et Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , récupération de la chaleur (production de vapeur)
107I, X						0,1 à 0,3					Oxydant thermique, 1 200 m <sup>3</sup> /h, RSC (NH <sub>3</sub> )
114A, I	0,46		<2,5			13,4			1		Oxydant thermique, 900 à 1 000 °C, récupération de chaleur, 45 000 m <sup>3</sup> /h, épurateur à H <sub>2</sub> O

Tableau 3.2 : débits massiques des émissions par les sources ponctuelles

### 3.2 Eau résiduaire

Les niveaux indiqués dans les données suivantes sont habituellement des valeurs quotidiennes moyennes résultant d'ensembles de données qui s'étalent sur quelques mois à un an. Les taux d'élimination proviennent des niveaux d'entrée et de sortie de la STEP biologique. Lorsque aucune donnée n'a été fournie, les cases du Tableau sont vides.

#### 3.2.1 Emissions et efficacité d'élimination signalées de la DCO et de la DBO<sub>5</sub>

Le Tableau 3.3 présente les émissions signalées de DCO et de DBO<sub>5</sub> et l'efficacité d'élimination correspondante. La plupart des données se réfèrent au traitement de l'effluent total de la STEP biologique mais, dans certains cas, l'élimination globale de DCO peut être supérieure, en raison d'étapes de prétraitement. Ce type de situation est décrit sous « Traitements supplémentaires, remarques ».

Installation	DCO		Élim. de la DCO	DBO <sub>5</sub>		Élim. de la DBO <sub>5</sub>	Débit volumétrique	Traitements supplémentaires, remarques
	Avant traitement	Après traitement		Avant traitement	Après traitement			
	mg/l		%	mg/l		%	m <sup>3</sup> /j	
002A	25 000	1 500	94				250	Traitement consécutif en station d'épuration municipale
003F	3 500	130	96				300	Rejet direct dans un cours d'eau
004D, O	5 000	250	95				150	Nanofiltration pour certains azurants optiques, installation d'oxydation humide, station municipale supplémentaire en prévision
007I	4 740						350 (pic)	Traitement en STEP municipale
008A, I (2000)	1 600	100	94	1 100	7	99,4	3 800	
008A, I (2003)	2 500	89	97	1 900	5	99,8	3 700	
009A, B, D (2000)	160	12	93		1		11 000	Installation centrale à charbon actif avec régénération thermique sur le site pour les flux d'eaux résiduaires contenant des composés nitroaromatiques chlorés. Élimination globale de la DCO : 96 %, élimination globale des AOX : 99%
009A, B, D (2002)	292	12	96		1		4 500	
010A, B, D, I, X (2000)	2 580	190	93	1 350	6	99,6	41 000	Stripping de flux d'eau résiduaires issus de la production de C1-CHC, récupération de solvant dans les flux d'eaux résiduaires par distillation, suppression du Hg présent dans les flux d'eaux résiduaires, précipitation des métaux lourds, distillation des flux d'eau résiduaires pour en récupérer les solvants, recyclage du catalyseur de Ni ; depuis 2001, STEP en deux étapes avec bassins et biologie de tour. Le débit volumétrique inclut le traitement des eaux souterraines.

Installation	DCO		Élim. de la DCO		DBO <sub>5</sub>	Élim. de la DBO <sub>5</sub>	Débit volumétrique	Traitements supplémentaires, remarques
	Avant traitement	Après traitement		Avant traitement	Après traitement			
	mg/l		%	mg/l		%	m <sup>3</sup> /j	
010A, B, D, I, X (2003)	2 892	184	94	1 521	12	99	47 500	
011X (2000)	4 750	220	95	2 430	18	99,3	1 300	Distillation des flux d'eaux résiduaires, provenant notamment de la production de photostabilisants, suppression des composés organiques d'étain présents dans les eaux résiduaires.
011X (2003)		360			8		1 300	
012X (2000)	1 750	68	96	820	9	98,9	4 300	Oxydation humide à H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> des flux d'eaux résiduaires issus de la production de fongicides, oxydation des flux d'eaux résiduaires contenant NaS, concentration des flux d'eaux résiduaires contenant de l'acide sulfurique, précipitation de Ni.
012X (2002)	600	41	93		3,4		8 260	
013A, V, X (2000)	1 740	98	94	890	5	99,4	5 750	Stripping des flux d'eau résiduaires fortement concentrés en AOX séparables et solvants, suppression de Ni et Hg.
013A, V, X (2003)	1 084	51	95	612	8	98,7	5 180	
014V, I (2000)	3 300	167	95	1 400	7	99,5	8 000	Prétraitement des flux d'eaux résiduaires issus de la production de vitamines dans une installation d'oxydation humide à basse pression avec 96% d'élimination de DCO (AOX : 95%). Concentration par évaporation et incinération des résidus. Suppression et recyclage des solvants (en particulier le dioxane), extraction des flux d'eaux résiduaires, prétraitement par hydrolyse, suppression de Zn du gaz rejeté (électrofiltre) avant épuration.
014V, I (2003)	2 660	133	95	1 130	7	99,7	8 000	
015D, I, O, B (2000)	1 000	250	75	370	6	98,4	11 000	50% d'eaux usées municipales, oxydation humide centrale à haute pression pour les flux d'eaux résiduaires contenant des charges de COT réfractaires (10% du volume, 50% de la charge de COT totale) avec élimination globale du COT de 89%. Adsorption/extraction des flux d'eaux résiduaires issus de la production de substances antimicrobiennes. Nanofiltration centrale du flux d'eau résiduaire issu de la production de colorants, azurants optiques et intermédiaires. Extraction centrale des flux d'eaux résiduaires contenant des sulfonates aromatiques. Stripping de NH <sub>3</sub> , précipitation de Cu.

Installation	DCO		Élim. de la DCO	DBO <sub>5</sub>		Élim. de la DBO <sub>5</sub>	Débit volumétrique	Traitements supplémentaires, remarques
	Avant traitement	Après traitement		Avant traitement	Après traitement			
	mg/l		%	mg/l		%	m <sup>3</sup> /j	
015D, I, O, B (2003)	930	220	77		8		11 000	
016A, I (1998/1999)	2 025	105	95				1 500	Données datant de 1998/1999, avant l'agrandissement de l'installation et l'ajout d'un prétraitement.
016A, I (2001)			97				1 500	Prétraitement de flux faiblement dégradables par adsorption : 97,2% d'élimination du COT en 2001, traitement incluant deux étapes biologiques, une précipitation chimique et l'adsorption sur du charbon actif.
016A, I (3)	1 340	40	97				1 500	Valeurs de 2003
017A, I	9 000	390	96			99,6	500	Moyenne de janvier à septembre 2003 Séparation et incinération de flux d'eaux résiduaires particuliers.
018A, I	3 039	141	95				350	Moyenne de janvier à septembre 2003 Séparation et incinération de flux d'eaux résiduaires particuliers.
023A, I	5 115	260	95	3 491	16	99,8	1 000	Incinération des flux d'eaux résiduaires ayant une capacité d'élimination biologique inférieure à 80%.
024A, I			100			100		Incinération de toutes les eaux résiduaires.
026E	2 600	182	93		2		<b>20</b>	Recyclage de tous les acides usagés, réutilisation de l'eau de lavage, très faible débit volumétrique.
043A, I	2 290	189	92				2 400	Stripping des CHC.
044E	200						1 100	Recyclage de tous les acides usagés, traitement commun des eaux résiduaires dans une STEP municipale.
045E	100		100			100	60	Recyclage de tous les acides usagés, évaporation des flux d'eaux résiduaires dans des bassins solaires (sans

Installation	DCO		Élim.		DBO <sub>5</sub>	Élim.	Débit volumétrique	Traitements supplémentaires, remarques
	Avant traitement	Après traitement	de la DCO	Avant traitement	Après traitement	de la DBO <sub>5</sub>		
	mg/l		%	mg/l		%	m <sup>3</sup> /j	
								consommation d'énergie).
055A, I (2002)	729		94				2 000	Stripping, adsorption sur du charbon actif, séparation et élimination.
086A, I	5 734	192	96,5	3 071	8,3	99,8	975	Moyenne de janvier à juin 2004.
089A, I		18	96					Séparation et élimination des liqueurs-mères ayant une capacité d'élimination biologique inférieure à 90%, adsorption sur du charbon actif après STEP biologique pour les pics d'AOX.
090A, I, X		79	95					
103A, I, X	1 310		83	765			60	Tampon pendant deux jours avant évacuation dans les égouts municipaux.

Tableau 3.3 : émissions, débits volumétriques et efficacité d'élimination de la DCO et de la DBO<sub>5</sub>

### 3.2.2 Emissions signalées pour les paramètres inorganiques et efficacité d'élimination des substances concernées

Le Tableau 3.4 présente les émissions signalées pour les paramètres inorganiques et l'efficacité d'élimination des substances concernées.

Installation	NH <sub>4</sub> -N		Elimination de NH <sub>4</sub> -N	N total		Elimination de N total	N inorganique		Elimination de N inorg.	P total		Elimination de P total
	Avant traitement	Après traitement		Avant traitement	Après traitement		Avant traitement	Après traitement		Avant traitement	Après traitement	
	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%
006A, I												
008A, I (2000)	30	2	93,3	40	25	37,5		20		4,2	0,5	88
008A, I (2003)	47	0,1	99,8	80	22	75,3		16		4,5	0,3	96,4
009A, B, D (2000)	4,2	0,9	78,6				50	28	44		0,13	
009A, B, D (2002)		0,7						14			0,2	
010A, B, D, I, X (2000)							100	9	91	48	0,8	98,3
010A, B, D, I, X (2003)							51	34	33	44	0,9	98
011X (2000)							88	14,7	83,3	16	1,5	90,6
011X (2003)								17			0,55	
012X (2000)							35	3,7	89,4	5	0,7	86
012X (2002)		1,5					11,2	7	37,5	3,5	0,6	83
013A, V, X (2000)							45	2,7	94	7	0,9	87
013A, V, X (2003)	22	1,2	94,5				43	2,7	93,7	6,7	0,8	88
014V, I (2000)	100	5	95	155	23	85,2	100	7	93	5	0,9	82
014V, I (2003)	80	3	96	130	17	87	110	8	93	4	0,6	85
015D, I, O, B (2000)	152	13	91,5				153	18	88,2	7	1,1	84,3
015D, I, O, B (2003)		12						19		3,6	1,1	70
016A, I 1				29	9,5	67				28	1,2	96
016A, I 2						80						98
017A, I						85						

Installation	NH <sub>4</sub> -N		Elimination de NH <sub>4</sub> -N	N total		Elimination de N total	N inorganique		Elimination de N inorg.	P total		Elimination de P total
	Avant traitement	Après traitement		Avant traitement	Après traitement		Avant traitement	Après traitement		Avant traitement	Après traitement	
	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%
018A, I						75						
023A, I				148	48	68						
026E <sup>1</sup>		0,8		5 458	465	91					0,23	
043A, I	42											
047B					20			12				
055A, I				6,4						6,8		
081A, I					25			22				
086A, I	135,8	7,8	93,3	254	11,3	95,5				16,9	10,8	35,2
089A, I		0,05			10						0,6	
090A, I		0,08			28,7						0,7	
096A, I					1			2			0,3	
097X					35			23			0,8	
100A, I		33,8						50,4				
103A, I, X	3,9						10,7			14,2		

<sup>1</sup> Débit volumétrique de 20 m<sup>3</sup>/j

**Tableau 3.4 : émissions et efficacité d'élimination des paramètres inorganiques**

### 3.2.3 Valeurs d'émissions et toxicité signalées des AOX

Le Tableau 3.5 présente les émissions d'AOX signalées, leur efficacité d'élimination et leur toxicité.

Installation	AOX		Elim. d'AOX	Toxicité				
	Avant traitement	Après traitement		Après traitement				
	mg/l		%	DIM <sub>P</sub>	DIM <sub>D</sub>	DIM <sub>A</sub>	DIM <sub>B</sub>	DIM <sub>EU</sub>
008A, I (2000)	0,95	0,81		2	1	1 à 8	1 à 8	1,5
008A, I (2003)	0,57	0,18		2	2	2	2 à 12	1,5
009A, B, D (2000)	1,1	0,16	85,5	1	2	1	2	
009A, B, D (2002)	1,8	0,15	91,6	2				
010A, B, D, I, X (2000)	14	0,9	93,6	2	1	3	8	
010A, B, D, I, X (2003)	3,8	0,68	82	2	1	2		
011X (2000)	1,5	0,25	83,3	3	5	12	8	
011X (2003)		0,14		3	4	16	8	
012X (2000)		0,3		2				
012X (2003)		0,34		2	4	1	4	
013A, V, X		0,4						
014V, I (2000)	1,1	0,13	88	2	1 à 2	1	1	1,5
014V, I (2003)	0,9	0,11	87					
015D, I, O, B (2000)	8,5	1,7	80	2	1 à 4	1 à 32	4 à 32	1,5
015D, I, O, B (2003)	6,3	1,5	77					
023A, I		5						
040A, B, I (1996) <sup>1</sup>				1	2	1	2,9	
055A, I	1,53		76					
089A, I		0,06		1	1	2	2	1,5
090A, I, X		0,08		1	2	23	2	1,5
				CE <sub>50, P</sub>	CE <sub>50, D</sub>	CE <sub>50, A</sub>	CE <sub>50, B</sub>	CE <sub>50, EU</sub>
				Exprimé en % vol.				
037A, I				100	100	100	0,8 à 45	
038F				100	100	16 à 25	45	
115A, I					100		45	
016A, I(1)							38	

<sup>1</sup> Pour consulter l'évolution des niveaux de \*040A, B, I\* sur plusieurs années, voir Section 4.3.8.18.

**Tableau 3.5 : valeurs d'émissions et toxicité des AOX**



### 3.3 Déchets

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Le Tableau 3.6 indique les déchets produits en 2001 par 20 entreprises de Catalogne, en Espagne, fabriquant des produits de chimie organique fine. Les 120 000 tonnes se répartissaient ainsi :

- utilisation (80,9%)
- incinération (9,4%)
- dépôt contrôlé (6%)
- traitement physico-chimique (3,5%)

Déchets produits	Part en %
Solvants non halogénés	42,5
Liquides organiques non halogénés	39,4
Boues du traitement des effluents	7,6
Solutions salines	3,9
Solvants halogénés	2
Déchets spéciaux	1,9
Eau de lavage	1,5
Déchets « banal »	1,3

**Tableau 3.6 : déchets produits par 20 entreprises de PCOF en Catalogne, Espagne**

## 4 TECHNIQUES A PRENDRE EN CONSIDERATION POUR DETERMINER LES MTD

Le présent chapitre expose les techniques généralement considérées comme permettant d'atteindre un haut niveau de protection de l'environnement au sein des industries couvertes par ce document. Les systèmes de gestion, les techniques intégrées aux procédés et les mesures au point de rejet sont traités, mais ces trois axes se recoupent lorsqu'il s'agit de rechercher des résultats optimaux.

Les procédures de prévention, contrôle, minimisation et recyclage sont prises en compte, tout comme la réutilisation des matières et de l'énergie.

Les techniques sont présentées seules ou en combinaison afin d'atteindre les objectifs IPPC. L'annexe IV de la Directive énumère un certain nombre de considérations générales à prendre en compte lors de la détermination des MDT et les techniques contenues dans ce chapitre répondront à une ou plusieurs de ces considérations. Dans la mesure du possible, chaque technique est décrite selon un plan standard, afin de les comparer entre elles et de les évaluer au regard de la définition des MDT donnée dans la Directive.

Ce chapitre ne constitue pas une liste exhaustive des techniques ; d'autres techniques, tout aussi valables dans le cadre des MDT, peuvent exister ou émerger.

Chaque technique est généralement présentée selon le plan standard du tableau 4.1.

Type d'information considérée	Type d'information incluse
Description	Description de la technique.
Avantages pour l'environnement	Principaux impacts sur l'environnement combattus par la technique (procédé ou réduction), y compris le niveau d'efficacité et les valeurs d'émission atteintes. Avantages de cette technique pour l'environnement par rapport aux autres techniques.
Données d'exploitation	Performances en termes d'émissions/déchets et de consommation (matières premières, eau, énergie). Toute autre information utile sur le mode d'exploitation, d'entretien et de contrôle de la technique, y compris les aspects relatifs à la sécurité, les contraintes opérationnelles de la technique, la qualité de la production, etc.
Effets croisés	Effets secondaires et inconvénients de la technique. Précisions sur les problèmes environnementaux liés à cette technique par rapport à ceux d'autres techniques.
Applicabilité	Considération des facteurs impliqués dans l'application et la modernisation de la technique (comme l'espace disponible, la spécification de procédé). Lorsqu'aucune information au sujet de restrictions n'a été apportée, la technique est jugée « Applicable de manière générale ».
Aspect économique	Informations sur les coûts (investissement et exploitation), économies possibles (par exemple, réduction de la consommation de matières premières, coûts relatifs aux déchets), également liée à la capacité de la technique.
Moteur de la mise en œuvre	Raisons justifiant l'application de la technique (par exemple nouvelle législation, amélioration de la qualité de la production).
Littérature et installations de référence	Documents permettant d'obtenir de plus amples informations sur la technique et installations dans lesquelles la technique est utilisée.

**Tableau 4.1 : plan de présentation des techniques de ce chapitre**

## 4.1 Prévention de l'impact environnemental

### 4.1.1 Chimie verte

#### Description

En ce qui concerne la production des produits chimiques, la chimie verte a pour principe de promouvoir des techniques de synthèse et des conditions de réaction constituant des alternatives aux procédés moins respectueux de l'environnement, grâce à :

- l'amélioration des procédés lors de la conception, afin d'intégrer le plus possible toutes les matières utilisées dans le produit final ;
- l'emploi de substances faiblement ou non toxiques pour la santé humaine et l'environnement. Les substances devraient être choisies afin de minimiser les possibilités d'accidents, de rejets, d'explosions ou d'incendies ;
- la suppression, dans la mesure du possible, des substances auxiliaires (par exemple, les solvants ou les agents de séparation) ;
- la réduction au minimum des besoins énergétiques, en raison des impacts sur l'économie et l'environnement. Il faudrait préférer les réactions à température et pression ambiantes ;
- l'utilisation d'intermédiaires renouvelables de préférence aux autres, chaque fois que cela est possible du point de vue technique et économique ;
- la suppression de la dérivation inutile (notamment les groupes protecteurs ou bloqueurs) autant que faire se peut ;
- l'application de réactifs catalytiques, qui sont généralement supérieurs aux réactifs stœchiométriques.

#### Avantages pour l'environnement

Minimisation de l'impact environnemental d'un procédé, dès les premières étapes de conception.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

#### Applicabilité

Principalement applicable aux nouveaux procédés, mais il faut souvent trouver un compromis ou favoriser un aspect au détriment des autres. A titre d'exemple, le phosgène peut être un réactif très efficace en chimie organique, mais il est par ailleurs assez toxique.

Lorsque la fabrication d'un PAP dans un site exige le respect des règles de bonnes pratiques de fabrication actuelles (BPFA) ou une autorisation du FDA (secrétariat américain aux produits alimentaires et pharmaceutiques), les procédés ne peuvent être modifiés qu'en suivant la procédure de modification requise. Cela constitue un obstacle sérieux au remodelage des procédés existants. Des restrictions semblables existent notamment dans la fabrication des explosifs.

La prévention des impacts environnementaux peut également passer par l'emploi de produits d'une plus grande pureté [99, commentaires D2, 2005].

#### Aspect économique

La prévention des problèmes devrait être plus rentable que les révisions ultérieures de procédés ou les techniques de traitement des rejets.

#### Moteur de la mise en œuvre

Optimisation du procédé dès la conception, amélioration de la sécurité et des conditions de travail.

## Littérature et installations de référence

[10, Anastas, 1996, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Voir également ACS Green Chemistry Institute (Institut de chimie verte de l'ACS, <http://www.chemistry.org>) et EPA Green Chemistry (Chimie verte de l'EPA, <http://www.epa.gov/greenchemistry/index.html>).

### 4.1.2 Intégration des considérations ESS dans la mise au point des procédés

#### Description

La probabilité de réussite de la prévention et de la minimisation de l'impact environnemental d'un procédé augmente si l'environnement, la santé et la sécurité (ESS) sont intégrés dès le début dans la chaîne de développement. Le processus d'évaluation se base sur la prévention, la minimisation et le passage à l'innocuité. Il vise à cerner les problèmes environnementaux et à laisser une trace vérifiable des problèmes environnementaux. Le tableau 4.2 donne un aperçu des outils de cette évaluation.

Evaluation initiale et établissement de priorités	Evaluation sur le papier des problèmes ESS
	Matières énumérées
	Matières posant problème
	Technologies posant problème
<b>Désignation du composé cible</b>	
Prévention	Tentative de suppression de tous les grands problèmes ESS
	Conception ESS inhérente à l'environnement
<b>Etablissement d'une synthèse</b>	
Minimisation	Concentration sur l'efficacité
<b>Etablissement d'un processus</b>	
Passage à l'innocuité	Gestion des problèmes ESS résiduels, définition de procédés de traitement
	Restrictions sur les sites
	Exigences légales
	Options d'élimination disponibles
<b>Transfert technologique sur le site</b>	
Transfert des informations depuis le développement	Vérification que la connaissance des problèmes ESS liés au procédé est transférée à la fabrication

**Tableau 4.2 : intégration des aspects d'environnement, de santé et de sécurité dans la mise au point des procédés**

#### Avantages pour l'environnement

Possibilité de prévenir, minimiser et rendre inoffensifs les problèmes environnementaux.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

#### Aspect économique

Consomme du temps et de la main-d'œuvre mais minimise les coûts de gestion des problèmes environnementaux résiduels.

#### Moteur de la mise en œuvre

Prévention des problèmes d'environnement, de santé et de sécurité à un stade précoce.

### **Littérature et installations de référence**

[91, Serr, 2004], \*016A, I\*

#### **4.1.3 Exemple de guide de sélection des solvants**

##### **Description**

La sélection des solvants est une étape essentielle du développement d'un procédé. Etant donné les volumes employés, ce sont souvent les solvants qui ont le plus d'impact sur l'environnement, la santé et la sécurité. Il existe un certain nombre de méthodes facilitant la recherche de systèmes de solvant inoffensifs pour l'environnement. Le tableau 4.3 présente un exemple de guide de sélection des solvants. Il attribue une note de 1 à 10 à chaque solvant des diverses catégories, 10 indiquant des préoccupations importantes et 1 suggérant peu de problèmes. Un code de couleurs simplifie la lecture du tableau : les cases comportant une note entre 1 et 3 sont vertes ; entre 4 et 7, elles sont jaunes et au-dessus, elles sont rouges. Le tableau 4.4 explique plus en détail la classification.

##### **Avantages pour l'environnement**

Prévention de grands problèmes environnementaux à un stade précoce de développement.

##### **Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### **Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

##### **Applicabilité**

Chaque cas est particulier. Le solvant a une fonction précise, ce qui restreint souvent le choix.

D'autres informations sur la classification et la sélection des solvants peuvent être consultées dans [99, commentaires D2, 2005] :

- <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>
- Curzons, A.D., Constable, D.C., Cunningham, V.L. (1999), « Solvent selection guide: a guide to the integration of environmental, health and safety criteria into the selection of solvents ». *Clean Products and Processes*. 82-90.
- Sherman, J., Chin, B., Huibers, P.D.T., Garcia-Valls, R., Hutton, T.A. (1998). « Solvent replacement for green processing ». *Environmental Health Perspectives*, Vol 106, Supplement 1. February 1998.
- Joback, K.G. (1994), « Solvent Substitution for Pollution Prevention ». *AIChE Symposium Series*. Vol 303, Pt 90, pp 98-104.

##### **Aspect économique**

La possibilité de prévenir un problème environnemental à un stade précoce de mise au point du procédé peut réduire les coûts de récupération/réduction.

##### **Moteur de la mise en œuvre**

Prévention des problèmes environnementaux.

### **Littérature et installations de référence**

\*016A, I\*

Substance			Sécurité		Santé	Environnement					
	Nom	N° de CAS	Inflammabilité	Statique	Santé	Impact dans l'air	Potentiel de COV	Impact dans l'eau	Charge potentielle d'installation de	Recyclage	Incinération
Acides	Acide méthane sulfonique <sup>1</sup>	75-75-2	1	1	1	1	1	7	4	6	8
	Acide propionique	79-09-4	3	1	4	7	1	1	5	6	6
	Acide acétique (glacial)	64-19-7	3	1	8	6	3	1	5	6	6
	Acide formique	64-18-6	3	1	10	4	5	1	5	6	7
Alcools	Alcool isoamylique	123-51-3	3	1	2	1	1	2	4	5	3
	1-pentanol	71-41-0	7	1	1	2	1	1	4	5	3
	Alcool isobutylique	78-83-1	7	1	3	2	2	1	5	7	3
	n-butanol	71-36-3	7	1	4	3	2	1	5	6	3
	Alcool isopropylique	67-63-0	7	1	3	1	5	1	6	5	5
	ADI/alcool éthylique	64-17-5	7	1	2	2	5	1	7	5	5
	Méthanol	67-56-1	7	1	5	3	6	1	7	4	5
	t-butanol	75-65-0	7	1	6	2	4	3	7	5	5
Alcanes	2-méthoxyéthanol <sup>2</sup>	109-86-4	3	1	10	8	2	2	5	6	5
	Isopar G	90622-57-4	3	10	1	1	1	10	3	10	1
	n-heptane	142-82-5	7	10	3	1	5	8	5	2	1
	Isooctane	540-84-1	7	10	3	1	5	10	5	2	1
	Cyclohexane	110-82-7	7	10	6	1	6	9	5	2	1
	Solvant 30 (considéré sans benzène)	64742-49-0	7	10	2	1	4	10	4	10	1
Composés aromatiques	Isohexane	107-83-5	7	10	6	1	8	10	6	1	1
	Xylène	1330-20-7	7	10	2	4	2	7	3	4	1
Composés basiques	Toluène	108-88-3	7	10	5	2	4	7	4	4	1
	Triéthylamine	121-44-8	7	1	10	6	6	5	6	5	4
Composés chlorés	Pyridine	110-86-1	7	1	9	10	3	4	7	6	6
	Chlorobenzène	108-90-7	7	1	6	4	2	9	2	4	5
Esters	Chlorure de méthylène <sup>3</sup>	75-09-2	1	1	9	9	10	6	5	2	8
	Acétate de n-butyl	123-86-4	7	1	2	3	2	3	3	4	3
	Acétate d'isopropyle	108-21-4	7	1	4	2	5	2	5	4	3
Ethers	Acétate d'éthyle	141-78-6	7	1	5	2	6	2	5	5	4
	Ether diphenylique	101-84-8	1	1	1	4	1	8	3	4	2

Substance			Sécurité		Santé	Environnement					
	Nom	N° de CAS	Inflammabilité	Statique	Santé	Impact dans l'air	Potentiel de COV	Impact dans l'eau	Charge potentielle d'installation de	Recyclage	Incinération
	Anisole	100-66-3	3	10	2	1	1	4	3	6	2
	Tétrahydrofuranne	109-99-9	7	1	8	1	7	3	7	6	5

	Diglyme	111-96-6	3	1	10	7	1	5	5	10	5
	1,2-diméthoxyéthane	110-71-4	3	1	10	3	6	5	7	8	5
	MTBE	1634-04-4	7	1	9	2	8	7	7	5	3
	1,4-dioxane	123-91-1	7	10	9	3	4	4	6	9	5
	Ether diéthylique	60-29-7	10	10	7	3	10	4	7	6	3
Composés fluorés	Trifluorotoluène	98-08-8	7	10	4	6	5	8	3	4	6
Cétones	MIBC	108-10-1	7	1	6	1	3	2	4	7	3
	Méthyl éthyl cétone	78-93-3	7	1	7	4	6	1	6	7	4
	Acétone	67-64-1	7	1	6	3	8	1	8	4	5
Solvants polaires aprotiques	DMSO <sup>4</sup>	67-66-5	1	1	1	1	1	3	5	6	6
	N-méthyl pyrrolidone	872-50-4	1	1	1	1	1	1	6	6	6
	Sulfolane	126-33-0	1	1	1	3	1	4	5	6	7
	Diméthylacétamide	127-19-5	3	1	4	7	1	2	6	6	6
	DMF	68-12-2	3	1	9	7	1	1	5	6	6
	Acétonitrile	75-05-8	7	1	8	2	6	4	8	5	6

<sup>1</sup> La note « d’impact dans l’eau » de l’acide méthane sulfonique s’appuie sur des données limitées.  
<sup>2</sup> Le 2-méthoxyéthanol se trouve sur la liste suédoise des produits chimiques réglementés, qui fait le commentaire suivant : « l’objectif est de supprimer progressivement cette substance ». Par conséquent, l’utilisation de ce produit en Suède devra être soigneusement étudiée.  
<sup>3</sup> En Suède, le chlorure de méthylène est essentiellement interdit d’utilisation dans les procédés.  
<sup>4</sup> Le DMSO peut donner du sulfure de diméthyle en se décomposant. Cette substance extrêmement malodorante exige des niveaux de réduction élevés afin de ne pas poser de problème d’odeur. Dans la réglementation britannique, les rejets de sulfures organiques sont limités à 2 mg/m<sup>3</sup>. Il convient d’évaluer soigneusement les niveaux d’émission du sulfure de diméthyle en cas d’utilisation du DMSO.

Tableau 4.3 : guide de sélection des solvants provenant de \*016A, I\*

<b>Sécurité<sup>1</sup></b>	Inflammabilité	Évaluée conformément au système de notation de la National Fire Protection Association (NFPA, Association de prévention des incendies) britannique.
	Statique	Note de 1 ou 10, selon que la matière peut accumuler une charge électrostatique. Il faut noter que la résistivité électrique dépend de la source, de la pureté, des contaminants éventuels et de nombreux autres matières dissoutes dans le solvant. La prudence est de rigueur lors de l'utilisation de ces données. S'il existe le moindre doute, il convient de tester un échantillon.
<b>Santé</b>		La note se fonde principalement sur le potentiel d'exposition. Celui-ci est évalué en calculant le danger de la vapeur : concentration saturée à 20 °C divisée par la limite d'exposition professionnelle (LEP).
<b>Environnement<sup>2</sup></b>	Impact dans l'air	Cette catégorie se compose de cinq éléments distincts : évaluation des impacts environnementaux (EIE) à long terme du R.-U., impact de la Directive COV, vitesse de la photolyse, potentiel de création d'ozone photochimique (PCOP) et potentiel olfactif.
	Potentiel de COV	Évalue le volume des émissions probables à partir de la tension de vapeur du solvant à 20 °C.
	Impact dans l'eau	Évalué sur les critères de toxicité, biodégradabilité et la probabilité de bioaccumulation (estimée à partir du coefficient de partage octanol/eau).  S'il est improbable que le procédé comprenne des flux rejetés dans l'eau en dernier ressort, cette catégorie peut être ignorée. Néanmoins, elle reste pertinente pour les rejets accidentels des procédés.
	Charge potentielle d'installation de traitement biologique	Évalue l'effet d'un solvant sur le fonctionnement d'une installation de traitement biologique. Évalue l'impact de la charge (à la fois de carbone et d'azote), les effets du stripping à l'air de l'installation et, en cas de procédés utilisant de l'eau, l'augmentation de l'effet des solvants due à leur solubilité dans l'eau.  S'il est improbable que le procédé comprenne des flux adaptés au traitement biologique, cette catégorie peut être ignorée.
	Recyclage	Évalue la facilité de récupération du solvant. Les éléments employés lors de cette estimation sont le nombre d'autres solvants du guide ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 10 °C, le point d'ébullition, le risque de formation de peroxyde par distillation et la solubilité dans l'eau (influent sur la possibilité de perte dans les flux aqueux).
	Incinération	Les propriétés des solvants essentielles sont ici la chaleur de combustion, la solubilité dans l'eau et la teneur en halogène, azote et soufre. Certains de ces éléments peuvent être minimisés par mélange avec d'autres solvants usagés, par l'opérateur de l'incinérateur. Cela n'a toutefois pas été pris en compte dans le système de notation.
<sup>1</sup> Les considérations du guide en matière de sécurité se limitent aux dangers d'exploitation, c'est-à-dire aux incendies et explosions. <sup>2</sup> Nombre de catégories secondaires de cette section partent du principe que les solvants sont utilisés dans des procédés aqueux. Il faut faire preuve de discernement lorsque ces notes sont appliquées aux procédés n'utilisant que des solvants.		

**Tableau 4.4 : propriétés prises en considération et notées dans le guide de sélection des solvants provenant de \*016A, I\***



#### 4.1.4 Exemples d'autres conditions de synthèse et de réaction

##### 4.1.4.1 Sulfonation avec SO<sub>3</sub> lors d'une réaction gaz-liquide

###### Description

La sulfonation des alcoolats et éthoxylates gras peut être réalisée lors d'une réaction gaz-liquide avec SO<sub>3</sub>. Se reporter à la section 2.5.13 pour consulter une description.

###### Avantages pour l'environnement

- aucune liqueur-mère aqueuse
- aucune eau de lavage provenant du lavage des produits
- les eaux résiduaires ne proviennent que de l'épuration alcaline des rejets gazeux et plus de 95% du liquide d'épuration est recyclé.

###### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

###### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

###### Applicabilité

Chaque cas est particulier. La production de chaque composé est donc évaluée individuellement, en considérant les facteurs chimique, technique et économique.

###### Aspect économique

Aucune donnée n'a été fournie, mais l'on peut présumer que des avantages économiques ont motivé la mise en œuvre.

###### Moteur de la mise en œuvre

Optimisation du procédé, aspect économique.

###### Littérature et installations de référence

[51, UBA, 2004], \*061X\*

##### 4.1.4.2 Acétylation à sec d'un naphthylamine d'acide sulfonique

###### Description

Au lieu d'une acétylation en milieu aqueux et d'une précipitation du produit par ajout de sulfate d'ammonium, il est possible d'acétyler du 2-naphthylamine-8-acide sulfonique dans de l'anhydride acétique sans produire de flux d'eau résiduaire. L'acide acétique produit est facilement récupérable et se recycle dans d'autres procédés.

###### Avantages pour l'environnement

- flux d'eaux résiduaires : - 100 %
- sel pour la précipitation : - 100 %
- récupération de 270 kg d'acide acétique par tonne de produit.

###### Effets croisés

Passage de rejets aqueux à des rejets gazeux.

###### Données d'exploitation

Il est nécessaire de disposer d'une cuve à fond plat avec équipement d'agitation et d'un chauffage à la vapeur.

### Applicabilité

L'applicabilité n'est pas limitée aux acétylations en général, mais elle dépend de la situation spécifique. La production de chaque composé est donc évaluée individuellement, en considérant les facteurs chimique, technique et économique.

### Aspect économique

Il n'a pas été possible de comparer le procédé classique et le nouveau procédé à cause d'un manque de donnée, mais l'on suppose que les avantages économiques motivent l'adoption de ce procédé.

### Moteur de la mise en œuvre

Optimisation du procédé, aspect économique.

### Littérature et installations de référence

[9, Christ, 1999], \*010A, B, D, I, X\*

#### 4.1.4.3 Recyclage en lieu et place du traitement/de l'élimination d'OTPP

##### Description

L'OTPP (oxyde de triphényl phosphine) est un résidu créé par les réactions de Wittig en quantités stœchiométriques (par exemple, voir tableau 4.5). L'OTPP n'est pas facilement dégradable et le phosphore peut être un paramètre critique pour une STEP. Les étapes de traitement destinées à éliminer l'OTPP entraînent toujours la formation de résidus solides. Le  $P_2O_5$  créé peut empoisonner les catalyseurs  $DeNO_x$  et provoquer le colmatage des filtres.

Transformation d'une unité $C_{15}$ pour la synthèse du rétinol [6, Ullmann, 2001]			
300 kg de matière première			
Résidu solide	OTPP	380 kg	

Tableau 4.5 : exemple de création d'OTPP par réaction de Wittig

Au lieu d'être traité et éliminé (figure 4.1), l'OTPP peut être recyclé par conversion en TPP (triphényl phosphine) selon le schéma de la figure 4.2, et réutilisé dans un autre procédé.

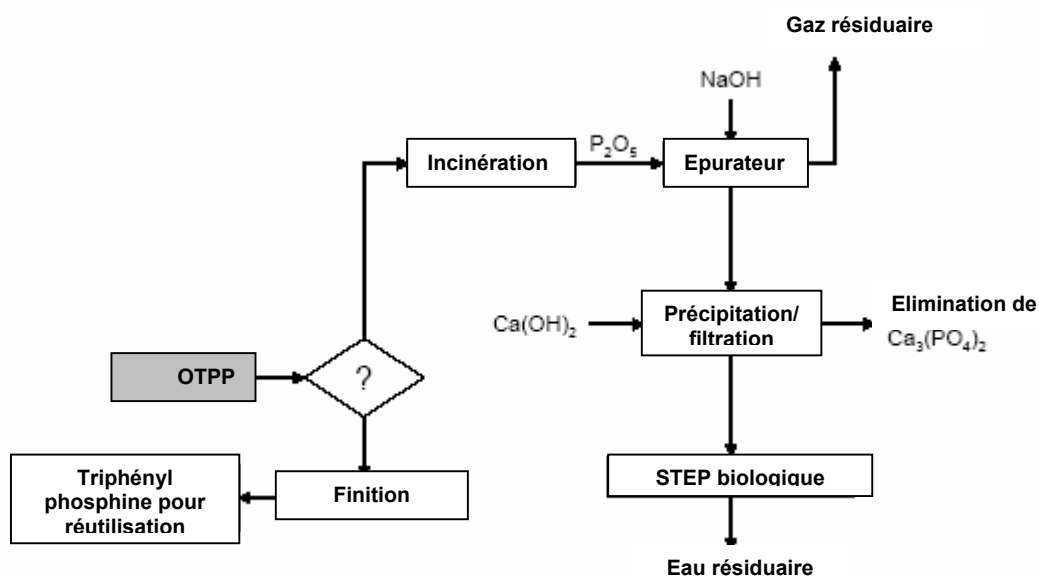


Figure 4.1 : étapes du traitement destiné à éliminer l'OTPP

### Avantages pour l'environnement

La figure 4.3 compare le bilan global des réactions de Wittig avec et sans recyclage de l'OTPP (remarque : les autres matières premières ou produits de la réaction de Wittig en soi n'apparaissent pas dans le bilan). Les émissions sont réduites dans les proportions suivantes :

- composés phosphorés : - 100 %
- chlorure dans l'eau résiduaire : - 66 %
- CO<sub>2</sub> : - 95 %.

Le Al(OH)<sub>3</sub> obtenu peut être utilisé dans la STEP du site en tant que floculant.

### Effets croisés

La seconde extraction de la conversion de l'OTPP produit des flux d'eaux résiduaires.

### Données d'exploitation

- le phosgène est produit et immédiatement envoyé au réacteur ; le phosgène et le chlore sont manipulés dans une chambre étanche aux gaz, et
- les étapes de traitement se déroulent dans des réacteurs agités.

### Applicabilité

Applicable si la quantité d'OTPP générée justifie l'investissement dans le recyclage. Il est de plus possible de réaliser le recyclage hors du site.

Le recyclage de l'OTPP sur le site est potentiellement irréalisable du point de vue économique dans la synthèse de fabrication à façon, qui utilise des quantités limitées d'OTPP [62, commentaires D1, 2004].

### Aspect économique

- aucune comparaison entre le traitement classique/les coûts d'élimination et le procédé de recyclage, mais l'on peut supposer que les avantages économiques motivent l'adoption du recyclage.
- coût supérieur si la technologie du phosgène doit être mise en place sur le site.

### Moteur de la mise en œuvre

Optimisation du procédé, aspect économique.

### Littérature et installations de référence

\*036L\*, [9, Christ, 1999]

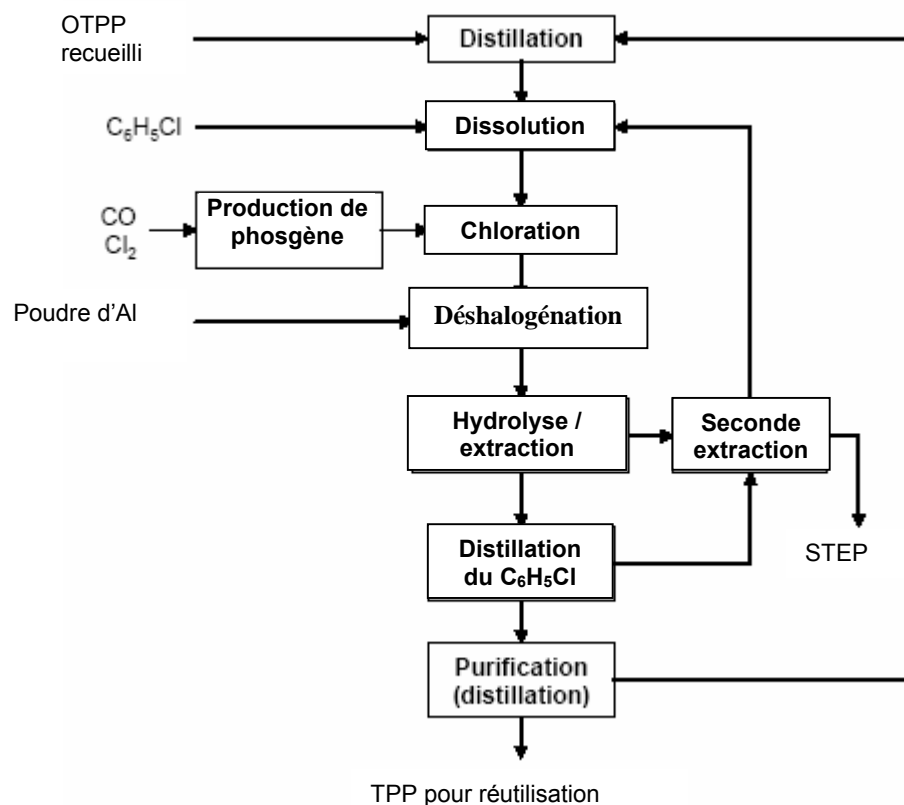


Figure 4.2 : étapes de conversion de l'OTPP en TPP

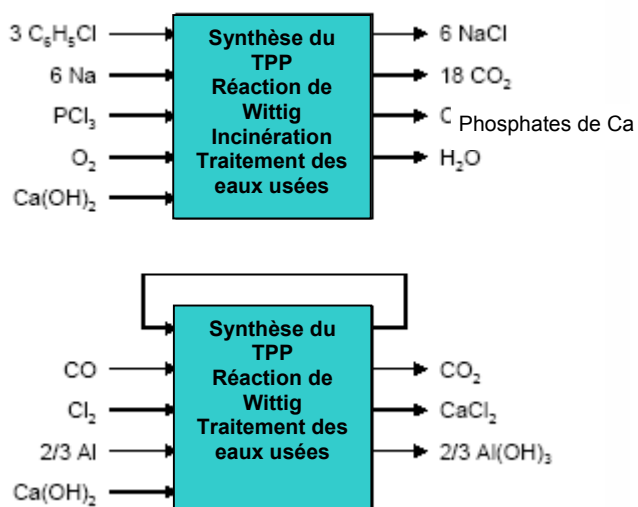


Figure 4.3 : bilans globaux d'une réaction de Wittig avec et sans recyclage de l'OTPP

#### 4.1.4.4 Procédés enzymatiques contre procédés chimiques

##### Description

L'utilisation de procédés enzymatiques à la place de procédés chimiques est avantageuse du point de vue environnemental. Les principaux bénéfices en sont le nombre réduit d'étapes de synthèse (aucune modification supplémentaire ni protection de groupes fonctionnels) et le faible usage de solvants. Les procédés enzymatiques utilisent moins d'énergie, les problèmes de sécurité et d'élimination sont moins nombreux et la qualité du produit est meilleure, ce qui a également des avantages financiers. L'enzyme peut être employé en solution ou fixé sur un substrat, ou encore comme élément d'un système enzymatique polyfonctionnel, par exemple dans des cellules vivantes, en liberté dans un milieu réactif ou fixé sur un substrat.

### Avantages pour l'environnement

Le tableau 4.6 donne un exemple à partir de la fabrication de l'acide 6-aminopénicillanique.

Procédé chimique	Procédé enzymatique
<i>Consommation de réactifs</i>	
1 000 t de pénicilline G, sel de potassium	1 000 t de pénicilline G, sel de potassium
800 t de NN-diméthylaniline	
600 t de pentachlorure de phosphore	
300 t de diméthylchlorosilane	
	45 t d'ammoniaque
	0,5 à 1 t de biocatalyseur
<i>Consommation de solvants (récupérable, en partie pour élimination)</i>	
	10 000 m <sup>3</sup> d'eau
4 200 m <sup>3</sup> de dichlorométhane	
4200 m <sup>3</sup> de butanol	

**Tableau 4.6 : comparaison des procédés enzymatique et chimique  
Consommation pour la conversion de 1 000 t de pénicilline G**

#### Effets croisés

Forte consommation d'eau.

#### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

#### Applicabilité

La faisabilité technique doit être examinée au cas par cas.

Autres exemples présentant des avantages pour l'environnement [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003] :

- aspartame
- acide 7-amino céphalosporanique
- anticonvulsivant LY300164.

Lorsque la fabrication d'un PAP dans un site exige le respect des règles de bonnes pratiques de fabrication actuelles (BPFA) ou une autorisation du FDA, les procédés ne peuvent être modifiés qu'en suivant la procédure de modification requise. Cela constitue un obstacle sérieux au remodelage des procédés existants.

#### Aspect économique

Avantages financiers.

#### Moteur de la mise en œuvre

Avantages financiers.

#### Littérature et installations de référence

[9, Christ, 1999, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

#### 4.1.4.5 Réduction catalytique

##### Description

La plupart des procédés de réduction réalisés à l'échelle industrielle peuvent faire appel à l'hydrogénation catalytique. Cela évite l'utilisation de quantités stœchiométriques d'autres agents réducteurs qui provoquent la formation de grandes quantités de flux de déchets, comme dans le cas d'une réduction par le fer.

### Avantages pour l'environnement

On évite la formation de flux de déchet, voir également tableau 4.32.

### Effets croisés

L'hydrogénation peut nécessiter l'utilisation de composés des métaux lourds en tant que catalyseurs, qui doivent être récupérés/recyclés.

### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

### Applicabilité

Applicable à la plupart des procédés de réduction à l'échelle industrielle [6, Ullmann, 2001], mais dans la chimie organique fine, d'autres agents réducteurs peuvent avoir des avantages particuliers décisifs [62, commentaires D1, 2004]. Les procédés catalytiques sélectifs sont généralement supérieurs aux réactions stœchiométriques [10, Anastas, 1996, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].

Un exemple du passage de la réduction par le Fe à la réduction catalytique est disponible dans : [9, Christ, 1999].

L'oxyde de fer résultant des procédés de réduction sert parfois en tant que pigment [62, commentaires D1, 2004].

### Aspect économique

- coût d'investissement dans l'équipement d'hydrogénation supérieur au coût d'un réacteur classique
- moindres coûts d'éliminations des résidus
- coût de récupération du catalyseur
- exigences de sécurité accrues [99, commentaires D2, 2005].

### Moteur de la mise en œuvre

- sélectivité de la réaction
- meilleure efficacité pour les produits ayant un gros volume de production
- coûts d'éliminations des résidus.

### Littérature et installations de référence

[6, Ullmann, 2001, 10, Anastas, 1996, 16, Winnacker et Kuechler, 1982, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003], \*067D, I\*

#### 4.1.4.6 Systèmes de réacteur microstructuré

##### Description

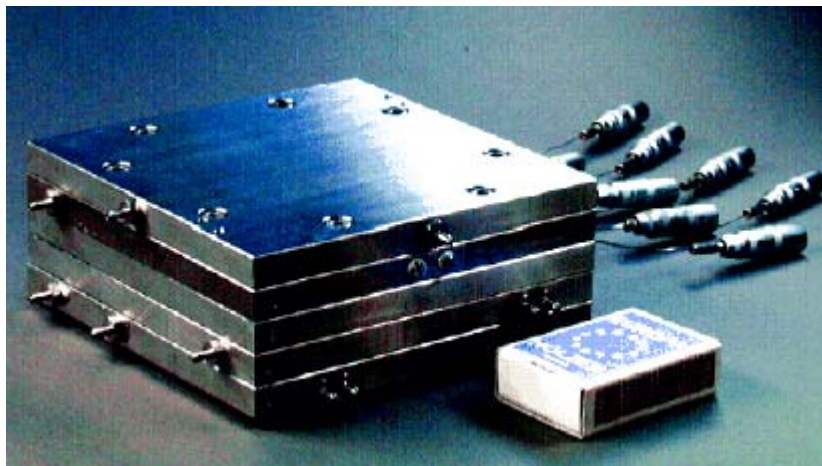
La technologie de la microréaction a connu un essor spectaculaire ces dernières années. Elle est maintenant exploitée au niveau industriel.

Les microréacteurs ont une structure tridimensionnelle à l'échelle inframillimétrique, avec les caractéristiques suivantes :

- principalement réacteurs à plusieurs canaux
- diamètre compris entre 10  $\mu\text{m}$  et plusieurs centaines de micromètres
- surface spécifique comprise entre 10 000 et 50 000  $\text{m}^2/\text{m}^3$
- transfert thermique très performant

- temps de diffusion courts, faible influence du transfert de masse sur la vitesse de réaction
- conditions isothermes possibles.

La figure 4.4 représente un microréacteur à cinq plaques destiné à la synthèse d'un précurseur de vitamine dans un système en acier inoxydable avec mélange, réaction et transfert thermique simultanés [6, Ullmann, 2001]. Afin d'obtenir la quantité de produit souhaitée, un certain nombre de microréacteurs doivent fonctionner parallèlement en réseaux.



**Figure 4.4 : microréacteur à cinq plaques destiné à la synthèse d'un précurseur de vitamine**

#### Avantages pour l'environnement

- moins de flux de déchets, meilleure efficacité possible (intensification du procédé)
- sécurité inhérente au réacteur
- rendements supérieurs et moins de sous-produits.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

- taille de cellule habituelle : 2 ml
- débit constant : 1 à 10 ml/minute
- production : jusqu'à 140 g/heure.

#### Applicabilité

[6, Ullmann, 2001] : un certain nombre de réactions ont été testées avec succès dans les microréacteurs, y compris les réactions à haute température, les réactions catalysées et les réactions photochimiques.

Exemples de production [69, Wuthe, 2004] :

- capacité de production de 80 tonnes/an pour les produits chimiques de spécialité
- production d'un pigment organique (20 tonnes/an).

Autres exemples :

- \*094I\* : remplacement de procédés discontinus par de la chimie exotique ou de la chimie classique difficile
- \*095A, I\* : développement des contrats et fabrication d'intermédiaires et de PAP.

#### Aspect économique

Le tableau 4.7 compare les coûts d'une production pilote dans une cuve à fonctionnement discontinu et dans le microréacteur. L'effet sur les coûts est très important pour faire passer un produit du laboratoire à

la production, car le changement d'échelle habituel est remplacé par une augmentation du nombre de microréacteurs.

	<b>Cuve à fonctionnement discontinu de 50 litres</b>	<b>Réseau de microréacteurs</b>
Investissement	96 632 EUR	430 782 EUR
Changement d'échelle	10 jours de main-d'œuvre	0 jour de main d'œuvre
Rendement moyen	90%	93%
Consommation de solvant spécifique	10 l/kg	8,3 l/kg
Personnel nécessaire par installation	2 hommes	1 homme
Vitesse de production	427 kg/an	536 kg/an
Coût de production spécifique	7 227 EUR/kg	2 917 EUR/kg
Avantage financier d'un réseau de microréacteurs		<b>2 308 529 EUR/an</b>
Retour sur investissement		<b>0,14 an</b>

**Tableau 4.7 : comparaison des coûts d'une production pilote dans une cuve à fonctionnement discontinu et dans le microréacteur**

#### Moteur de la mise en œuvre

Rendements supérieurs, intensification du procédé.

#### Littérature et installations de référence

\*094I\*, \*095A, I\*, [6, Ullmann, 2001, 40, Schwalbe, 2002, SW, 2002 n° 70, 69, Wuthe, 2004], [78, Boswell, 2004], [94, O'Driscoll, 2004], [70, SW, 2002] et références internes.

#### 4.1.4.7 Réactions au sein de liquides ioniques

##### Description

Il est possible d'effectuer certaines réactions dans des liquides ioniques, non miscibles avec les solvants organiques et ne faisant preuve d'aucune tension de vapeur mesurable, ce qui réduit fortement le niveau de COV. L'évacuation d'acide en deux étapes à l'aide de liquides ioniques (technique BASIL) est maintenant utilisée à l'échelle industrielle. Les avantages en sont : aucun rejet de HCl gazeux, meilleur transfert thermique, séparation liquide/liquide facile, sélectivité supérieure, utilisable dans les installations existantes, recyclage facile des liquides ioniques (98%) par simple traitement à la soude caustique.

Que sont les liquides ioniques ?

Les liquides ioniques sont des sels organiques possédant des points de fusion inférieurs à 100 °C et souvent même inférieurs à la température ambiante. Ils sont de plus en plus employés comme substituts aux solvants organiques traditionnels dans les réactions chimiques. Les plus courants d'entre eux sont des dérivés de l'imidazolium et du pyridinium, mais des composés de phosphonium ou de tétra alkyl ammonium peuvent également être employés. Des liquides ioniques sans halogène et respectueux de l'environnement ont récemment été introduits.

##### Avantages pour l'environnement

- amélioration de la vitesse de réaction, plus grandes sélectivités et meilleurs rendements, qui réduisent le volume des flux de déchets
- remplacement des COV.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

Chaque cas est particulier.



### Applicabilité

\*036L\* utilise un liquide ionique dans la fabrication des alkoxy phényl phosphines, premier usage commercial de cette matière versatile dans un procédé organique. La fabrication se déroule à l'échelle de plusieurs tonnes dans un réacteur discontinu à des températures élevées. Au cours du procédé, le liquide ionique se sépare du produit pur sous forme d'une phase de liquide clair, puis il est recyclé [65, Freemantle, 2003].

Applications possibles [66, Riedel, 2004] :

- en tant que solvant à des fins de synthèse et de catalyse, par exemple dans les réactions de cycloaddition de Diels-Alder, les réactions d'acylation et d'alkylation de Friedel-Craft, les réactions d'hydrogénation et d'oxydation et les réactions de Heck
- en tant que système à deux phases en combinaison avec un solvant organique ou de l'eau dans les technologies de l'extraction et de la séparation
- afin d'immobiliser un catalyseur, sans être contraint de créer une fonction particulière afin de recycler les catalyseurs homogènes
- en tant qu'électrolytes dans l'électrochimie.

### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

### Moteur de la mise en œuvre

*Aucune information fournie.*

### Littérature et installations de référence

[62, commentaires D1, 2004], [65, Freemantle, 2003], \*036L\*

#### 4.1.4.8 Réactions cryogéniques

##### Description

Les réacteurs cryogéniques discontinus sont le théâtre de réactions à très basses températures, entre -50 et -100 °C. La basse température est assurée par un refroidissement indirect du réacteur discontinu à l'aide d'un liquide adéquat, lui-même refroidi à l'azote liquide.

##### Avantages pour l'environnement

Dans un froid extrême, le rendement de certaines réactions isomériques ou stéréo-isomériques peut grimper considérablement de 50 à plus de 90%. Cela permet d'immenses économies en termes d'intermédiaires coûteux et réduit les flux de déchets, influençant ainsi toutes les étapes de réaction précédentes. Cela tarit également les flux de déchets ultérieurs et supprime d'autres étapes de traitement conclusif chargées de séparer les impuretés du PAP ou de l'intermédiaire.

##### Effets croisés

Augmentation des besoins énergétiques due à l'utilisation d'azote liquide.

##### Données d'exploitation

Il faut assurer des températures comprises entre -50 et -100 °C.

##### Applicabilité

Dépend de l'opération de synthèse.

##### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

### Moteur de la mise en œuvre

Sélectivité et fort rendement de la réaction.

### Littérature et installations de référence

[62, commentaires D1, 2004], \*065A, I\*, 083A, I\*, \*084A, I\*

#### 4.1.4.9 Réactions au sein de CO<sub>2</sub> supercritique

##### Description

Des réactions peuvent être menées dans du CO<sub>2</sub> en phase supercritique (point supercritique à 73,8 bars/31 °C) à l'aide d'un système de réacteur supercritique, ainsi que la figure 4.5 le représente pour l'hydrogénation. Le CO<sub>2</sub> supercritique remplace le solvant et fait preuve de propriétés similaires à celles du n-hexane. La réaction n'est plus contrôlée par le transfert de masse et l'hydrogène devient soluble à l'infini. Les conditions de réaction, comme la pression, la température, le temps de séjour et la concentration en hydrogène peuvent être réglées de manière indépendante. A l'achèvement de la réaction, on fait évaporer le CO<sub>2</sub> en réduisant la pression.

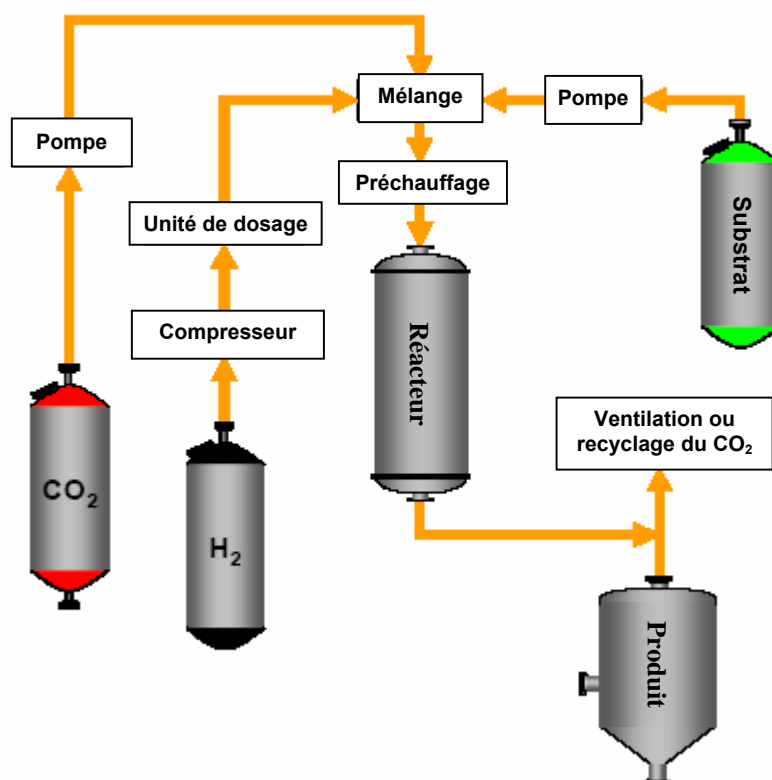


Figure 4.5 : système de réacteur supercritique

##### Avantages pour l'environnement

- peu/pas de COV
- moins de flux de déchets
- plus grande sélectivité
- rendements supérieurs.

##### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

##### Données d'exploitation

Au-dessus de 73,5 bars/31 °C.

### Applicabilité

Outre l'hydrogénation, d'autres réactions sont en cours de développement :

- l'alkylation
- les réactions/éthérifications catalysées par un acide
- l'hydroformylation.

### Aspect économique

Les réactions dans du CO<sub>2</sub> supercritique représentent des procédés onéreux, mais les coûts se justifient au regard de la sélectivité, de la baisse de la consommation énergétique, des économies relatives au traitement conclusif et à l'élimination des produits.

### Moteur de la mise en œuvre

Sélectivité grâce à un système réglable par nature.

### Littérature et installations de référence

\*021B, I\*

#### 4.1.4.10 Remplacement du butyllithium

##### Description

Le butyllithium est employé en tant que base forte : dans la synthèse organique, pour la déprotonation des hydrocarbures et dans la chimie aromatique, pour la métallation. La réaction peut générer de grandes quantités de butane très volatil (point d'ébullition : -0,5 °C) qui n'est habituellement maîtrisable que par une oxydation thermique.

Le butyllithium peut être remplacé par d'autres composés d'alkyllithium à la volatilité moindre, par exemple l'hexyllithium produisant de l'hexane à un point d'ébullition de 68,7 °C.

##### Avantages pour l'environnement

- réduction des émissions de COV
- dans certains cas particuliers, suppression des techniques perfectionnées de traitement des rejets.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

Possible production de sous-produits moins volatils, comme le dodécane (issu d'un procédé radical de dimérisation), nécessitant éventuellement un nettoyage supplémentaire et entraînant par conséquent l'utilisation de ressources supplémentaires.

##### Applicabilité

Dans un exemple, la réactivité de l'hexyllithium ressemble à celle du butyllithium. L'hexyllithium peut donc avoir principalement les mêmes applications [6, Ullmann, 2001].

##### Aspect économique

- coûts d'achat potentiellement supérieurs pour l'alkyllithium de remplacement
- disponibilité limitée de l'alkyllithium de remplacement sur le marché
- coûts réduits, car moins de techniques de réduction sont nécessaires.

**Moteur de la mise en œuvre**

Réduction des émissions de COV, aspect économique.

**Littérature et installations de référence**

\*025A,I\*

**4.1.5 Extraction à partir de produits naturels****4.1.5.1 Extraction à partir de produits naturels au moyen de CO<sub>2</sub> liquide**

Voir également la section 4.1.4.9.

**Description**

Le CO<sub>2</sub> supercritique (point supercritique à 73,8 bars/31 °C) peut remplacer le solvant dans un procédé d'extraction, car ses propriétés sont semblables à celles de l'hexane. Les extraits obtenus sont d'une qualité élevée et d'une grande pureté sans poser le problème habituel du retrait du solvant d'extraction, puisque le CO<sub>2</sub> se recycle facilement par application de pressions adéquates.

**Avantages pour l'environnement**

- pas d'émissions de COV, pas de nécessité de réduction des COV
- grande efficacité
- moins de travail pour la purification de l'extrait.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

Des pressions supérieures à 73,8 bars sont nécessaires.

**Applicabilité**

Applicable lorsque les propriétés de solvant du CO<sub>2</sub> supercritique permettent l'extraction efficace d'un extrait donné. Procédé préféré pour isoler les matières sensibles à la chaleur.

Exemple tiré de [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003] : extraction de fragrances peu volatiles à partir d'épices ou d'autres matières premières sèches.

**Aspect économique**

Procédé nécessitant beaucoup d'investissements. Aucun détail fourni, mais l'on suppose que les avantages économiques motivent la mise en œuvre.

**Moteur de la mise en œuvre**

Aucun détail fourni, mais l'on peut penser que les avantages économiques motivent la mise en œuvre.

**Littérature et installations de référence**

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

**4.1.5.2 Extraction à contre-courant****Description**

Le rendement d'extraction des matières végétales peut varier entre 10 et 0,1%, voire moins, en fonction de la technique employée, de la qualité de la matière première et des composés ciblés. La quantité de déchets est donc considérable comparée au volume de produit fini. Afin de réduire les flux de déchets, il

est important de maximiser le rendement d'extraction, notamment en utilisant l'extraction à contre-courant.

#### **Avantages pour l'environnement**

Rendements d'extraction supérieurs.

#### **Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### **Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

#### **Applicabilité**

Applicable de manière générale.

#### **Aspect économique**

Avantages financiers grâce aux meilleurs rendements, et coûts inférieurs d'élimination de la matière résiduelle.

#### **Moteur de la mise en œuvre**

Amélioration de l'efficacité.

#### **Littérature et installations de référence**

[62, commentaires D1, 2004], \*065A, I\*

#### **4.1.5.3 Réutilisation de la matière végétale résiduelle issue de l'extraction**

##### **Description**

Un solvant d'extraction « parfait » répondrait aux attentes suivantes :

- forte capacité de dissolution sélective : seul l'extrait demandé est dissout, à l'exclusion d'autres constituants de la matière première
- faible chaleur massique, faible densité relative et faible chaleur de vaporisation
- ininflammable, absence de mélange explosif avec l'air
- non toxique
- action non corrosive sur l'équipement d'extraction
- bonne capacité à pénétrer dans la matière première, facile à retirer complètement de l'extrait et du résidu d'extraction sans en modifier le goût ni l'odeur
- défini au point de vue chimique, homogène, stable ; le solvant a un point d'ébullition constant et moyennement élevé.

Aucun solvant ne remplit toutes ces conditions. Il faut chercher le solvant optimal pour chaque procédé d'extraction.

L'emploi de solvants facilement dégradables permet une élimination simple et une réutilisation potentielle du résidu d'extraction.

#### **Avantages pour l'environnement**

Réutilisation de la matière végétale résiduelle issue de l'extraction.

#### **Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

Aucune information fournie.

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

Diminution des coûts d'élimination de la matière résiduelle.

**Moteur de la mise en œuvre**

Amélioration de l'efficacité.

**Littérature et installations de référence**

[62, commentaires D1, 2004], \*065A, I\*

**4.1.6 Evaluation de la sécurité**

L'évaluation de la sécurité est présentée dans ce document parce qu'elle peut empêcher des accidents ayant un impact potentiellement important sur l'environnement. Néanmoins, ce sujet n'a pas pu être étudié ici de manière exhaustive. La sécurité des procédés est un domaine bien plus vaste que ce dont il est ici fait état. Cette section doit être envisagée comme un aperçu initial. La section 4.1.6.3 donne une liste de références fournissant des informations complémentaires.

**4.1.6.1 Evaluation de la sécurité physico-chimique des réactions chimiques****Description**

Le schéma de la figure 4.6 permet d'évaluer de manière structurée la sécurité d'une réaction dans un procédé précis au sein d'une installation particulière. Cette évaluation est réalisée pour un fonctionnement normal (voir figure 4.7) et prend en considération les effets dus à des écarts au sein du procédé chimique et du fonctionnement de l'installation (voir tableau 4.8).

Il convient d'évaluer toutes les données importantes concernant la sécurité physico-chimique des substances et des réactions par rapport à l'équipement nécessaire et aux précautions techniques et organisationnelles de sécurité. Les paramètres physico-chimiques importants à prendre en compte sont, par exemple :

- l'enthalpie des réactions ( $\Delta H_R$ ) à la fois pour la réaction concernée et pour les réactions secondaires potentielles (par exemple, la décomposition)
- l'évolution possible du gaz (M) et la vitesse d'évolution du gaz ( $dM/dt$ ) ou les paramètres dérivés correspondants provenant de la réaction ou de la décomposition possible
- la vitesse de production de chaleur ( $dQ_R/dt$ ), le cas échéant en fonction de la température
- la capacité totale d'évacuation de la chaleur du système ( $dQ_K/dt$ )
- la température limite ( $T_{exo}$ ) assurant la stabilité thermique des substances en question et les mélanges réactifs dans les conditions du procédé
- la formation de nouveaux produits ou sous-produits non souhaités ( $\Delta n_{subst.}$ ) qui entraîne une augmentation de l'enthalpie de la réaction ou la formation de gaz ou une baisse de la température limite ( $T_{exo}$ ).

Les mesures garantissant le contrôle adéquat d'un procédé incluent notamment (sans hiérarchie) :

**Mesures préventives**  
(préférées)

- mesures organisationnelles
- concepts impliquant les techniques automatiques
- mécanismes d'arrêts de réaction
- refroidissement d'urgence

**Mesures conceptuelles**

- structure résistant à la pression
- soupape de surpression ayant un volume de prise suffisant

**Avantages pour l'environnement**

Prévention des grands accidents et des grands rejets de substance.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Semblable à celle des réactions chimiques. Egalement applicable à d'autres opérations, comme le séchage ou la distillation. Parmi les exemples dans lesquels la sécurité est importante, on compte la manutention des poussières organiques ou des vapeurs de solvant.

**Aspect économique**

- coûts supplémentaires des mesures de sécurité
- coûts élevés dans le cas d'une structure résistant à la pression.

**Moteur de la mise en œuvre**

Sécurité des procédés.

**Littérature et installations de référence**

[42, TAA, 1994], [100, TAA, 2000] et littérature citée dans ces documents.

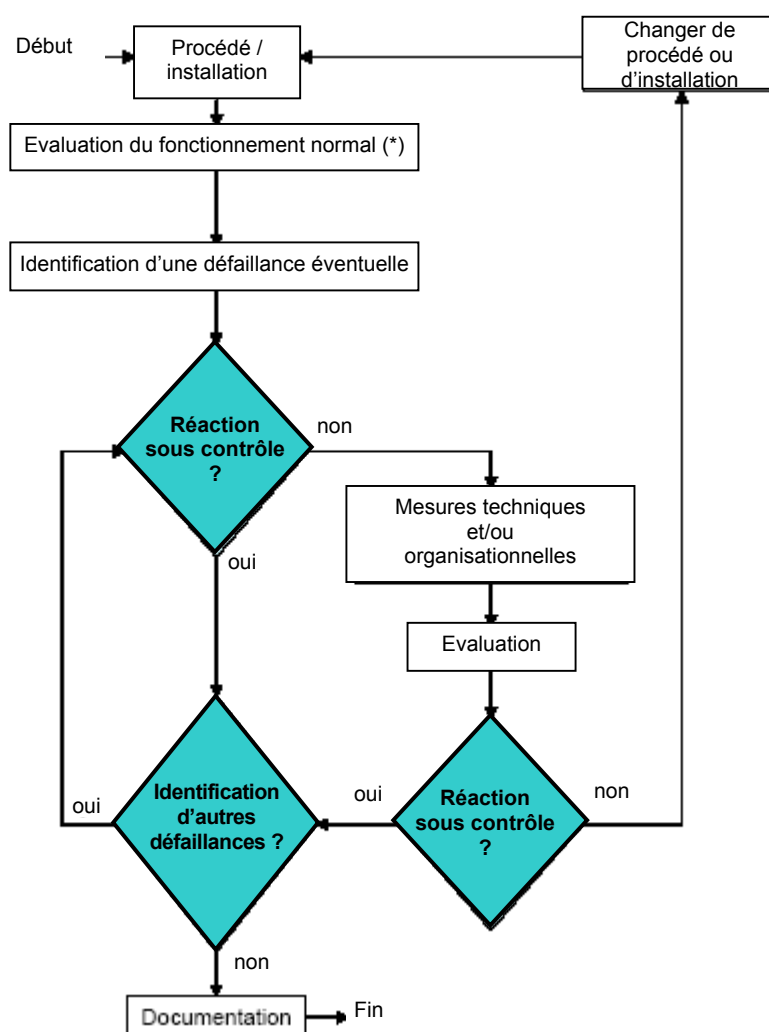


Figure 4.6 : procédure d'évaluation de la sécurité  
 Remarque : (\*) voir Figure 4.7



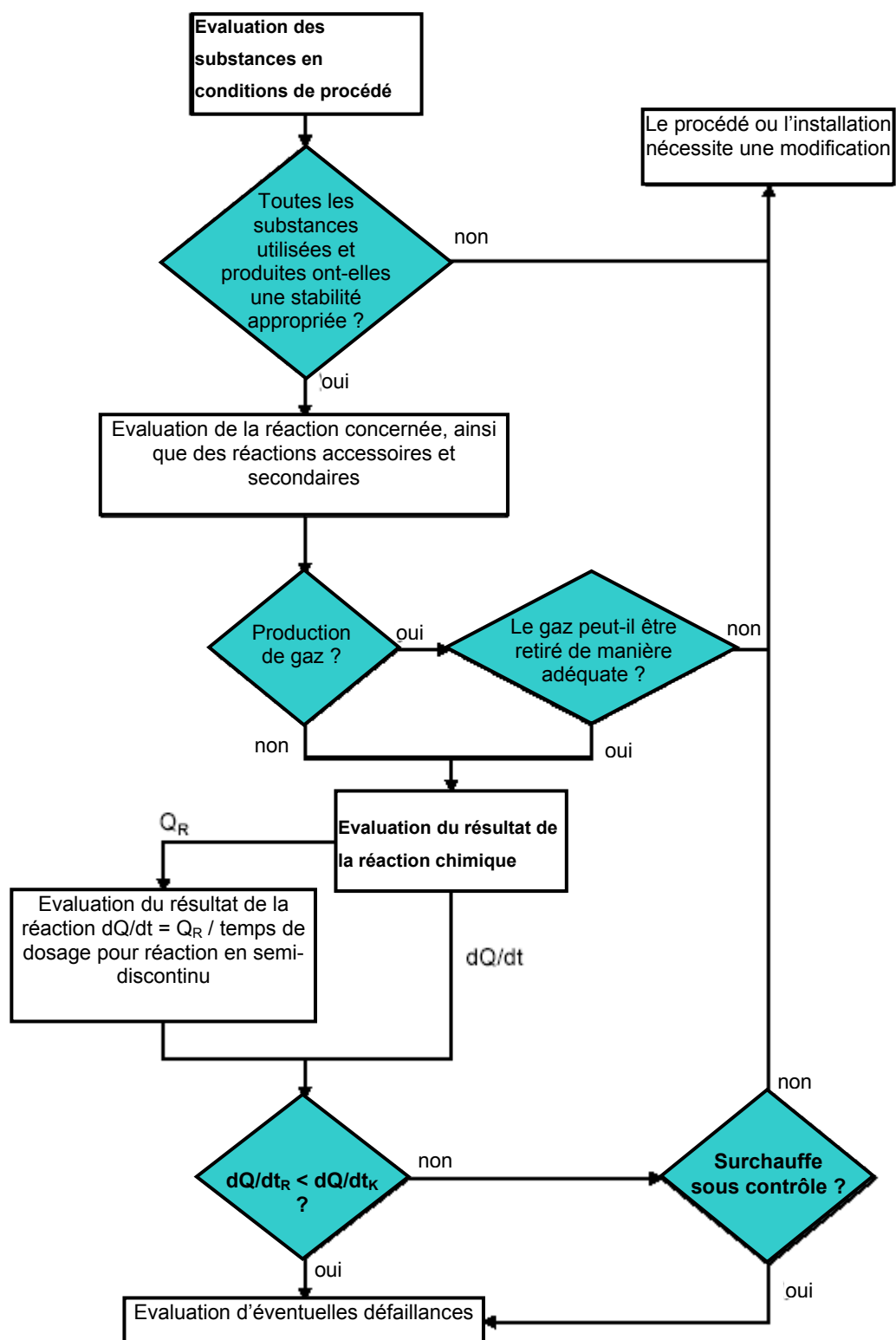


Figure 4.7 : stratégie d'évaluation itérative pour les opérations normales

Défaillance provoquée par	$\Delta H_R$	dM/dt	$(dQ_R/dt) - (dQ_K/dt)$	$T_{exo}$	$\Delta n_{subst.}$
<b>Effets dus aux écarts des procédés chimiques</b>					
Matières premières (spécification, nature, propriété), par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>contamination avec effet catalytique</li> <li>augmentation/baisse de la concentration</li> <li>résidus d'une utilisation précédente</li> <li>décomposition d'activateurs/inhibiteurs (notamment pour cause de stockage prolongé)</li> </ul>					
Présence de matières premières/auxiliaires, par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>solvant utilisé</li> <li>promoteur de solution</li> <li>activateur/inhibiteur</li> </ul>					
Dosage, par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>mauvaise substance, mauvaises quantités/proportions</li> <li>modification de la séquence de dosage</li> <li>mauvaise vitesse de dosage</li> </ul>					
Conditions de réaction, par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>modification du pH</li> <li>hausse/baisse de température</li> <li>temps de réaction/séjour, retard du début de la réaction</li> <li>augmentation des sous-produits/résidus</li> </ul>					
Mélange, par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>agitation inappropriée</li> <li>séparation des solides/catalyseurs</li> </ul>					
<b>Effets dus aux écarts de fonctionnement de l'installation</b>					
Disponibilité d'énergie auxiliaire, par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>air comprimé, azote</li> <li>courant électrique</li> <li>milieu de chauffage ou de refroidissement</li> <li>ventilation</li> </ul>					
Milieu de chauffage/refroidissement (température), par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>la température est supérieure/inférieure à celle définie pour le fonctionnement sans danger du procédé</li> </ul>					
Equipement de procédé, par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>défaillance</li> </ul>					
Flux de matière, par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>défaillance des pompes/soupapes</li> <li>fonctionnement incorrect des soupapes</li> <li>blocage des conduits/soupapes/raccords (en particulier les tuyaux d'aération)</li> <li>reflux provenant d'autres parties de l'installation</li> </ul>					
Niveaux de remplissage, par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>remplissage excessif</li> <li>fuite d'une vanne de décharge</li> <li>inondation des condensateurs (échangeurs thermiques)</li> </ul>					
Agitation, par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>défaillance</li> <li>augmentation de la viscosité</li> <li>introduction mécanique de chaleur</li> </ul>					
Intégrité des composants, par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>corrosion (en particulier avec trop-plein de matière depuis/vers les systèmes de transfert thermique)</li> <li>dégâts mécaniques</li> </ul>					

Tableau 4.8 : effets dus aux écarts des procédés chimiques ou du fonctionnement de l'installation

## 4.1.6.2 Prévention des réactions d'emballement

## Description

Une réaction d'emballement peut avoir de graves conséquences. Les installations doivent donc se concentrer sur la prévention des conditions favorables à une telle réaction, en contrôlant la conception du procédé et en utilisant l'instrumentation et les verrouillages. Les installations doivent prendre les mesures suivantes afin d'empêcher les réactions d'emballement :

- modifier les procédés afin d'améliorer la sécurité inhérente. Envisager des procédés plus sûrs par nature afin de réduire le rôle des contrôles administratifs
- minimiser les possibilités d'erreur humaine
- comprendre les événements qui peuvent entraîner une surpression et finalement une rupture de la cuve
- exploiter l'expérience accumulée. Dépasser les problèmes de contrôle qualité et les erreurs des opérateurs pour identifier les vraies raisons
- évaluer les modes opératoires normalisés (MON)
- évaluer la formation des employés et la surveillance qu'ils assurent
- évaluer les mesures visant à empêcher une réaction d'emballement (par exemple, neutralisation, étouffement)
- évaluer l'efficacité du système de secours d'urgence.

#### **Avantages pour l'environnement**

Prévention des réactions d'emballement et de leurs conséquences.

#### **Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### **Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

#### **Applicabilité**

Applicable de manière générale, en particulier dans les réactions exothermiques. Egalement pertinent pour les marchandises stockées présentant un risque d'autoréaction (par exemple, expériences de stockage chaud de l'acrylonitrile).

#### **Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

#### **Moteur de la mise en œuvre**

Prévention des accidents et de leurs émissions dans l'environnement.

#### **Littérature et installations de référence**

[72, EPA, 1999]

#### **4.1.6.3 Liens utiles et informations complémentaires**

- Barton, J., R. Rogers (Eds.) (1993). *Chemical Reaction Hazards - a Guide*, ICgemE, Rugby, GB
- Bretherick, L. (1990). *Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 4. ed., Butterworths, London
- Grever, T. (1994). *Thermal Hazards of Chemical Reactions*, Elsevier, Amsterdam
- *Process Safety Progress* (journal), accessible sur <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jhome/107615864>
- Steinbach, J. (1995). *Chemische Sicherheitstechnik*, VCH Weinheim
- Technische Regel für Anlagensicherheit - TRAS 410 Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen, Reihe 400 Sicherheitstechnische Konzepte und Vorgehensweisen, Fassung April 2000, (Bundesanzeiger Nr. 166a vom 05.09.2001); Technischer Ausschuss für Anlagensicherheit - Sicherheitstechnische Regel des TAA. Accessible sur [http://www.sfk-taa.de/Berichte\\_reports/TRAS/tras\\_neu.htm](http://www.sfk-taa.de/Berichte_reports/TRAS/tras_neu.htm).

## 4.2 Minimisation des impacts sur l'environnement

### 4.2.1 Une installation polyvalente à la pointe de la technologie

#### Description

Le nouveau site de production \*037A, I\* fabrique des produits pharmaceutiques et réalise des réactions telles que la synthèse chirale, la biocatalyse, les réactions de Grignard, les réactions de Friedel-Craft, la bromuration, la chloration, les substitutions aromatiques et les réductions d'hydruure métallique.

Les principaux aspects suivants ont été considérés :

- plusieurs techniques ont été étudiées pour réguler les émissions de COV, notamment des condenseurs supplémentaires, la condensation cryogénique, l'épuration et l'oxydation thermique. Le choix s'est porté sur l'oxydation thermique car toutes les émissions possibles du site peuvent être traitées en une seule fois. De plus, l'oxydant thermique peut fournir de l'énergie à l'installation.
- la proportion caractéristique de résidus est d'environ 15 tonnes par tonne de produit. La fabrication des produits atteint jusqu'à 100 tonnes par an et par produit. Il est souvent impossible de mettre en place des boucles de recyclage, à cause des exigences de qualité et de pureté. Seuls les solvants contaminés, par exemple par des composés halogénés ou des sels, sont envoyés dans une station d'épuration.
- une étude est en cours afin d'augmenter la sélectivité des procédés et ainsi produire moins de boues au niveau de la STEP, car les boues doivent être traitées à l'étranger.
- il existe d'autres solutions pour réduire les résidus : utiliser des enzymes dans les procédés, baisser la température des réactions, racémiser une fois que la réaction est achevée.
- un procédé présente un **danger d'emballement**. La température est mesurée dans le réacteur pendant le démarrage pour vérifier que la réaction se déroule selon les instructions. La **réaction est étouffée** si la température dépasse la valeur de consigne d'alarme.

L'installation est conçue de telle façon que les émissions diffuses sont minimisées et que le rendement de l'énergie est optimisée.

A l'étage supérieur (5<sup>e</sup> étage), les matières premières peuvent être pesées et chargées dans des pièces fermées. Les produits tombent dans les réacteurs suspendus au 3<sup>e</sup> étage, en tirant parti de la gravité et non de pompes et/ou de vide. **Cela empêche dans une large mesure les émissions incontrôlées, étant donné que les pompes constituent une source importante d'émissions incontrôlées**, et économise de l'énergie. Au 4<sup>e</sup> étage (entre le pesage et les réacteurs) sont suspendus des **(doubles) condenseurs** utilisant de l'huile thermique en tant que milieu de refroidissement. Les solvants sont soit renvoyés aux réacteurs soit conduits vers une cuve de réception. **Tous les systèmes sont fermés** afin d'éviter les émissions incontrôlées. Aux étages inférieurs, les produits tombent des réacteurs dans des cuves qui combinent les fonctions de réception et de séchage. Là encore, la gravité remplace les pompes/le vide. A chaque étage, les conduits se réunissent en un collecteur. Les appareils peuvent être reliés entre eux selon différentes configurations à l'aide de canalisations souples, en fonction des étapes nécessaires au procédé, ce qui réduit d'autant l'utilisation de matériaux de construction. Les garnitures sont remplacées à la fin de chaque campagne de production (c'est-à-dire avant de passer à la synthèse d'un produit différent) pour s'assurer que le système reste sûr et qu'aucune émission incontrôlée ne se produit. Lorsque la configuration de l'équipement est adaptée au nouveau procédé, les garnitures sont changées et l'équipement est réglé sous pression afin de détecter les éventuelles fuites. Au cours de la production, **une légère surpression d'azote dans le réacteur diminue légèrement l'évaporation des COV** (couverture). Le bâtiment est fermé et ventilé de manière mécanique. La pression à l'intérieur du bâtiment est supérieure de 10% à la pression extérieure. Le bâtiment se divise en compartiments pare-feu individuellement ventilés. Tous les gaz émis par ces compartiments sont recyclés ou, après récupération de la chaleur perdue, rejetés dans l'air. Tous les condenseurs et purges des effluents sont reliés à l'oxydant thermique, ce qui garantit le traitement de toutes les émissions ponctuelles. Les purges d'eaux résiduelles sont également reliées à l'oxydant thermique.

#### Avantages pour l'environnement

- grande efficacité rendement énergétique élevé
- minimisation consécutive des émissions diffuses/fugitives

- récupération et réduction importantes des émissions de COV.

### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

### Applicabilité

Applicable de manière générale aux nouvelles installations (y compris les bâtiments). Des restrictions techniques peuvent entraîner des solutions individuelles. La gravité, par exemple, n'est pas utilisable avec les liquides très visqueux [99, commentaires D2, 2005].

En remplacement de l'écoulement gravitaire, des pompes à rotor noyé peuvent servir à empêcher les émissions fugitives [99, commentaires D2, 2005].

### Aspect économique

L'augmentation de l'efficacité rendement laisse supposer des avantages financiers.

### Moteur de la mise en œuvre

Efficacité Rentabilité et avantages financiers et environnementaux.

### Littérature et installations de référence

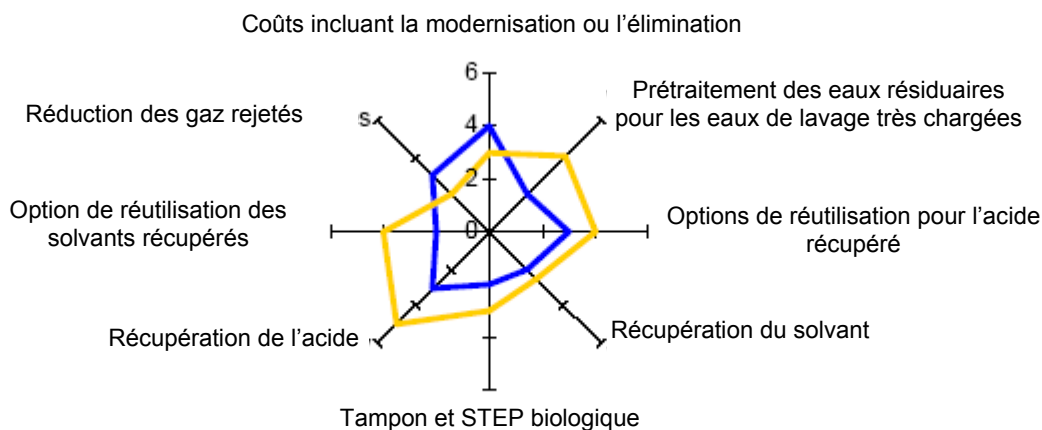
\*037A, I\*

## 4.2.2 Evaluation du site avant le lancement d'un procédé

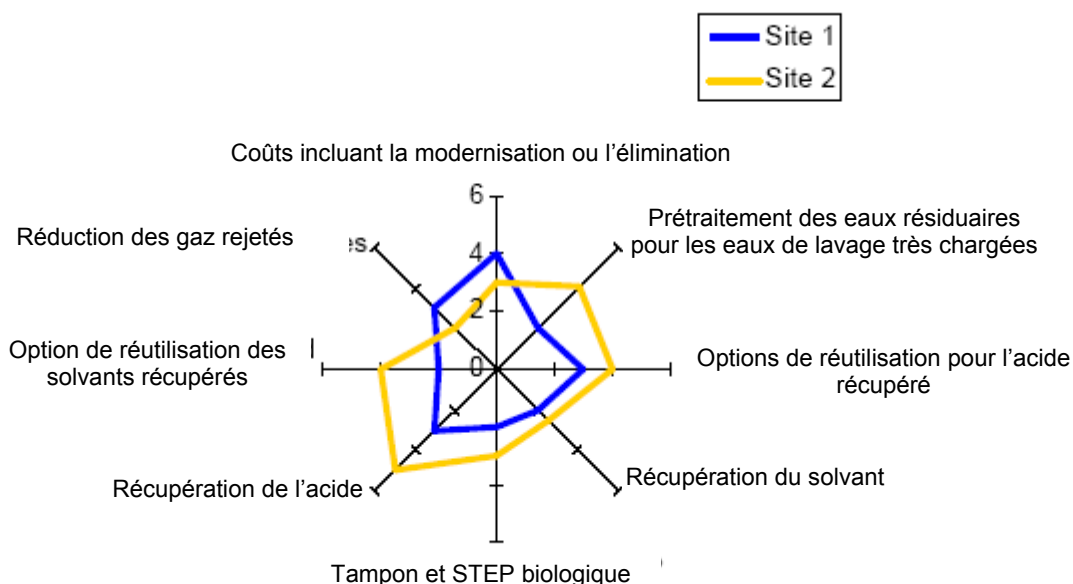
### Description

L'évaluation du site avant le lancement d'un procédé fait partie du processus de décision. Au plus tard après la sélection finale des procédés et opérations nécessaires à la fabrication d'un nouveau produit (choix définitif du procédé), il faut décider de l'endroit où lancer ce produit. Un nouveau produit peut être lancé sur des sites existants (le sien ou celui d'un autre) ou sur un nouveau site qui doit être construit. De nombreux facteurs influencent cette décision, par exemple les coûts d'investissement/exploitation, la disponibilité de ressources telles que le personnel scientifique/technique, ou la logistique de l'intermédiaire et du produit.

Du point de vue environnemental, les principales questions qui se posent après le choix définitif du procédé sont notamment la gestion des flux de déchets (examen des options de récupération, réutilisation, réduction et élimination) et le transport des intermédiaires et produits/déchets. La figure 4.8 représente l'évaluation de deux sites au sujet du transport. La figure 4.9 représente l'évaluation de deux sites concernant la gestion des flux de déchets émanant des procédés/opérations à lancer.



**Figure 4.8 : évaluation de deux sites au sujet du transport**  
Chaque critère reçoit une note entre 0 = positif et 5 = négatif.



**Figure 4.9 : évaluation de deux sites concernant les flux de déchets d'une nouvelle production**  
Chaque critère reçoit une note entre 0 = positif et 5 = négatif.

#### Avantages pour l'environnement

- une évaluation précoce permet d'établir une base pour repérer un site intéressant du point de vue environnemental
- identification du site présentant le meilleur potentiel de recyclage/réutilisation de la matière récupérée.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

Pas de problème.

**Moteur de la mise en œuvre**

Le besoin d'établir une base encadrant les décisions.

**Littérature et installations de référence**

[62, commentaires D1, 2004], \*066I\*

**4.2.3 Précautions prises dans la production d'herbicides****Description**

Sur le site \*085B\*, la production d'herbicides nécessite la manutention de matières premières et de produits toxiques. Les précautions prises sont décrites dans le tableau 4.9.

<b>Fourniture des matières premières</b>	Les matières premières sont livrées en récipients fermés, ce qui permet un déchargement sans danger avec peu d'émissions.
<b>Déchargement</b>	Déchargement dans une zone sécurisée bétonnée, équipée d'un réservoir souterrain pour recueillir le liquide toxique en cas de déversement ou d'accident. Le déchargement est réalisé avec un système de compensation des gaz afin de minimiser les émissions diffuses.
<b>Manutention de matières premières, d'intermédiaires et de produits</b>	Toutes les opérations de manutention sont réalisées dans des systèmes fermés sans opération manuelle.
<b>Automatisation</b>	L'installation entière fonctionne grâce à un système de contrôle de procédé qui permet une exploitation unie et stable de l'installation, ainsi qu'une qualité constante du produit.
<b>Étanchéité de l'installation</b>	L'installation est complètement étanche et maintenue dans une légère surpression de 25 mbars (couverture de N <sub>2</sub> ) afin d'identifier immédiatement les moindres fuites. La surpression est maintenue par des soupapes spéciales et des systèmes de commande qui évitent les effets d'aspiration et injectent du N <sub>2</sub> en fonction des besoins.
<b>Mise en forme du produit final</b>	Les produits solides sont agglomérés en granulés (pas en flocons !) afin de réduire la production de poussière.
<b>Eau de pluie et eau de rinçage/nettoyage</b>	L'eau des opérations de nettoyage est traitée dans un adsorbant spécial à lit mobile de charbon actif avant le traitement biologique.  Toutes les eaux de pluie sont recueillies par un drainage annulaire (tout autour de l'unité de production) dans quatre réservoirs de collecte. Des analyses sont pratiquées pour rechercher la teneur en herbicide et en AOX. S'il y a moins de 1 mg/l d'AOX et moins de 5 µg/l d'herbicide, les eaux sont évacuées. Dans le cas contraire, elles sont traitées par adsorption sur du charbon actif.

**Tableau 4.9 : précautions prises sur le site de production d'herbicides indiqué**

**Avantages pour l'environnement**

Minimisation des problèmes environnementaux.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

Aucune information fournie.

### Applicabilité

Applicable de manière générale.

### Aspect économique

Coûts d'équipement et d'entretien supérieurs. Meilleure efficacité rendement grâce à l'automatisation.

### Moteur de la mise en œuvre

Minimisation des problèmes environnementaux, efficacité rendement obtenu grâce à l'automatisation.

### Littérature et installations de référence

[68, Anonyme, 2004], \*085B\*

## 4.2.4 Amélioration de la production d'acide naphthalène sulfonique

### Description

Les acides naphthalène sulfoniques sont largement employés comme intermédiaires dans la fabrication des colorants/pigments. Les groupements sulfoniques confèrent à la molécule l'hydrosolubilité nécessaire à l'utilisation en solution aqueuse. Diverses applications sont possibles grâce à une vaste palette de schémas de substitution, obtenus le plus souvent de manière synthétique par sulfonation, nitration, réduction et fusion alcaline. Le problème environnemental rencontré est la création d'une quantité considérable de flux de déchets, notamment d'une grande quantité de sous-produits. Le tableau 4.10 illustre cela dans la production d'acide J (acide 1-hydroxy-6-aminonaphthalène-3-sulfonique) utilisant le procédé classique.

Matières premières (tonnes)	Flux de déchets et produit (tonnes)		
13,3	7	Sels inorganiques	68 m <sup>3</sup> de flux d'eaux résiduaires
	1	Sous-produits organiques, non dégradables	
	4	Résidus solides	
	0,3	SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub>	Gaz résiduaires
	1	Produit	

**Tableau 4.10 : bilan massique de la fabrication d'acide J (procédé classique)**

Pour cette raison, le procédé de production classique et le traitement des flux de déchets restants ont été révisés. Le tableau 4.11 donne l'exemple de la révision de la production de l'acide H. Le procédé amélioré a été mis en œuvre sur le site \*067D, I\*.



Tâche	Amélioration	Avantage environnemental
Améliorer le rendement	Système moderne de contrôle de procédé, moins de variation des paramètres des procédés	Baisse de 20% des matières premières consommées (naphtalène, $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{HNO}_3$ )
	Remplacement de plusieurs étapes intermédiaires par un procédé continu	
Eviter ou réutiliser les boues de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ provenant de la réduction	Réutilisation dans la production de pigment d'oxyde de fer	Non réalisé
	Réduction catalytique avec $\text{H}_2$	Elimination totale des boues de $\text{Fe}_3\text{O}_4$
Minimiser le volume des flux d'eaux résiduares	Suppression des étapes intermédiaires d'isolement	Baisse de 70% des flux d'eaux résiduares
	Remplacement de plusieurs étapes intermédiaires par un procédé continu	
	Introduction d'une étape intermédiaire d'évaporation	
Diminuer la charge organique des flux d'eaux résiduares	Application d'une oxydation humide à haute pression	Elimination de 98% de la DCO
Diminuer la teneur en sel des flux d'eaux résiduares	Suppression d'un procédé de précipitation par ajout de sel grâce à la minimisation du volume d'eau	Suppression totale de la consommation de $\text{NaCl}$
	Suppression des étapes intermédiaires d'isolement	
Réduire sans danger les émissions de COV, $\text{NO}_x$ (et $\text{H}_2$ )	Application d'une oxydation thermique	Baisse des niveaux d'émission

**Tableau 4.11 : révision du procédé d'acide H**

En raison de l'omission de plusieurs étapes d'isolation dans le procédé révisé, la liqueur-mère obtenue de la séparation d'acide H présente les propriétés suivantes :

- DCO : 45  $\text{kg/m}^3$
- DCO : 1,17 tonnes/tonne d'acide H
- volume : 26  $\text{m}^3$ /tonne d'acide H
- capacité d'élimination biologique : pas d'élimination biologique.

L'oxydation humide est effectuée à 120 - 150 bars et 240 - 300 °C.

#### Avantages pour l'environnement

Voir tableau 4.11.

#### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

#### Données d'exploitation

Voir description.

- une nouvelle installation a été construite
- effets des techniques de récupération/réduction ajoutées.

#### Applicabilité

L'exemple de \*067D, I\* représente en fait la construction d'une nouvelle installation. Le procédé de départ avait 100 ans et il était exploité dans une vieille usine dotée d'une mauvaise infrastructure.

### Aspect économique

Aucune information détaillée n'a été fournie, mais étant donné la construction d'une nouvelle installation incluant l'infrastructure, le système d'oxydation thermique et une installation d'oxydation humide, on peut supposer un investissement important.

### Moteur de la mise en œuvre

Parmi d'autres facteurs : âge et mauvaise infrastructure de la vieille usine, ainsi que ses niveaux d'émission.

### Littérature et installations de référence

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 16, Winnacker et Kuechler, 1982, 68, Anonyme, 2004, 76, Rath, 1995], [86, Oza, 1998], \*067D, I\*, \*091D, I\*

## 4.2.5 Production de vide sans eau

### Description

La production de vide sans eau fait appel à des systèmes de pompage mécanique en circuit fermé ou à des pompes sèches.

Il est par exemple possible d'utiliser des **pompes à vide rotatives à éléments coulissants** (avec ou sans huile lubrifiante) pour ne pas contaminer l'eau avec les substances pompées (figure 4.10). Les vapeurs sont ainsi aspirées à une pression réduite à travers un précondenseur jusqu'à une pompe à vide Roots et sont envoyées, par deux pompes rotatives à palettes coulissantes disposées en parallèle, vers d'autres condenseurs jusqu'au système de traitement du gaz résiduaire (système d'oxydation thermique). Les pompes doivent être refroidies à l'eau.

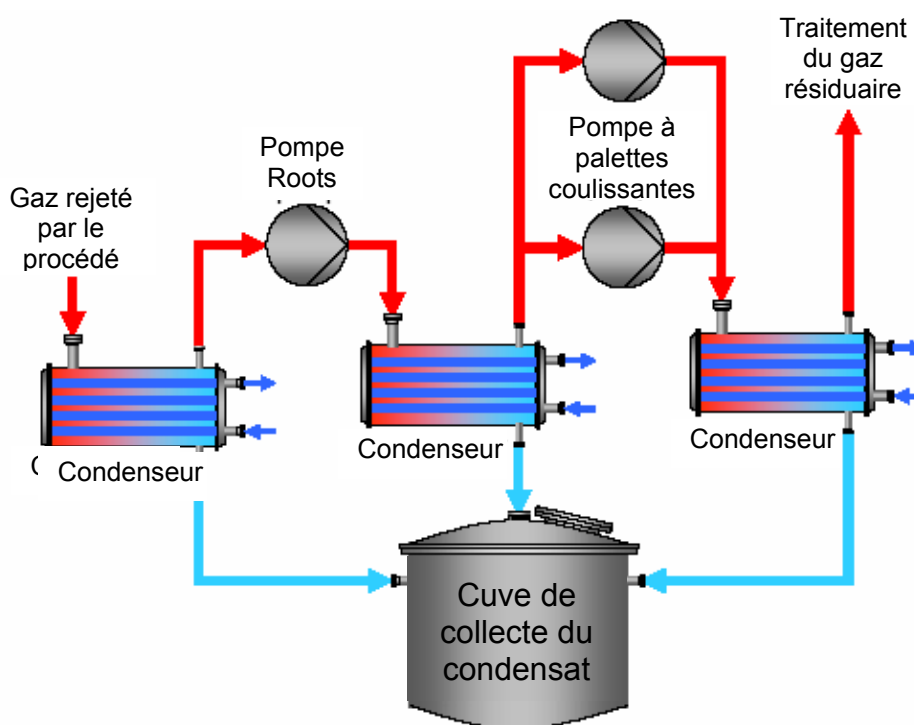


Figure 4.10 : exemple de génération du vide sans contamination de l'eau

### Avantages pour l'environnement

Pas de contamination de l'eau lors de la génération du vide.

### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

### **Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

### **Applicabilité**

Largement applicable.

En condition préalable, il faut pouvoir empêcher la condensation des gaz dans la pompe, par exemple à l'aide d'une température élevée de sortie du gaz. Plus précisément, les pompes sèches ne peuvent pas être employées lorsque le flux gazeux contient en quantités relativement importantes des substances condensables (par exemple de la vapeur d'eau) ou des substances formant de la poussière ou des couches, ou bien encore des substances polymérisables [62, commentaires D1, 2004].

L'utilisation de pompes sèches est restreinte si le flux gazeux contient des substances corrosives [99, commentaires D2, 2005].

Lorsque de l'huile lubrifiante est utilisée, les vapeurs aspirées peuvent réduire le pouvoir lubrifiant de l'huile des pompes à vide à palettes rotatives [62, D1 commentaires, 2004].

Les pompes sèches se limitent habituellement aux classes de température Ex T3 et ne peuvent être utilisées lorsqu'une application exige des conditions Ex T4 (\*010A, B, D, I, X\*).

Par comparaison, les pompes à vide à jet d'eau et à jet de vapeur, en raison de leur fonctionnement extrêmement viable, d'un entretien moins lourd et de coûts réduits, peuvent être universellement employées [62, commentaires D1, 2004].

La réutilisation des solvants dans la fabrication des PAP peut être limitée en raison d'inquiétudes portant sur les impuretés ou la contamination croisée [62, commentaires D1, 2004]. Dans la fabrication des explosifs, la récupération des solvants organiques peut être restreinte par des risques de sécurité [99, commentaires D2, 2005].

### **Aspect économique**

Le coût d'investissement d'une pompe à vide sèche est bien plus élevé que celui d'une pompe à vide à anneau liquide, mais à long terme, le coût total s'équilibre en raison des frais de traitement de l'eau d'anneau liquide.

\*113I, X\* constitue un exemple d'installation dans laquelle trois pompes à anneau liquide ont été remplacées par deux nouvelles pompes à vide sèches. Le tableau 4.12 compare les frais d'exploitation de l'ancienne et de la nouvelle installation. La nouvelle technique de génération du vide comprenant l'équipement de sécurité et l'installation représentaient un investissement net de 89 500 EUR (17 500 DEM) en 1999. La période de recouvrement de l'investissement est donc d'une année.

		Quantité/an	Coûts en EUR/an
Ancienne installation avec pompes à anneau liquide			
Besoin énergétique	27 kW × 8 000 h	216 000 kWh	13 250
Consommation d'eau (1,12 EUR/m <sup>3</sup> )	2,8 m <sup>3</sup> /h × 8 000 h	22 400 m <sup>3</sup>	25 100
Eaux résiduaires créées (3,07 EUR/m <sup>3</sup> )	2,8 m <sup>3</sup> /h × 8 000 h (DCO : 1 200 mg/l)	22 400 m <sup>3</sup>	68 770
<b>Total</b>			<b>107 120</b>
Nouvelle installation avec pompes à vide sèches (sans effluents)			
Besoin énergétique	35 kW × 8 000 h	280 000 kWh	17 180
<b>Total</b>			<b>17 180</b>
<b>Frais d'exploitation économisés</b>			<b>89 940</b>

**Tableau 4.12: comparaison des frais d'exploitation de deux techniques de génération du vide**  
La monnaie a été convertie de DEM en EUR sur la base du taux de change 1 EUR = 1,95583 DEM.

#### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des charges d'eaux résiduaires, aspect économique.

#### Littérature et installations de référence

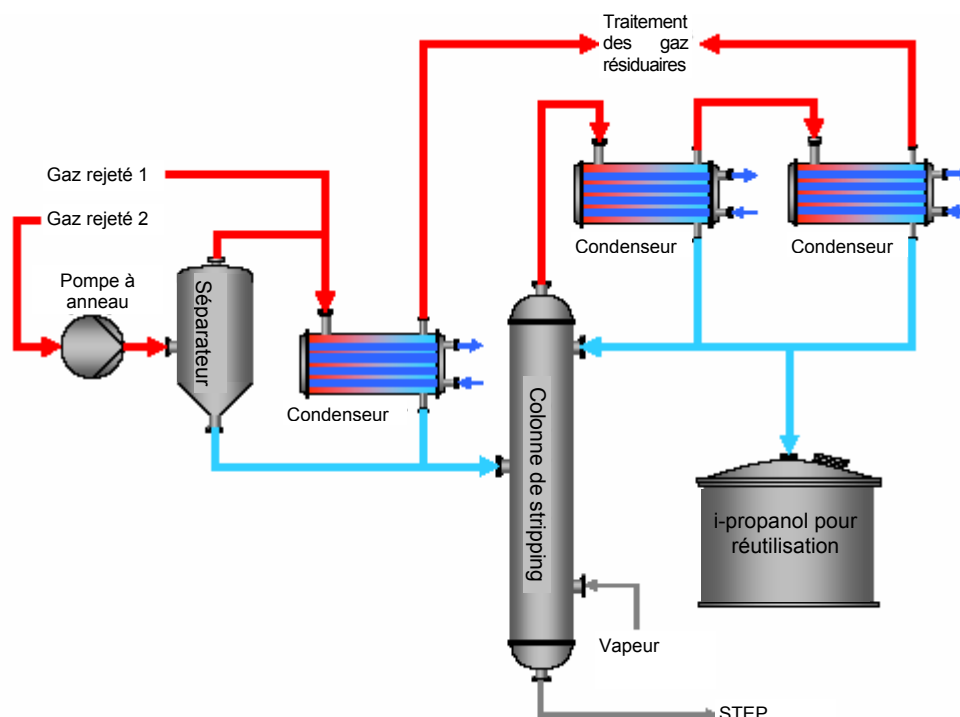
[9, Christ, 1999], [106, Koppke, 2000], \*010A, B, D, I, X\*

#### 4.2.6 Pompes à vide à anneau liquide constitué de solvant

##### Description

Si un seul solvant (qui n'est soit pas hautement volatil) est pompé, on peut employer une pompe à anneau liquide utilisant le même solvant comme milieu, peut être employée en association avec un système de récupération de solvant, ainsi que le représente la figure 4.11. En plus d'éviter une éventuelle contamination de l'eau, l'emploi de solvant comme milieu a d'autres avantages :

- le vide est maintenu par refroidissement ; dans le cas de l'eau, les valeurs doivent être supérieures à 0 °C, mais le système est plus souple si l'on choisit un solvant ayant un point de fusion inférieur
- les solvants ayant une tension de vapeur inférieure à celle de l'eau procurent un meilleur vide.



**Figure 4.11 : configuration d'une pompe à anneau liquide en i-propanol**

**Avantages pour l'environnement**

Pas de contamination de l'eau lors de la génération du vide.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

Exemple issu de \*010A, B, D, I, X\* :

- emploi du toluène en tant que liquide d'anneau
- les rejets gazeux des condenseurs sont traités par oxydation thermique.

Utilisation d'énergie pour le refroidissement et la production de vapeur. Comparé à une pompe à vide sèche à part entière, un traitement supplémentaire des gaz rejetés peut être nécessaire.

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

La réutilisation des solvants récupérés peut être limitée dans la fabrication des PAP [62, commentaires D1, 2004] et des explosifs [99, commentaires D2, 2005].

Dans l'exemple donné, l'eau provenant de la colonne de stripping est envoyée à la STEP. Dans d'autres cas, les caractéristiques de cette eau peuvent entraîner d'autres choix.

Dans les faits, le procédé de stripping n'est économiquement viable que pour des volumes supérieurs à une tonne de solvant par jour [62, commentaires D1, 2004].

**Aspect économique**

Il n'a pas été possible de comparer la pompe à anneau liquide classique avec la pompe à anneau de solvant car aucune donnée n'a été fournie, mais l'on pense que les avantages économiques motivent l'adoption de ce matériel.

Si les solvants ne peuvent pas être réutilisés, l'avantage économique est limité [62, commentaires D1, 2004].

**Moteur de la mise en œuvre**

Réduction des charges d'eaux résiduelles, aspect économique.

**Littérature et installations de référence**

[9, Christ, 1999], \*010A, B, D, I, X\*

**4.2.7 Pompes à vide à anneau liquide en circuit fermé****Description**

Les pompes à vide à anneau liquide peuvent être conçues pour une recirculation totale du liquide d'étanchéité. Le système inclut normalement un condenseur d'aspiration de pompe équipé d'un réservoir de récupération de condensat et d'un post-condenseur pour la condensation du gaz résiduel. Les matériaux de construction sont normalement de l'acier inoxydable CrNiMo et tous les joints relatifs au côté du procédé sont en PTFE.

**Avantages pour l'environnement**

- une quantité très réduite de liquide d'étanchéité (par exemple de l'eau) est contaminée
- système complètement fermé, aucun contact entre les liquides de refroidissement et d'étanchéité

- les gaz/vapeurs employés (par exemple les solvants) sont récupérés.

### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

### Données d'exploitation

Il faut envisager de remplacer le liquide d'étanchéité recirculé au bout d'un certain temps.

### Applicabilité

Largement applicable.

Dans la fabrication des PAP, la réutilisation des solvants récupérés peut être limitée [62, commentaires D1, 2004]. N'est pas applicable dans la fabrication des explosifs, pour des raisons de sécurité [99, commentaires D2, 2005].

### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des charges d'eaux résiduelles, aspect économique.

### Littérature et installations de référence

\*042A, I\*, \*010A, B, D, I, X\*

## 4.2.8 Systèmes de raclage des canalisations

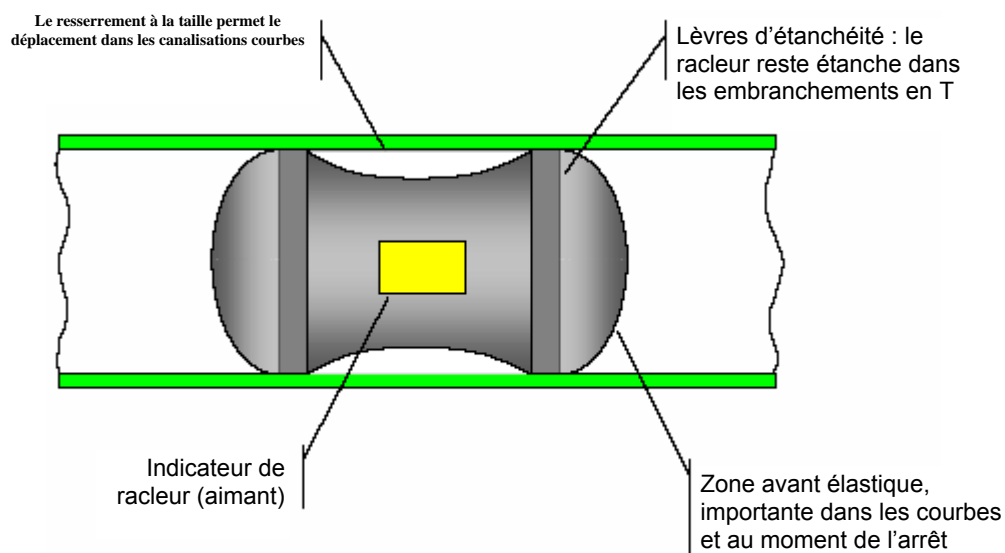
### Description

La technologie du raclage des canalisations est une sous-partie du transport et du nettoyage des matériaux. Un bouchon ajusté (racleur) pousse le contenu d'une canalisation dans le but de l'expulser presque entièrement. Le racleur est le plus souvent entraîné par un gaz de propulsion (par exemple de l'air comprimé). Les principaux composants d'une unité de raclage industrielle sont :

- le racleur
- la canalisation et ses vannes pouvant être raclées
- le poste de chargement et de déchargement du racleur
- l'alimentation en gaz propulseur
- le système de commande.

La figure 4.12 indique les caractéristiques habituelles d'un racleur utilisé à des fins industrielles. Le raclage peut avoir lieu en divers endroits, notamment :

- entre les cuves d'une installation de production
- entre l'installation de procédé et le parc de stockage
- entre le parc de stockage et les installations de remplissage.



**Figure 4.12 : caractéristiques habituelles d'un racleur dans une canalisation d'application industrielle**

#### Avantages pour l'environnement

- pas de procédures de rinçage ou réduction sensible de la quantité d'agents nettoyants nécessaires
- diminution des charges présentes dans les eaux de rinçage
- réduction des pertes du produit de valeur.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

Dépend de la tâche particulière.

#### Applicabilité

Les applications sont très variées. Particulièrement intéressant pour les longues canalisations, les installations produisant plusieurs produits et dans les opérations en discontinu.

Egalement applicable dans les zones stériles en conditions de BPF [41, Hiltcher, 2003]. On suppose néanmoins une applicabilité limitée en conditions de BPFA [99, commentaires D2, 2005].

La modernisation peut créer des obstacles plus insurmontables en raison des exigences relatives aux canalisations pouvant être raclées [62, commentaires D1, 2004].

Le tableau 4.13 présente quelques applications des systèmes de raclage.

015D, I, O, B	Colorants
042A, I	Vidage des canalisations après les cuves, intermédiaires visqueux et instables, non BPFA
070X	Agents tensioactifs de spécialité
036L	Colorants, glycols, autres
071I, X	Agents tensioactifs, produits et intermédiaires en solutions
072X, I	Additifs
073F	Arômes, parfums
074F	Arômes, parfums
075X, I	Solvants
076X	Agents tensioactifs de spécialité
077X	Agents tensioactifs de spécialité, 80 matières premières et produits
078X, I	Amines

**Tableau 4.13 : exemple d'application des systèmes de raclage**

### Aspect économique

Le tableau 4.14 présente un exemple de comparaison des coûts d'un système classique et d'un système de raclage des canalisations. Les données fournies indiquent un retour sur investissement de 3,7 années.

Canalisation de 100 m				
Classique	EUR		Système de raclage des canalisations	EUR
Coût d'investissement (durée de vie de 10 ans)				
Matériau de canalisation Construction Vannes, brides			Matériau de canalisation Construction Vannes, brides, cuve de décompression	
Total	65 000		Total	105 000
Coûts d'exploitation annuels				
Agent nettoyant Un rinçage Perte de produit Elimination du produit perdu et de l'agent nettoyant			3 racleurs, 250 EUR chacun entretien (pas de rinçage)	
Total	14 000			3 250

**Tableau 4.14 : comparaison des coûts d'un système classique et d'un système de raclage des canalisations**

### Moteur de la mise en œuvre

- possibilité d'automatisation, gain de temps par rapport au vidage manuel
- coûts inférieurs.

### Littérature et installations de référence

[41, Hiltcher, 2003], pour les installations de référence, voir **Applicabilité**.

#### 4.2.9 Refroidissement indirect

##### Description

Le refroidissement peut être assuré directement ou indirectement. Au lieu de refroidir les phases vapeur par injection d'eau (vaporisation interne), on peut avoir recours à des échangeurs thermiques de surface, dans lesquels le milieu de refroidissement (eau, saumure, huile, etc.) est pompé dans un cercle distinct.

##### Avantages pour l'environnement

- réduction du volume des eaux résiduelles
- pas de flux d'eaux résiduelles supplémentaires.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

Dépend du cas précis.

##### Applicabilité

Largement applicable.

Le refroidissement indirect n'est pas utilisable avec les procédés qui nécessitent l'ajout d'eau ou de glace pour permettre une régulation sûre de la température ou pour créer des hausses brutales de température ou



des chocs thermiques, par exemple dans le procédé normal de diazotisation des amines (\*004D, O\*), qui demande un ajout de glace. Un refroidissement direct peut aussi s'imposer pour maîtriser des situations d'emballlement [62, commentaires D1, 2004].

Le refroidissement indirect n'est pas non plus indiqué lorsque l'on craint un blocage des échangeurs thermiques [62, commentaires D1, 2004].

### Aspect économique

Aucune information fournie.

### Moteur de la mise en œuvre

Absence de flux d'eaux résiduelles supplémentaires, législation.

### Littérature et installations de référence

[49, Anhang 22, 2002], \*001A, I\*, \*014V, I\*, \*015D, I, O, B\*

## 4.2.10 Méthode du pincement

### Description

Tous les procédés se composent de flux chauds et froids. Un flux chaud se définit par son besoin de refroidissement et un flux froid par son besoin de chauffage. Dans tous les procédés, on peut dessiner une courbe température/enthalpie représentant soit tous les flux chauds, soit tous les flux froids du procédé. Cette courbe unique est respectivement appelée courbe composite chaude ou courbe composite froide. La figure 4.13 représente la construction d'une courbe composite. Deux flux chauds sont représentés sur un graphique liant température et enthalpie.

Flux 1 est refroidi de 200 à 100 °C. Il a une capacité thermique massique (CP) (c'est-à-dire débit massique  $\times$  chaleur massique) égale à 1, il perd donc 100 kW de chaleur. Le flux 2 est refroidi de 150 à 50 °C. Il a une CP égale à 2, il perd donc 200 kW de chaleur.

La courbe composite chaude provient de l'addition des enthalpies qui dépassent les plages de température.

Entre 200 et 150 °C, un seul flux existe et il a une CP égale à 1. La perte de chaleur dans cette plage de température est donc de 50 kW. Entre 150 et 100 °C, deux flux chauds existent, avec une CP totale de 3. La perte de température totale entre 150 et 100 °C est de 150 kW. Etant donné que la CP totale entre 150 et 100 °C est supérieure à la CP entre 200 et 150 °C, cette portion de la courbe composite chaude s'aplatit dans la seconde plage de température entre 150 et 100 °C.

Entre 100 et 50 °C, un seul flux existe et il a une CP égale à 2. Par conséquent, la perte de température totale équivaut à 100 kW.

La figure 4.14 représente la courbe composite chaude.

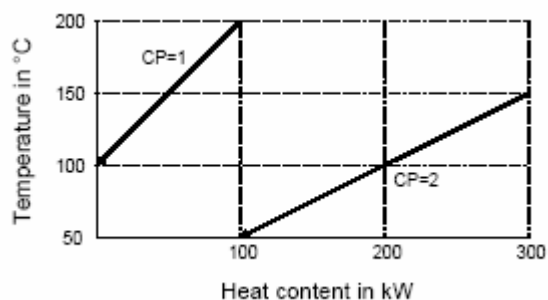


Figure 4.13 : deux flux chauds

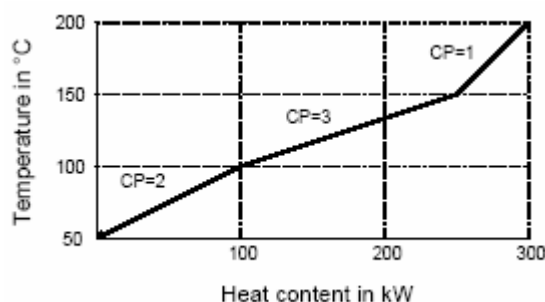


Figure 4.14 : courbe composite chaude

La courbe composite froide est construite de la même manière. Dans les applications pratiques, le nombre de flux de chaleur n'est généralement pas supérieur à 10, mais les courbes sont construites de la même manière.

La figure 4.15 représente les courbes composites chaude et froide sur le même graphique. Le point de pincement est le point où les deux courbes se rapprochent le plus. Le point de pincement est le point où les deux courbes se rapprochent le plus.

La courbe composite froide est construite de la même manière. Dans les applications pratiques, le nombre de flux de chaleur n'est généralement pas supérieur à 10, mais les courbes sont construites de la même manière.

Le point au niveau duquel les courbes se rapprochent le plus s'appelle le pincement. A cet endroit-là, les courbes sont écartées par la température minimale d'approche  $\Delta T_{\min}$ . Pour cette valeur de  $\Delta T_{\min}$ , la zone de chevauchement présente la plus grande quantité possible d'échange thermique de procédé à procédé. Par ailleurs,  $Q_{H,\min}$  et  $Q_{C,\min}$  constituent les exigences minimales de source externe.

Une fois que le pincement et les objectifs de source externe ont été identifiés, les trois « règles d'or » de la méthode du pincement peuvent s'appliquer. On peut considérer que le procédé comprend deux systèmes distincts (voir figure 4.16), un système au-dessus du pincement et un système au-dessous du pincement. Le système du dessus n'a besoin que de chaleur résiduelle, il est donc une source froide, tandis le système du dessous doit rejeter de la chaleur, ce qui en fait une source chaude.

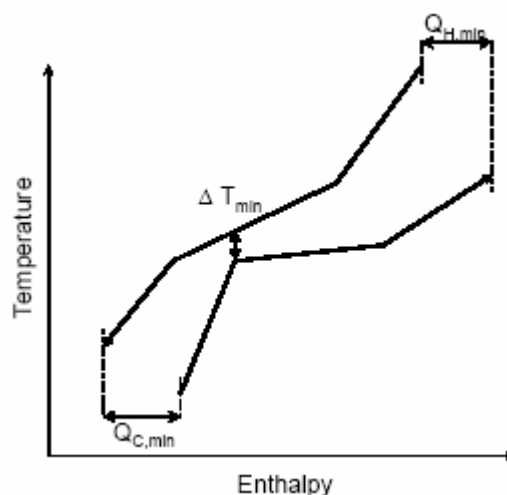


Figure 4.15 : courbes composites indiquant les objectifs de pincement et de consommation énergétique

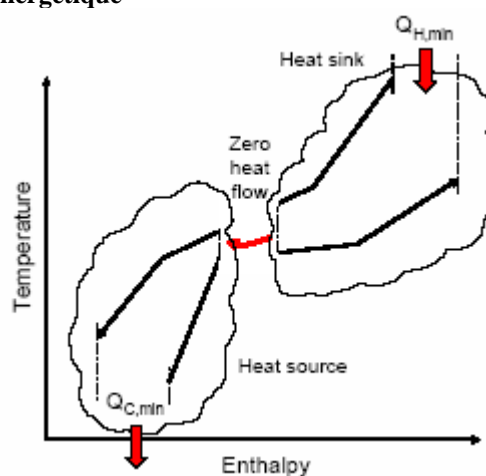


Figure 4.16 : représentation schématisée des systèmes au-dessus et au-dessous du pincement

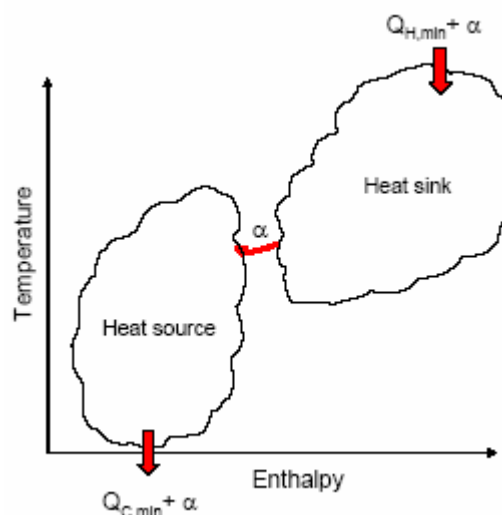


Figure 4.17 : transfert de chaleur d'un bord à l'autre du pincement, de la source froide vers la source chaude

Les trois règles sont les suivantes :

- la chaleur ne doit pas être transférée d'un côté à l'autre du pincement
- il ne doit exister aucun refroidissement extérieur au-dessus du pincement
- il ne doit exister aucun chauffage extérieur au-dessous du pincement.

Si la quantité de chaleur passant d'un bord à l'autre du pincement est appelée  $\alpha$ , alors une quantité supplémentaire ( $\alpha$ ) de source externe chaude doit être fournie et une quantité supplémentaire de source externe froide  $\alpha$  est nécessaire (voir figure 4.17). De même, tout refroidissement extérieur de la source froide et tout chauffage extérieur de la source chaude augmente les besoins énergétiques.

Ainsi :

$$T = A - \alpha$$

où  $T$  = objectif de consommation énergétique  
 $A$  = consommation énergétique réelle  
 $\alpha$  = flux de chaleur d'un bord à l'autre du pincement.

Pour atteindre les objectifs énergétiques, il faut supprimer les flux de chaleur à travers le pincement.

### Avantages pour l'environnement

Optimisation du bilan énergétique d'un site de production.

### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

### Données d'exploitation

L'extraction de données est la clé qui permet d'appliquer la méthode du pincement aux procédés non continus. Il n'existe pas de moyen plus rapide, il est essentiel de faire un relevé détaillé des mesures et des temps de tous les flux de procédé afin de déceler les opportunités d'économie (d'énergie).

### Applicabilité

Applicable de manière générale. [6, Ullmann, 2001] cite un exemple dans lequel la méthode du pincement a été appliquée à un site de PCOF exploitant des procédés discontinus avec 30 réacteurs et produisant plus de 300 produits.

### Aspect économique

Avantages financiers. Dans l'exemple de [6, Ullmann, 2001], on signale des économies de 502 500 EUR (450 000 USD) avec une période de recouvrement de l'investissement allant de 3 mois à 3 ans.

### Moteur de la mise en œuvre

Avantages financiers.

### Littérature et installations de référence

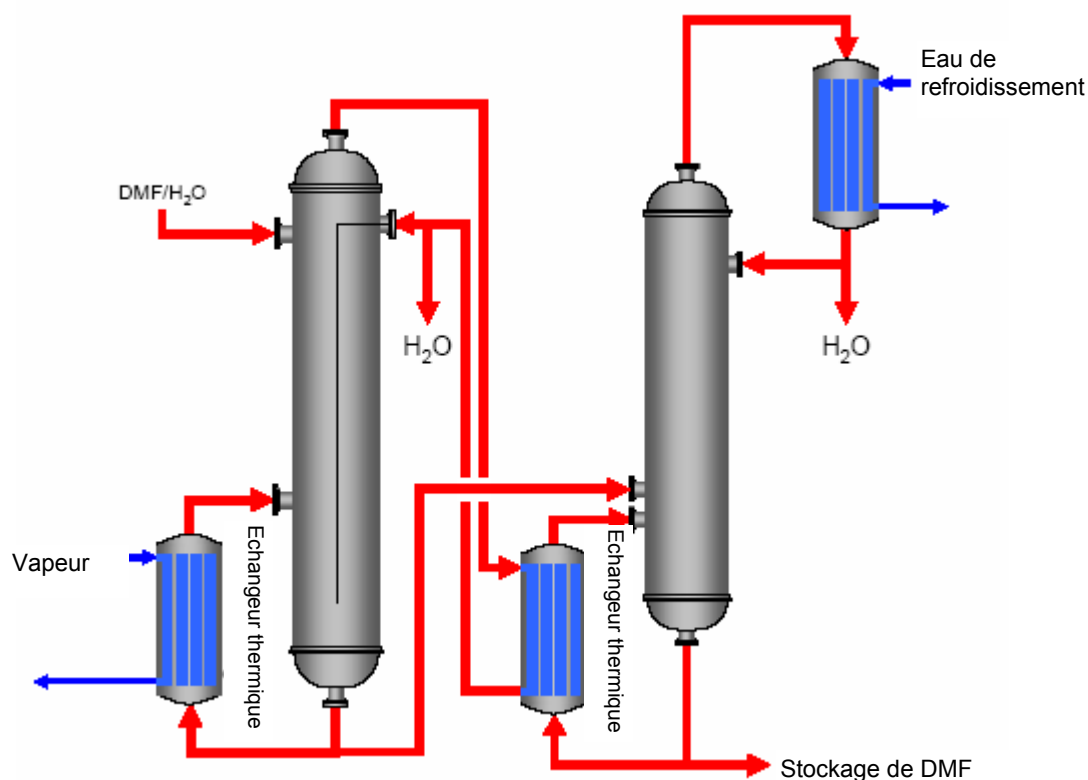
[6, Ullmann, 2001], [79, Linnhoff, 1987]

## 4.2.11 Distillation avec couplage énergétique

### Description

Si la distillation se fait en deux étapes (deux colonnes), les flux d'énergie des deux colonnes peuvent être associés. Dans cet exemple (purification de DMF, voir figure 4.18), la vapeur provenant du sommet de la première colonne est envoyée dans un échangeur thermique à la base de la seconde colonne. L'utilisation de vapeur a été réduite d'environ 50%, ce qui a permis des économies. Il y a un inconvénient : le

couplage énergétique des deux colonnes signifie que les variations de la première colonne affectent le procédé de la seconde colonne ; cela ne peut être géré qu'en améliorant le contrôle de procédé.



**Figure 4.18 : distillation de DMF avec couplage énergétique**

#### Avantages pour l'environnement

Baisse d'environ 50% de la consommation de vapeur.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

Dépend du cas précis.

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

### 4.2.12 Optimisation du nettoyage de l'équipement (1)

#### Description

Les procédures de nettoyage des usines de production peuvent être optimisées afin de réduire les charges présentes dans les eaux résiduelles. En particulier, l'introduction d'une étape supplémentaire de nettoyage (pré-rinçage) permet de retirer une partie importante des solvants contenus dans les eaux de rinçage. Le flux de pré-rinçage très chargé en déchets peut ensuite être traité par stripping ou incinération.

#### Avantages pour l'environnement

L'absence de dilution permet une récupération/élimination (incinération) individuelle et efficace.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

Dépend du cas précis.

**Applicabilité**

Applicable de manière générale. Autres solutions pour optimiser le nettoyage [99, commentaires D2, 2005] :

- optimiser la séquence de production
- utiliser les mêmes agents nettoyants/solvants afin de pouvoir des récupérer
- produire des produits en grande quantité dans un équipement réservé
- réutiliser le solvant et les liquides de nettoyage.

**Aspect économique**

- récupération ou élimination plus efficaces
- traitement des eaux résiduelles moins coûteux.

**Moteur de la mise en œuvre**

Optimisation des coûts.

**Littérature et installations de référence**

[43, Chimia, 2000]

**4.2.13 Optimisation du nettoyage de l'équipement (2)****Description**

Le nettoyage de l'équipement (par exemple des réacteurs) se termine souvent par un rinçage avec solvant. Après l'ajout du solvant (voir section 4.2.18 « Ajout de liquide dans les cuves »), la cuve est nettoyée par agitation et/ou chauffage. Le solvant résiduel est retiré en appliquant un vide et/ou en chauffant légèrement la cuve une fois qu'elle a été vidée.

**Avantages pour l'environnement**

Prévention des rejets directs de COV par les ouvertures.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

*Aucune information fournie.*

## Littérature et installations de référence

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*059B, I\*

### 4.2.14 Minimisation des émissions de COV (1)

#### Description

- confinement et enfermement des sources
- élimination des ouvertures
- utilisation de la répartition des vapeurs
- réduction de l'emploi des composés volatils
- utilisation de produits moins volatils
- baisse de la température de fonctionnement
- utilisation de circuits fermés sous pression d'azote pour les opérations de séchage, avec condenseurs pour la récupération des solvants
- utilisation d'un équipement de nettoyage fermé
- mise en œuvre d'un programme de surveillance et d'entretien.

#### Avantages pour l'environnement

- réduction des émissions diffuses/fugitives
- la réduction à la source est plus efficace que la récupération ou la réduction.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

Possibles effets négatifs sur les rendements ou l'efficacité énergétique.

#### Applicabilité

Applicable de manière générale, les effets sur le rendement ou l'efficacité énergétique doivent être pris en compte.

En ce qui concerne la fabrication des produits pharmaceutiques, l'utilisation réduite de composés volatils (mentionnée sous **Description**) dépend de la validation et de la qualification du procédé [62, commentaires D1, 2004]. Certaines pratiques du programme américain de détection et de réparation des fuites dans le cadre du Titre V du Clean Air Act (Loi sur la qualité de l'air) seraient applicables (par exemple employer des brides soudées à la place de brides vissées) [62, commentaires D1, 2004]. Les résultats des analyses de détection des fuites ne sont pas souvent reproductibles [99, commentaires D2, 2005].

#### Aspect économique

- coûts d'investissement et d'entretien, très dépendants de la situation locale
- coûts supplémentaires d'achat de solvants neufs et d'équipement destiné à la réduction
- effet bénéfique sur la fiabilité de l'installation.

#### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des émissions diffuses/fugitives, aspect économique.

## Littérature et installations de référence

[37, ESIG, 2003]

#### 4.2.15 Minimisation des émissions de COV (2)

##### Description

- utilisation de pompes conçues pour être étanches, comme les pompes à moteur à gaine, les pompes à entraînement magnétique, les pompes avec garnitures mécaniques à double effet et milieu d'étanchéité ou de blocage, les pompes équipées de garnitures mécaniques à double effet et de joints secs à l'air libre, les pompes à membrane ou à soufflet
- utilisation de multiples systèmes d'étanchéité si des COV sous forme de gaz ou de vapeurs sont comprimées. Si des systèmes à d'étanchéité humide liquide sont utilisés, le liquide d'étanchéité appliqué sur le compresseur peut ne pas être dégazé. Si des systèmes à d'étanchéité sèche sont employés, notamment en cas de fuite d'alimentation de gaz inerte ou d'épuisement des matières à transporter, les gaz résiduels échappés doivent être recueillis et envoyés vers un système de collecte des gaz.
- les joints à brides ne doivent être employés que lorsqu'ils sont nécessaires pour des raisons de technologie, sécurité ou entretien du procédé. Dans ce cas, il faut utiliser des joints à bride étanche avec un taux de fuite spécifique maximal s'élevant à  $10^{-5}$  kPa·l/(s·m)
- afin de rendre étanche les guides axiaux de blocage et les dispositifs de commande, comme les soupapes ou trappes, il faut utiliser des soufflets métalliques équipés d'un joint haut de gamme et d'un fouloir de sécurité aval ou de systèmes d'étanchéité du même effet (taux de fuite spécifique maximal s'élevant à  $10^{-4}$  mbars·l/(s·m) à des températures inférieures à 250 °C ; à des températures supérieures ou égales à 250 °C :  $10^{-2}$  mbars·l/(s·m)). Le taux de fuite spécifique est détecté selon [102, VDI, 2000].
- ajout de liquide par chargement par le bas ou remplissage sous la surface
- les gaz résiduels produits pendant l'inspection ou le nettoyage des réservoirs de stockage doivent être envoyés à un système de post-combustion ou des mesures similaires doivent être appliquées pour réduire les émissions
- dans la mesure où les réservoirs de stockage sont installés et exploités au-dessus du sol, la paroi externe et le toit doivent être recouverts d'une peinture appropriée dont la réflexion thermique totale s'élève en permanence à 70% au moins
- utilisation de systèmes techniques étanches d'agitation et d'étanchéité tels que les garnitures mécaniques à double effet et un milieu d'étanchéité ou de blocage.

##### Avantages pour l'environnement

- réduction des émissions diffuses/fugitives
- la réduction à la source est plus efficace que la récupération ou la réduction.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

- coûts d'investissement et d'entretien, très dépendants de la situation locale
- effet bénéfique sur la fiabilité de l'installation.

##### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des émissions diffuses/fugitives

### Littérature et installations de référence

[99, commentaires D2, 2005], [48, TA Luft, 2002]

#### 4.2.16 Etanchéité à l'air des cuves

##### Description

L'étanchéité des cuves est un prérequis important à la prévention des émissions fugitives et la réduction des débits volumétriques de gaz rejeté vers les installations de récupération ou de réduction.

Afin de garantir l'étanchéité à l'air d'une cuve, toutes les ouvertures sont contrôlées (et si nécessaire fermées) jusqu'à ce que la cuve conserve une pression ou une dépression appliquée (par exemple environ 100 mbars pendant au moins 30 minutes).

L'essai de pression est régulièrement effectué.

##### Avantages pour l'environnement

- réduction des émissions fugitives
- réduction des débits volumétriques de gaz rejeté vers les techniques de récupération ou de réduction
- permet l'inertisation par choc.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

##### Applicabilité

Applicable de manière générale, même dans d'autres types d'équipement, par exemple les canalisations. Egalement applicable en cas de distillation sous vide.

##### Aspect économique

Faibles coûts de mise en œuvre. Effet positif sur les coûts d'inertisation et de récupération ou réduction.

##### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des émissions fugitives et réduction des débits volumétriques de gaz rejeté.

### Littérature et installations de référence

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*042A, I\*, \*059B, I\*

#### 4.2.17 Inertisation par choc des cuves

##### Description

L'inertisation des cuves est réalisée afin de maintenir sans danger la teneur en oxygène au-dessous d'une certaine limite. L'oxygène (normalement l'air) entre dans les cuves :

- lors de l'ajout de liquides, solides, etc.
- par les ouvertures lorsqu'un vide est appliqué
- lorsqu'il est contenu dans les liquides
- ou simplement si la cuve est ouverte pour être nettoyée ou entretenue.

L'inertisation crée un débit volumétrique de gaz rejeté et le gaz inerte (azote) peut servir de vecteur à des polluants organiques.



Lors de l'inertisation par choc, les deux étapes suivantes sont appliquées jusqu'à ce que la teneur en oxygène souhaitée soit atteinte :

- (1) application d'un vide
- (2) remplissage à l'azote.

L'inertisation par choc n'est possible que si l'étanchéité à l'air de l'équipement peut être garantie. Le tableau 4.15 illustre les différents volumes de gaz rejetés en comparant l'inertisation continue et par choc.

	Inertisation par choc	Inertisation continue
<b>Volume de la cuve</b>	5 m <sup>3</sup>	
<b>Durée de la cuve</b>	30 heures	
<b>Vitesse d'échange de l'inertisation continue</b>		5 m <sup>3</sup> /heure
<b>Nombre de cycles nécessaires à l'inertisation par choc</b>	3	
<b>Volume de gaz rejeté par l'inertisation</b>	15 m <sup>3</sup>	150 m <sup>3</sup>

**Tableau 4.15 : exemple de volumes de gaz rejetés par l'inertisation**

#### Avantages pour l'environnement

- réduction des débits volumétriques de gaz rejeté vers les techniques de récupération ou de réduction
- baisse de la consommation de gaz inerte.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

#### Applicabilité

Applicable de manière générale, mais uniquement si l'étanchéité à l'air de l'équipement peut être garantie. Les exigences de sécurité peuvent empêcher l'application de l'inertisation continue, par exemple dans le cas des procédés qui génèrent O<sub>2</sub>.

#### Aspect économique

Effet positif sur les coûts d'inertisation et de récupération ou réduction.

#### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des débits volumétriques de gaz rejeté.

#### Littérature et installations de référence

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*059B, I\*

### 4.2.18 Ajout de liquide dans les cuves

#### Description

L'ajout de liquide dans une cuve provoque le déplacement de gaz et joue donc sur le débit volumétrique de gaz rejeté vers les techniques de récupération ou de réduction. On peut ajouter du liquide par le haut, par le bas ou à l'aide d'un tube plongeant. Dans le cas d'un liquide organique, la charge organique du gaz déplacé est 10 à 100 supérieure si le liquide est ajouté par le haut.

Si des solides et des liquides organiques sont ajoutés ensemble dans une cuve, les solides peuvent servir de couvercle dynamique en cas d'alimentation par le bas, ce qui a un effet positif sur la charge organique du gaz déplacé.

#### Avantages pour l'environnement

L'ajout de liquide diminue la concentration des polluants dans les gaz déplacés.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

#### Applicabilité

Largement applicable, mais il existe des restrictions en termes de sécurité et de qualité. L'équilibrage des gaz peut être utilisé en remplacement, mais avec les mêmes restrictions [99, commentaires D2, 2005].

#### Aspect économique

Faibles coûts de mise en œuvre. Effet positif sur les coûts de récupération ou de réduction.

#### Moteur de la mise en œuvre

Coûts de récupération et de réduction.

#### Littérature et installations de référence

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*059B, I\*

### 4.2.19 Séparation solide / liquide en système fermé

#### Description

Les sites de PCOF doivent très fréquemment séparer un produit solide ou un intermédiaire d'un liquide (habituellement le solvant) par filtration. Des émissions diffuses de COV se produisent lorsque l'équipement est ouvert afin de vider le gâteau de filtration imbibé pour le traiter ou le sécher. Cela peut être évité en choisissant par exemple l'une des solutions suivantes :

##### Filtre sous pression de type Nutsche

- retrait du gâteau imbibé hors du filtre à l'aide d'un système hydraulique dans la mesure du possible
- recyclage du produit restant avec la cuvée suivante en le dissolvant ou en le laissant simplement dans le filtre
- l'équipement reste fermé.

##### Déshydrateur filtre de type Nutsche

- séchage du gâteau (vide et chauffage de l'équipement)
- retrait du produit sec à l'aide d'un système hydraulique
- expulsion du produit restant à l'aide d'un jet de N<sub>2</sub> et récupération du produit au moyen d'un cyclone
- l'équipement reste fermé.

#### Avantages pour l'environnement

Minimisation des émissions diffuses.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Applicable de manière générale. Les filtres sous pression Nutsche sont efficacement utilisés en pétrochimie, chimie inorganique et organique et en chimie fine, spécialement dans l'industrie pharmaceutique qui pratique des opérations relevant des BPFA. L'équipement approprié est disponible pour presque toutes les séparations solide / liquide, en fonctionnement continu, semi-continu ou discontinu, et sous une grande variété de formes.

La séparation solide / liquide est également réalisée dans des centrifugeuses, en maintenant le système fermé lors des opérations suivantes [99, commentaires D2, 2005].

**Aspect économique**

Coût de la modernisation.

**Moteur de la mise en œuvre**

Minimisation des émissions diffuses.

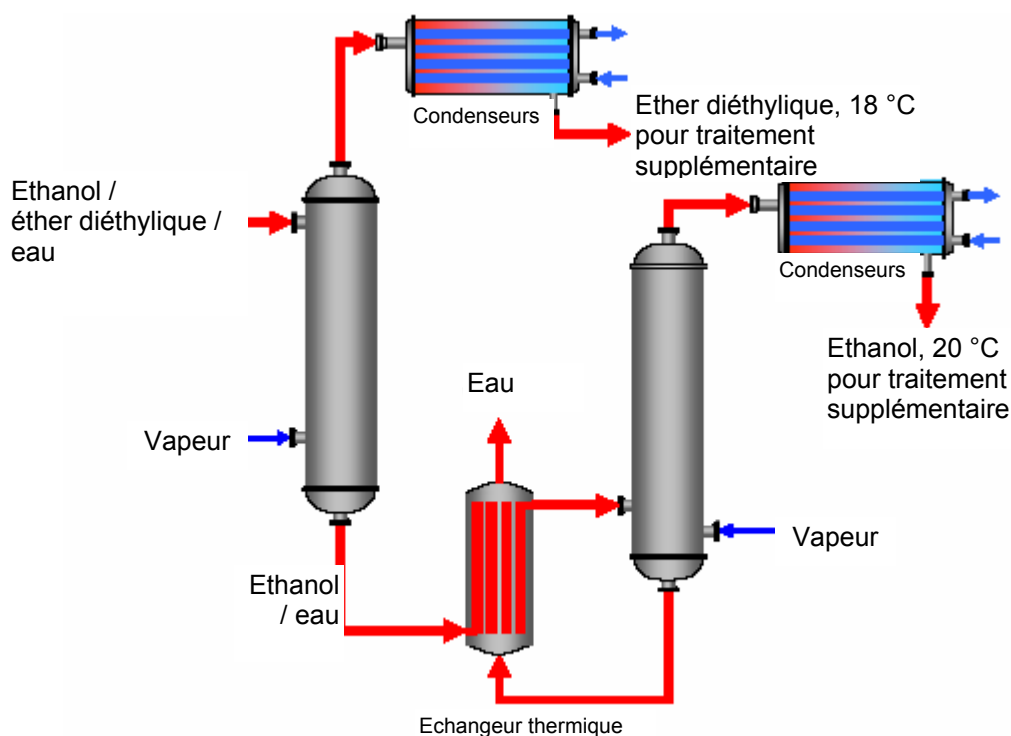
**Littérature et installations de référence**

[89, 3V Green Eagle, 2004], [91, Serr, 2004], \*088I, X\*

**4.2.20 Minimisation des débits volumétriques du gaz rejeté par la distillation****Description**

Les débits volumétriques du gaz rejeté par la distillation peuvent être réduits pratiquement à zéro si la configuration du condenseur permet une évacuation suffisante de la chaleur. La figure 4.19 donne un exemple de la séparation d'un mélange d'éthanol, d'éther diéthylique et d'eau. La première colonne sépare l'éther diéthylique de l'eau et de l'éthanol, la seconde colonne génère un produit de haut de colonne contenant environ 94% d'éthanol, environ 6% d'eau et un produit de bas de colonne composé d'eau. La condensation est réalisée au moyen de condenseurs à eau (10 - 12°C).

La consommation énergétique est optimisée par l'échange thermique entre le produit et l'alimentation de bas de colonne.



**Figure 4.19 : exemple de système de distillation fermé**

#### Avantages pour l'environnement

- prévention des émissions de COV issues de la distillation
- allègement des systèmes de réduction.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

Exemple issu de \*062E\* :

- chauffage : vapeur
- alimentation : 460 kg/heure
- équipement de décompression d'urgence.

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

Si des gaz non condensables sont dissous dans les produits d'entrée de la distillation (par exemple des gaz inertes), il faut prendre des mesures afin de faire face au volume supplémentaire dans la phase de démarrage de la distillation.

Applicable de même à la recristallisation à partir de solvants organiques (\*064E\*).

#### Aspect économique

Aucun coût supplémentaire important par rapport aux systèmes à l'air libre.

#### Moteur de la mise en œuvre

Avantages financiers.

## Littérature et installations de référence

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004], \*062E\*

### 4.2.21 Séparation des flux d'eaux résiduaires

#### Description

Les stratégies de gestion des flux d'eaux résiduaires sur un site polyvalent restent inefficaces si l'on ne peut pas garantir une réelle séparation des flux vers différentes destinations. Au cours de la fabrication d'un seul produit, a fortiori en cas de campagnes de production différentes, la destination du flux d'eau résiduaire peut varier fréquemment, par exemple :

Produit 1	Liqueur-mère	Oxydation humide
	1. Eau de lavage	STEP biologique
	2. Eau de lavage	STEP biologique
Fin de la campagne	Eau de rinçage	STEP biologique
Produit 2	Liqueur-mère 1	Extraction
	Liqueur-mère 2	Oxydation humide
	Eau de lavage	STEP biologique

Sur le site \*015D, I, O, B\*, les flux d'eaux résiduaires proviennent habituellement d'une séparation liquide / solide (filtres presses, autres filtres). Tout cet équipement est relié aux quatre principales destinations des flux d'eaux résiduaires : STEP biologique et installations de prétraitement (figure 4.20).

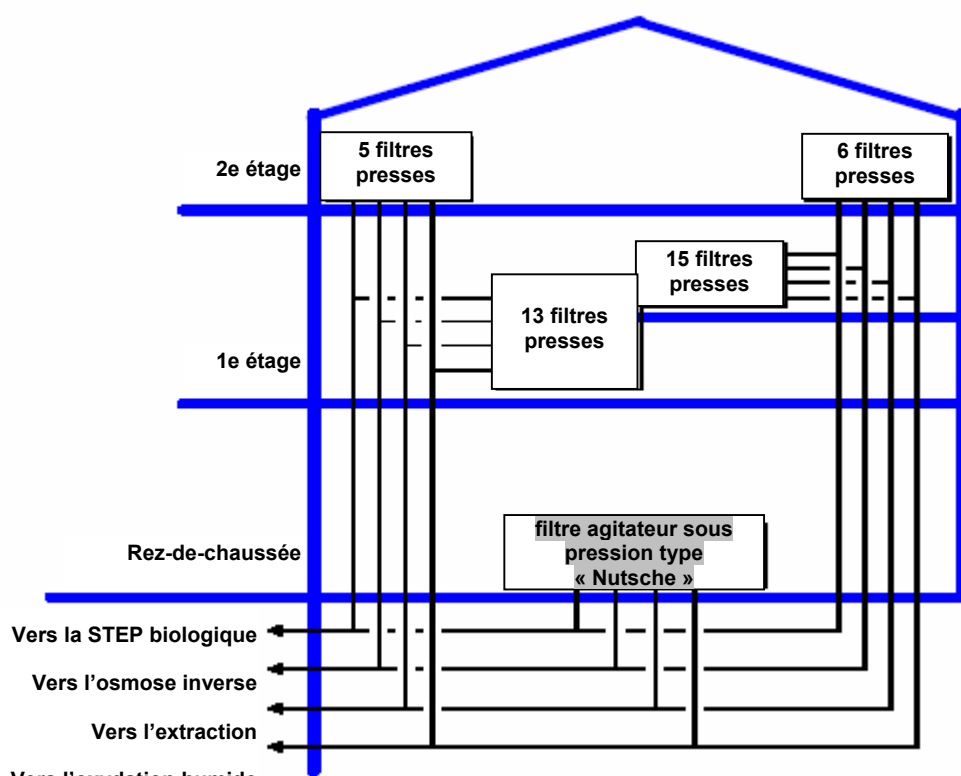


Figure 4.20 : séparation des flux d'eaux résiduaires provenant d'un bâtiment de production

#### Avantages pour l'environnement

Permet aux exploitants de gérer les flux d'eaux résiduaires.

#### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

**Données d'exploitation**

Aucune information fournie.

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

Exemple similaire : \*068B, D, I\*

**Aspect économique**

Coût des canalisations, de l'instrumentation, des commandes, vannes automatiques, etc.

**Moteur de la mise en œuvre**

Application d'une stratégie de gestion.

**Littérature et installations de référence**

[31, Commission Européenne, 2003], \*015D, I, O, B\*

**4.2.22 Lavage du produit à contre-courant****Description**

Lors de l'étape du polissage, on lave souvent les produits organiques dans une phase aqueuse afin de les débarrasser de leurs impuretés. Le lavage à contre-courant, qui présente à la fois une grande efficacité et une faible consommation d'eau (faible production d'eaux résiduelles), peut aussi être associé à d'autres techniques de purification. La figure 4.21 représente le lavage d'un produit à contre-courant dans la fabrication du trinitrotoluène (TNT). L'étape de purification supplémentaire retient les TNT asymétriques en ajoutant du sulfite de sodium et en retirant ce que l'on nomme « l'eau rouge ».

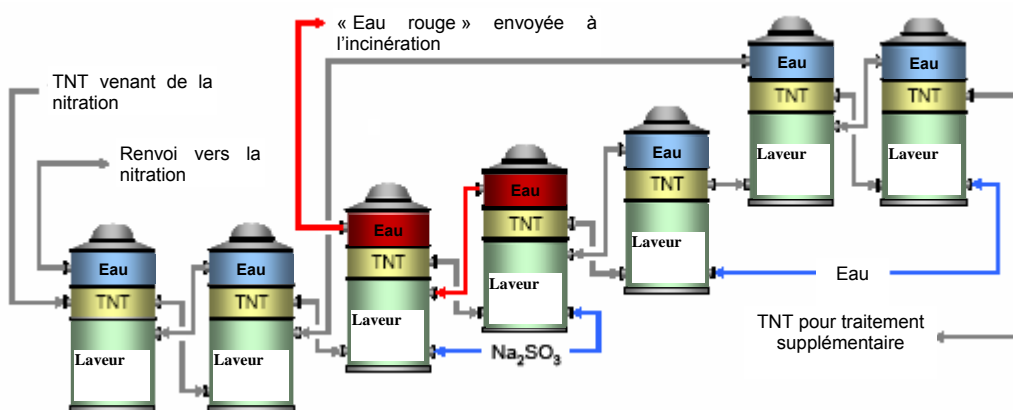


Figure 4.21 : lavage d'un produit à contre-courant dans la fabrication du TNT

**Avantages pour l'environnement**

- baisse de la consommation d'eau
- diminution des eaux résiduelles créées
- possibilité de recyclage ou de traitement individuel de parties ayant un contenu ou une concentration particulière.

**Effets croisés**

Aucune interaction n'est jugée probable.

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

### **Applicabilité**

Largement applicable.

Le degré d'optimisation du procédé de lavage dépend du niveau et de la régularité de la production. Par conséquent, le lavage à contre-courant est particulièrement économique dans les installations à grande échelle, étant donné qu'il peut être spécifiquement adapté à un procédé de production. Ces procédés sont inutilisables en cas de petites quantités, de productions expérimentales ou de campagnes de production courtes ou rares [62, commentaires D1, 2004].

### **Aspect économique**

Avantages financiers.

### **Moteur de la mise en œuvre**

Avantages financiers et consommation d'eau.

### **Littérature et installations de référence**

[91, Serr, 2004], \*062E\*, \*064E\*

## **4.2.23 Exemple de contrôle d'une réaction : la copulation azoïque**

### **Description**

Une cuvée de copulation azoïque peut s'achever dès que les composants ont été mélangés ou au bout de plusieurs heures. Afin de savoir s'il reste un excédent de composé diazoïque, on verse une goutte de la solution de réaction sur un papier filtre avec un composant qui s'y associe facilement (par exemple une solution d'acide H faiblement alcaline). Si aucune coloration ne se forme, la copulation est achevée. La présence de composé de copulation non consommé peut être déterminée en versant une goutte de solution de sel de diazonium.

### **Avantages pour l'environnement**

- réduction de la DCO de la liqueur-mère obtenue
- utilisation plus efficace des matières premières.

### **Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

### **Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

### **Applicabilité**

Applicable de manière analogue à un large éventail de procédés, en particulier lorsqu'une conversion quantitative est possible (par exemple réaction d'association ou d'addition).

### **Aspect économique**

- augmentation des rendements
- réduction des coûts de traitement des eaux résiduelles.

### **Moteur de la mise en œuvre**

Aspect économique.

## Littérature et installations de référence

\*004D, O\*

### 4.2.24 Suppression de la production des liqueurs-mères à forte teneur en sel

#### Description

Il convient de ne pas séparer le produit au moyen d'une précipitation par ajout de sel ou d'une neutralisation en vrac (par exemple, ajout d'un alcali ou « chaulage »), car le traitement conclusif des liqueurs-mères résultantes (à charge organique souvent élevée) est souvent limité par la teneur en sel. Citons par exemple les acides usagés provenant de sulfonations ou de nitrations, qui pourraient être recyclés dans une usine d'acide sulfurique si leur teneur en sel n'était pas trop élevée.

D'autres techniques sont utilisables, notamment :

- les procédés membranaire (voir section 4.2.26)
- les procédés à base de solvant
- l'extraction réactive (voir section 4.2.25)
- la suppression de l'isolement intermédiaire (voir section 4.2.4).

Un exemple de changement de procédé à base de solvant est donné dans [9, Christ, 1999] et représenté dans le tableau 4.16.

[9, Christ, 1999]	Ancien procédé	Nouveau procédé
	Réaction dans du H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>A base de solvant</i>
<b>Précipitation induite par</b>	Ajout de sel	Ajustement du pH et refroidissement par le vide
<b>Possibilité de récupérer le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ?</b>	Non	Oui
<b>Envoi de la liqueur-mère à une STEP biologique ?</b>	Oui DCO : 3 000 t/an Mauvaise dégradation	Non

**Tableau 4.16 : modification du procédé pour éviter l'ajout de sel**

#### Avantages pour l'environnement

- permet le traitement conclusif de liqueurs-mères, en particulier la récupération du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usagé
- réduit la charge organique dans l'eau résiduaire.

#### Effets croisés

En cas de passage à un procédé à base de solvant, émissions de COV et consommation supplémentaire d'énergie ou de produits chimiques pour la récupération/réduction.

#### Données d'exploitation

Dépend de la technique de séparation / du processus de rechange.

#### Applicabilité

Dépend des options qui modifient le procédé responsable.

#### Aspect économique

Dépend des alternatives particulières, par exemple :

- coûts élevés s'il faut remplacer des procédés dans leur ensemble ou établir de nouvelles techniques de récupération/réduction à cause de l'adoption d'un procédé à base de solvant
- avantages économiques si des techniques de séparation alternatives augmentent le rendement et optimisent les coûts d'élimination.



**Moteur de la mise en œuvre**

- charges organiques élevées dans les eaux résiduaires
- coûts d'élimination supplémentaires.

**Littérature et installations de référence**

[15, Köppke, 2000], [9, Christ, 1999]

**4.2.25 Extraction réactive****Description**

Les acides organiques peuvent être extraits de manière sélective d'une solution aqueuse après ajustement du pH par une base organique appropriée dissoute dans des hydrocarbures. Cette base est habituellement une amine tertiaire (par exemple du Hostarex A327®). L'acide et la base forment un composé complexe stable dans la phase organique. Après la séparation de phase, on scinde le complexe en ajoutant du NaOH aqueux et on récupère l'acide sous forme de sel de sodium. La base et les hydrocarbures sont utilisés en cycle fermé.

**Avantages pour l'environnement**

- récupération de matière première / produit de valeur
- réduction de la charge organique contenue dans l'eau résiduaire.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

Dépend de l'objectif de séparation.

**Applicabilité**

Procédure générale applicable aux bases organiques.

Autres applications [6, Ullmann, 2001] :

- phénols et bisphénols avec 5% de trioctylamine dans du Shellsol AB
- mercaptobenzothiazol avec 20% de trioctylamine dans du Shellsol AB
- cations métalliques avec des agents complexants/chélateurs classiques.

**Aspect économique**

- lucratif si la matière première ou le produit récupéré est suffisamment pur pour un traitement ultérieur
- réduction du coût de traitement des eaux résiduaires.

**Moteur de la mise en œuvre**

- récupération de matière première ou de produit
- réduction du coût de traitement des eaux résiduaires
- réduction des frais liés aux eaux résiduaires [62, commentaires D1, 2004].

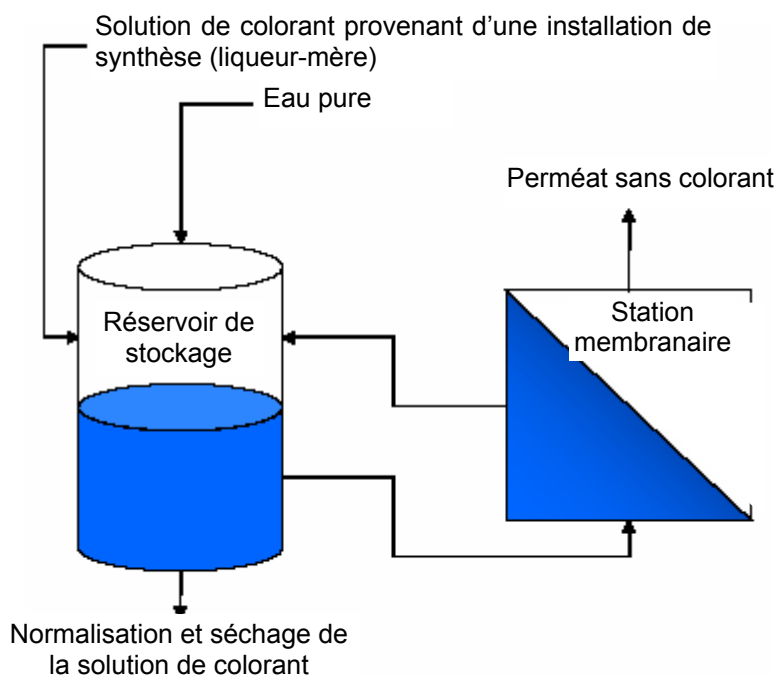
**Littérature et installations de référence**

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 33, DECHEMA, 1995] et références internes.

**4.2.26 Utilisation de la perméation sous pression dans la fabrication des colorants****Description**

Dans la production des colorants hydrosolubles, la séparation du produit est habituellement réalisée par ajout de sels, filtration, redissolution ou resuspension, puis refiltration et séchage. Ce procédé produit des liqueurs-mères à forte DCO et forte teneur en sels. La perméation sous pression (voir figure 4.22) peut remplacer ces étapes, améliorer les rendements et réduire les flux de déchets.

Les installations de perméation sous pression utilisent des membranes semi-perméables qui sont perméables à l'eau, aux sels inorganiques et aux petites molécules organiques mais retiennent quantitativement les colorants dissous. La solution de synthèse contenant le sel va de la cuve de réaction dans un réservoir de stockage puis traverse les membranes sous pression. Elle est alors séparée en un perméat salé et presque dépourvu de colorant et en un concentrat de colorant. Le concentrat de colorant est renvoyé au réservoir de stockage.



**Figure 4.22 : séparation d'un produit à l'aide de la perméation sous pression**

#### Avantages pour l'environnement

Le tableau 4.17 montre les principaux avantages pour l'environnement par rapport au traitement conclusif classique des produits.

		Procédé classique	Avec la perméation sous pression
<b>Colorant produit</b>		1 tonne	1 tonne
<b>Flux d'eaux résiduelles</b>	Quantité	7 tonnes	-90%
	Charge en sels	1,5 tonne	-90%
	DCO	50 kg	-80%

**Tableau 4.17 : avantages pour l'environnement de la séparation d'un produit par perméation sous pression.**

#### Effets croisés

Aucun transfert vers un autre milieu environnemental n'a été signalé. La consommation énergétique ne devrait pas augmenter parce que le procédé classique en plusieurs étapes a été remplacé par un procédé à étape unique.

#### Données d'exploitation

Selon les exigences de séparation, on fait appel à des installations de microfiltration, d'ultrafiltration, de nanofiltration ou d'osmose inverse. La surface de la membrane peut prendre la forme d'un module

enroulé en spirale, d'une plaque ou d'un tube. La pression d'exploitation et la capacité de filtration dépendent des caractéristiques de la membrane et de la tâche de séparation.

### Applicabilité

La perméation sous pression n'est pas limitée à la fabrication des colorants hydrosolubles, elle est en principe applicable à une vaste gamme de tâches de séparation. Il existe des conditions préalables importantes dans certains cas :

- il faut disposer de membranes adaptées et fiables
- il faut qu'une qualité de produit satisfaisante puisse être obtenue.

Autres exemples :

- séparation d'une amine tertiaire (produit) de flux d'eaux résiduaires par osmose inverse. Le produit récupéré et la réduction des coûts de gestion des eaux résiduaires ont entraîné un recouvrement de l'investissement très rapide (\*007I\*).
- séparation des produits de fermentation par ultrafiltration [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].

### Aspect économique

Les avantages économiques sont :

- réduction du coût de gestion des eaux résiduaires
- qualité de produit égale ou parfois meilleure
- augmentation des rendements allant jusqu'à 5%
- économies possibles sur les frais d'auxiliaires de normalisation.

### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des charges d'eau résiduaire, optimisation du rendement et avantages financiers.

### Littérature et installations de référence

[9, Christ, 1999], [61, Martin, 2002], \*060D, I\*, \*004D, O\*, \*007I\* et références internes.

## 4.2.27 Protection du sol

### Description

Les installations dans lesquelles sont manipulées des substances (généralement liquides) qui représentent un risque de contamination du sol et des eaux souterraines, doivent être construites, exploitées et entretenues de manière à minimiser les possibilités d'écoulement. Les installations doivent être étanches, stables et présenter une résistance suffisante aux éventuelles contraintes mécaniques, thermiques ou chimiques. Il faut pouvoir repérer rapidement et correctement les fuites. Les substances qui s'échappent doivent être contenues de manière sûre et traitées ou éliminées. Dans ce but, il faut mettre en place une zone de rétention étanche et stable correspondant au volume de substance susceptible de se répandre avant que d'autres mesures ne prennent effet. Il est sinon possible d'utiliser un équipement à double paroi équipé d'une détection des fuites.

### Avantages pour l'environnement

Prévention de la contamination du sol, des eaux de surface et des eaux souterraines.

### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

### Données d'exploitation

Les mesures prises afin de protéger le sol dépendent du danger que représente une substance en cas de contamination du sol, des eaux de surface et des eaux souterraines.

Les mesures comprennent notamment :

- la fourniture de volumes de rétention suffisants en fonction de la taille du plus grand réservoir ou fût ou en fonction de la capacité de multiples réservoirs s'ils sont reliés à la base par des canalisations
- l'essai et la démonstration de l'intégrité et de l'étanchéité de toutes les structures de rétention et de leur résistance à la pénétration de l'eau ou d'autres substances
- le chargement et du déchargement de matières uniquement sur les zones désignées, protégées contre les fuites
- le stockage et le recueil des matières attendant l'élimination sur les zones désignées, protégées contre les fuites
- la conception d'installations pouvant être inspectées visuellement
- l'installation d'alarmes de niveau haut de liquide sur tous les bassins d'aspiration de pompe ou toutes les autres chambres d'installation de traitement pouvant occasionner des écoulements, ou la surveillance régulière des bassins d'aspiration de pompe par le personnel
- l'installation de contrôleurs de trop-plein sur les réservoirs
- l'application de programmes d'essai et d'inspection des réservoirs et canalisations
- la vérification de l'intégrité des brides et vannes des canalisations servant à transporter les matières non aqueuses (par exemple, inspection visuelle ou essai à l'eau). Tenue d'un journal de ces inspections.
- l'emploi de systèmes de captage pour recueillir les fuites des brides et vannes des canalisations servant à transporter les matières non aqueuses
- la fourniture de barrages de confinement et de matériau absorbant approprié.

### **Applicabilité**

Applicable de manière générale.

Les inspections formelles sont inutiles lorsque la tuyauterie se trouve dans une zone de rétention et que le déversement est sans danger [62, commentaires D1, 2004].

Pour la protection du sol en cas d'installations de stockage, voir [64, Commission Européenne, 2005].

### **Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

### **Moteur de la mise en œuvre**

Prévention de la contamination du sol, des eaux de surface et des eaux souterraines.

### **Littérature et installations de référence**

\*019A, I\*, \*020A, I\*, \*001A, I\*, \*014V, I\*, \*015D, I, O, B\*

## **4.2.28 Rétention de l'eau d'extinction des incendies et de l'eau de surface contaminée**

### **Description**

L'eau d'extinction des incendies ou l'eau de surface contaminée est collectée depuis le régime des eaux de surface et stockée dans un bassin conçu pour contenir en même temps le volume maximal d'eau d'extinction des incendies sur le site plus une certaine quantité d'eau de pluie. Le liquide contenu peut être pompé vers la STEP à un débit régulé, selon les exigences.

### **Avantages pour l'environnement**

Prévention de la contamination du sol, des eaux de surface et des eaux souterraines.

### **Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

Le volume de rétention dépend de la quantité et des propriétés des matières stockées/manipulées et tient compte, par exemple, de précipitations de 50 mm sur 24 heures.

Généralement avec surveillance en direct comportant un robinet à commande automatique réglé à COT = 20 mg/l.

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

Sur les sites existants, le manque d'espace peut constituer un obstacle sérieux [99, commentaires D2, 2005].

Le système de canalisations d'eaux résiduaires peut également servir de volume de rétention [99, commentaires D2, 2005].

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Prévention de la contamination du sol, des eaux de surface et des eaux souterraines.

**Littérature et installations de référence**

\*017A, I\*, \*018A, I\*, \*019A, I\*, \*020A, I\*

**4.2.29 Exemple : formation des opérateurs de phosgénation****Description**

La manutention de substances toxiques exige de la part des opérateurs une connaissance suffisante et adéquate permettant de travailler sans danger en conditions normales et de réagir correctement en cas de dysfonctionnement. La formation des opérateurs travaillant avec le phosgène inclut les éléments suivants.

Connaissances théoriques :

- connaissance du phosgène (notamment toxicologie, propriétés physiques et chimiques)
- connaissance du procédé de phosgénation
- stockage et canalisations
- connaissances pratiques des systèmes de détection et d'urgence
- réduction en épurateurs
- transfert et neutralisation des solvants contenant du phosgène
- prise d'échantillon
- intoxication au phosgène
- procédure d'urgence
- matériel de protection personnelle.

Formation pratique

- fonctionnement et contrôle des épurateurs
- vérification, activation et extinction des dispositifs de sécurité
- vérification, activation et extinction, remplissage et vidage des condenseurs
- installation et retrait des bonbonnes de phosgène, activation du chauffage
- équilibrage de la consommation du phosgène
- prise d'échantillon
- contrôle de la phosgénation
- dégazage et neutralisation
- système de refroidissement
- test du phosgène

- raccords servant à la manutention du phosgène
- raccordement des canalisations
- interventions et mesures à prendre en cas de dysfonctionnements.

#### **Avantages pour l'environnement**

Limitation des risques dans les opérations de stockage et de manutention du phosgène.

#### **Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### **Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

#### **Applicabilité**

Applicable de manière générale à la manutention des substances dangereuses ou aux autres opérations dangereuses [62, commentaires D1, 2004]. Les propriétés et l'état des substances individuelles peuvent nécessiter des changements dans le programme de formation.

#### **Aspect économique**

Coûts supplémentaires liés à la formation, c'est-à-dire, temps, matériaux.

#### **Moteur de la mise en œuvre**

Limitation des risques dans les opérations de stockage et de manutention du phosgène.

#### **Littérature et installations de référence**

\*024A, I\*

### **4.2.30 Exemple : manutention du phosgène**

#### **Description**

En raison de la toxicité élevée du phosgène, des précautions doivent être prises pour limiter les risques dus au stockage et à la manutention. Les mesures données dans le tableau 4.18 (ci-après) font partie de ces précautions.

#### **Avantages pour l'environnement**

Limitation des risques dans les opérations de stockage et de manutention du phosgène.

#### **Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### **Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

#### **Applicabilité**

Applicable de manière générale à la manutention et au stockage des substances dangereuses (par exemple, Cl<sub>2</sub>, ammoniac, oxyde d'éthylène, etc.). Les propriétés et l'état des substances individuelles peuvent amener à modifier les mesures.

#### **Aspect économique**

Coûts plus élevés que dans une installation/exploitation classique.

### Moteur de la mise en œuvre

Limitation des risques dans les opérations de stockage et de manutention du phosgène.

### Littérature et installations de référence

[116, Phosgene Panel, 2005], \*024A, I\*

Mesure	Remarques [99, commentaires D2, 2005]
Attribution de zones différentes au stockage du phosgène, au procédé de phosgénation et à la réduction	L'optimum dépend de la taille : plus l'unité est grande, plus des voies entre les sections sont longues et plus il peut être approprié d'associer et de concentrer les sections.
Minimisation de la quantité stockée	Correct dans l'absolu. Cependant, il peut arriver, en particulier lors de la récupération du phosgène du procédé, que le stockage du phosgène doivent être augmenté afin de minimiser la présence de phosgène dans l'ensemble du système.
Division des unités de stockage (par exemple, cinq bonbonnes de gaz pour 48 kg de phosgène)	Peut avoir des inconvénients selon la taille des bonbonnes (l'exemple donné ne décrit pas forcément des bonbonnes standards) et la quantité totale de compartiments/divisions (par exemple, il est plus difficile de chercher les fuites).
Vérification que chaque unité de stockage peut être pesée pour l'équilibrage	Applicable si le phosgène est fourni par des bonbonnes.
Mise en place de canalisations à double paroi sur les réacteurs équipés d'un système de détection du phosgène	Bien qu'elles nécessitent un entretien plus intensif et plus difficile, les structures à double paroi peuvent être des techniques de choix pour protéger les zones critiques des unités de phosgénation.
Utilisation d'une boîte à gant pour le stockage	Afin d'éviter le contact avec le phosgène en cas de fuite, il est aussi possible d'utiliser des masques respiratoires.
Placement des réacteurs dans une cabine séparée, puis ouverture uniquement avec le matériel et la tenue intégrale de protection	Il faut éviter d'ouvrir l'équipement contenant du phosgène. La disposition en cabines séparées peut faire partie d'une politique générale d'enceintes structurelles. La configuration dépend de la quantité de phosgène et/ou du système et de la stratégie globale de sécurité vis-à-vis du phosgène.
Utilisation de l'équipement fermé uniquement	
Installation de vannes redondantes, y compris celles à commande automatique basée sur la détection du phosgène	D'autres entreprises ont connu des désagréments avec les redondances, qui semblent tomber en panne en cas d'urgence : ces entreprises ont tendance à réaliser plus d'essais et d'inspections pour garantir un fonctionnement correct. Des problèmes similaires doivent être pris en compte pour la commande automatique.
Vérification de la pression à l'aide d'azote avant la mise en marche du procédé	
Mise en place de réseaux de détection redondants et indépendants	Cela dépend de la taille et de la complexité de l'unité : trop de redondances peuvent causer des problèmes (automatiques ou humains) en cas d'informations contradictoires. Certaines entreprises n'aiment pas les redondances au sens de divers systèmes de détection, elles préfèrent conserver le système le plus connu et le plus fiable. Certaines entreprises sont satisfaites de leurs réseaux de détection ; souvent, les installations plus grandes n'apprécient pas l'allongement des temps de séjour et préfèrent la détection ponctuelle (critique).
Epuisement du procédé, par exemple à l'aide de condenseurs (+5, -30 et -60 °C) et de deux épurateurs	Les températures à appliquer dépendent de la pression à laquelle le système fonctionne.
Epuisement de l'air de la pièce par l'intermédiaire d'un épurateur	Non applicable aux installations à structure ouverte. Si (par exemple selon l'utilisation de l'équipement de sécurité personnelle) le système de sécurité total permet l'émission de quantités considérables de phosgène dans l'air intérieur (voir,

	par exemple, ouverture des réacteurs), alors il faut examiner la possibilité d'épuiser l'air intérieur. Dans les autres cas, le besoin doit être évalué au cas par cas.
Mise à disposition d'une alimentation en ammoniac pour les situations d'urgence	L'ammoniac est un agent très efficace de neutralisation du phosgène. Néanmoins, son utilisation nécessite d'étudier soigneusement la situation (par exemple, dans les enceintes structurelles).
Formation spéciale des opérateurs	
Application de procédures rigoureuses de travail	

**Tableau 4.18 : mesures visant à limiter les risques liés aux opérations de stockage et de manutention du phosgène**

### 4.3 Gestion et traitement des flux de déchets

#### Liens avec le BREF sur les CWW [31, Commission Européenne, 2003]

Le BREF sur les « Systèmes de traitement/gestion des eaux résiduaires et des effluents gazeux du secteur chimique » (CWW) décrit des techniques couramment applicables à tout le spectre de l'industrie chimique. Les conclusions de ce BREF sont par conséquent génériques et ne tiennent pas compte des particularités de fabrication des produits de chimie organique fine.

Partant des résultats du BREF sur les CWW, le BREF sur les PCOF évalue plus finement les techniques abordées dans le contexte des PCOF. Il étudie principalement l'effet du mode d'exploitation (production discontinue, campagnes de production, changement fréquent de produit) sur la sélection et l'applicabilité des techniques de traitement, ainsi que les contraintes implicites inhérentes à la gestion d'un site polyvalent. Par ailleurs, des informations et données spécifiques aux PCOF permettent d'évaluer la performance et d'en tirer des conclusions.

Les techniques de récupération et de réduction ne sont pas décrites de nouveau en détail dans les sections qui suivent. Il convient de se reporter au BREF sur les CWW [31, Commission Européenne, 2003] pour de plus amples informations.

#### 4.3.1 Bilans et surveillance

##### 4.3.1.1 Analyse des flux de déchets d'un procédé

##### Description

Sur un site polyvalent (voir section 2.2), la prévention et la réduction de la pollution n'est possible que si les flux de déchet de chaque procédé sont d'abord identifiés et caractérisés. L'analyse des flux de déchets d'un procédé s'appuie sur des diagrammes de flux qui représentent les opérations, les flux d'entrée et de déchets. Un second diagramme de soutien précise les données importantes de chaque flux de déchet.

Le tableau 4.19 et le tableau 4.20 représentent une méthode possible (l'exemple a été modifié pour des raisons de confidentialité).



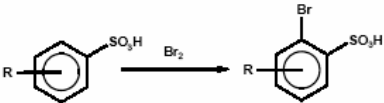
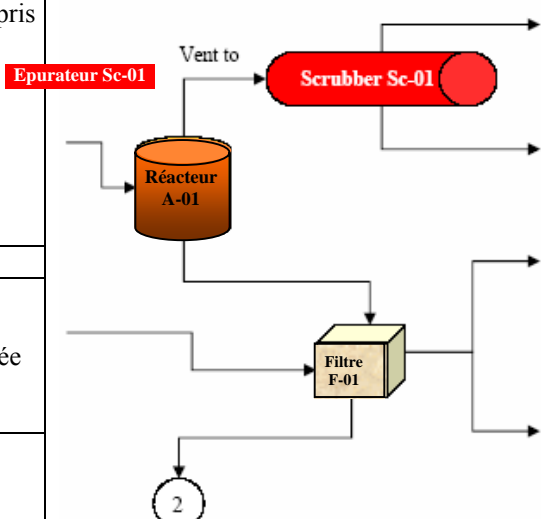
Analyse des flux de déchets d'un procédé :		Diagramme de flux
Bromuration discontinue d'un acide pris pour exemple		
		
Entrée	Opérations	Flux de déchet Identifiant (ID) du flux Destination Exemple d'identifiant
180 kg d'acide pris pour e... Purge vers 200 kg de glace 300 kg de NaCl 65,5 kg de Br <sub>2</sub> 300 litres de HCl 2 100 litres d'eau		Rejet de Sc-01 Sc-01a Vers l'épurateur principal
		Brome dans l'eau Sc-01b Vers la récupération 129
6 300 litres d'eau salée		Liqueur-mère F-01a Vers l'oxydation humide à basse pression 181
		Eau de lavage F-01b Vers la STEP 198

Tableau 4.19 : analyse des flux de déchets d'un procédé, diagramme de flux

Analyse des flux de déchets d'un procédé				Flux aqueux							
Bromuration discontinue d'un acide pris pour exemple											
Flux de déchet	ID du flux	ID d'échantillon	Contenu	Dégradabilité	Toxicité vers la nitrification	Facteur de dilution*	Litres par lot	Lots/an	Charge par lot en kg		
				Réduction DCO					DCO	DBO	AOX
Brome dans l'eau	Sc01a	129	15 kg de brome				1 000				
Liqueur-mère	F01a	181	26 kg de perte de matière première, NaCl, HCl, HBr	35%		770	2 600	130	35		
Eau de lavage	F01b	198	Produit perdu	40%		317	6 300	130	1,5		
						* Dilution après mélange avec l'effluent total de 2 000 m <sup>3</sup> .					

Tableau 4.20 : analyse des flux de déchets d'un procédé, propriétés des flux d'eaux résiduelles

**Avantages pour l'environnement**

L'analyse des flux de déchets d'un procédé assure :

- une identification et une caractérisation claires du flux de déchet individuel
- une base pour les décisions concernant la destination ultérieure du flux de déchet
- des informations clés pour les stratégies d'amélioration.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Pièce centrale de la conception ou de l'examen du procédé ; élément de l'inventaire des émissions.

**Littérature et installations de référence**

\*006A, I\*, \*017A, I\*, \*018A, I\*

**4.3.1.2 Analyse des flux d'eaux résiduelles****Description**

Sur un site de PCOF, une grande diversité de flux d'eaux résiduelles sont générés. On réunit, une fois pour toute, les connaissances relatives un ensemble de paramètres de base sur ces flux d'eaux résiduelles (en supposant que tous les lots de la même étape de production créent continuellement le même flux d'eau résiduaire), qui représentent la base des stratégies de séparation et de prétraitement. Le tableau 4.21 donne un exemple de ces données de base.

Flux d'eaux résiduaires			
Lots par jour	1	Volume par lot	3 100 litres
Lots en 1999	47	Volume en 1999	145 700 litres
Paramètre	Niveau	Charge par jour	Charge par an
DCO	20 000 mg/l	62 kg	2,9 tonnes
DBO <sub>5</sub>	4 400 mg/l	13,6 kg	614 kg
COT	1 600 mg/l	5 kg	234 kg
AOX	217 mg/l	673 kg	31 kg
N total	300 mg/l	0,8 kg	39 kg
P total	Aucun		
Métaux lourds	Cr	Aucun	
	Ni	Aucun	
	Cu	Aucun	
	Zn	Aucun	
Chlorure	27 200 mg/l	84,3 kg	4 tonnes
Bromure	103 000 mg/l	319 kg	15 tonnes
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Aucun		
pH	1	DCO/DBO <sub>5</sub> = 4,5	
Toxicité	Aucune		
Capacité d'élimination biologique	75% d'élimination (Zahn-Wellens), voir annexe		
Inhibition de la nitrification	Aucune influence sur la nitrification		
Résultat	Facilement biodégradable, n'empêche pas la nitrification. Prétraitement des AOX nécessaire.		

**Tableau 4.21 : exemple d'analyse des flux d'eaux résiduaires provenant d'une installation polyvalente**

#### Avantages pour l'environnement

Crée l'ensemble de données de base permettant la séparation et le prétraitement.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

#### Aspect économique

Coûts des essais.

#### Moteur de la mise en œuvre

Exigence préalable à la gestion des eaux résiduaires.

#### Littérature et installations de référence

[84, Meyer, 2004]

### 4.3.1.3 Charge organique réfractaire : essai de Zahn-Wellens

#### Description

L'objectif de cette méthode d'essai est d'évaluer l'élimination des substances organiques lorsqu'elles sont exposées à des concentrations relativement élevées de micro-organismes (boues activées) lors d'un essai statique. L'essai peut être réalisé à l'aide de boues activées précédemment exposées à la substance testée (provenant en particulier de la STEP biologique du site), ce qui entraîne souvent une adaptation et donc une dégradation beaucoup plus étendue de la substance organique. Les valeurs de COD (ou DCO) sont mesurées et comparées à une installation d'essai à blanc. L'élimination de COD (ou DCO) observée donne une mesure avérée de la capacité d'élimination biologique. Si la consommation d'oxygène est également mesurée, l'essai peut aussi permettre de différencier la véritable dégradation des effets de l'adsorption et du stripping et il donne des informations sur les effets d'inhibition ou d'adaptation de la substance testée.

#### Avantages pour l'environnement

L'essai de Zahn-Wellens :

- donne des informations sur la capacité d'élimination biologique et la biodégradabilité
- fournit des informations très pertinentes sur le comportement d'une substance en conditions de traitement biologique
- donne des informations plus utiles que celles issues de la seule détermination du rapport DBO/COT. La figure 4.23 montre que le rapport DBO/COT peut mener à des conclusions différentes, voire erronées, lorsqu'il indique une faible biodégradabilité.
- est une source d'informations importantes pour la prise de décisions éclairée portant sur le traitement ultérieur des flux d'eaux résiduaires.

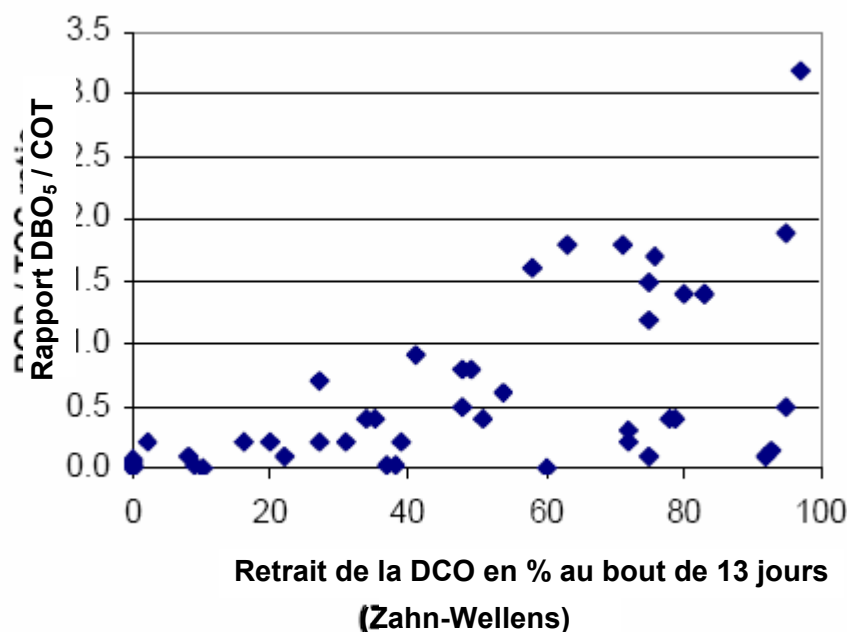


Figure 4.23 : comparaison entre l'essai de rapport DBO/COT et l'essai de Zahn-Wellens sur les liqueurs-mères

#### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

#### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

#### Applicabilité

Les substances testées doivent :

- être hydrosolubles en conditions d'essai
- avoir une tension de vapeur négligeable en conditions d'essai
- ne pas inhiber les bactéries dans les concentrations de l'essai
- être absorbées dans le système de l'essai uniquement dans une mesure restreinte
- ne pas être perdues par moussage de la solution d'essai.

Applicable de manière générale. L'essai de Zahn-Wellens est applicable de manière générale et constitue une méthode courante et éprouvée de détermination du carbone organique réfractaire (COR) présent dans les flux d'eaux résiduaires tels que les liqueurs-mères ou les eaux de lavage.

D'autres méthodes d'essai de la biodégradabilité inhérente sont énumérées dans le tableau 2.11, aux côtés de méthodes d'essai de sélection (« biodégradabilité immédiate »).

Les résultats de l'essai de biodégradabilité doivent être interprétés sur la base des conditions et de la durée des essais. Lorsque les méthodes de sélection (ou même le rapport DBO/COT) indiquent une biodégradabilité élevée, il est inutile de pratiquer des essais perfectionnés.

### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

### Moteur de la mise en œuvre

Pièce centrale de la conception ou de l'examen du procédé ; élément de l'inventaire des émissions.

### Littérature et installations de référence

[27, OCDE, 2003], [17, Schönberger, 1991], \*001A, I\*, \*014V, I\*, \*015D, I, O, B\*, \*023A, I\*

#### 4.3.1.4 Bilans massiques des solvants (COV), substances hautement dangereuses et métaux lourds

##### Description

Les bilans massiques servent à comprendre les procédés d'un site et à développer des stratégies d'amélioration. Pour un bilan massique complet, les entrées doivent être égales aux sorties. Le tableau 4.22 montre les éléments d'un bilan massique sur un site chimique. Toutes les voies de sortie ne sont pas pertinentes à chaque fois (par exemple, les métaux lourds ne peuvent pas être détruits).

Entrée	Sortie	
+ ouverture du stock - fermeture du stock + quantité produite + quantité achetée + quantité recyclée sur le site		<i>En tenant compte de</i>
	Pertes dans l'atmosphère	Emissions des sources ponctuelles
		Emissions fugitives
		Sorties du système d'oxydation thermique
	Pertes dans l'eau	Pertes dans l'effluent final provenant de la STEP
		Influent dans la STEP
		Pertes fugitives depuis la STEP
		Partie dégradée dans la STEP
		Pertes dans les boues activées excédentaires
		Pertes dans l'eau de surface
	Quantité consommée	Pertes dans le produit
		Stockage intermédiaire
	Destruction thermique sur le site	Entrée dans le système d'oxydation thermique
		Sortie du système d'oxydation thermique
	Destruction thermique hors du site	
	Destruction non thermique sur le site	Autre traitement
	Destruction non thermique hors du site	
	Recyclage/réutilisation sur le site	
	Recyclage/réutilisation hors du site	
	Enfouissement sur le site	
	Enfouissement hors du site	
	<i>Inconnu</i>	
100%	100%	

Tableau 4.22 : bilan massique d'un site chimique

**Avantages pour l'environnement**

Les bilans massiques sont essentiels pour comprendre les procédés sur site et développer des stratégies d'amélioration.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

### **Applicabilité**

Applicable de manière générale.

Le plan de gestion des solvants selon l'Annexe III de la directive COV 1999/13/CE est un outil servant à établir le bilan massique des solvants [99, commentaires D2, 2005].

### **Aspect économique**

Des relevés de mesure supplémentaires sont exigés (générant des coûts), ce qui nécessite du personnel supplémentaire.

### **Moteur de la mise en œuvre**

Conditions de l'autorisation, exigences de compte-rendu et le fait que les bilans massiques peuvent servir de base au développement de stratégies d'amélioration.

### **Littérature et installations de référence**

\*006A, I\*, \*017A, I\*, \*018A, I\*, \*019A, I\*, \*020A, I\*, \*007I\*, \*024A, I\*



#### 4.3.1.5 Bilan du COT dans les flux d'eaux résiduaires

##### Description

Les bilans massiques du COT dans les flux d'eaux résiduaires servent à comprendre les procédés sur site et à développer des stratégies d'amélioration. La figure 4.24 donne l'exemple de \*015D, I, O, B\* en l'an 2000. Le bilan massique part de l'analyse des flux de déchets d'un procédé (voir également section 4.3.1.1).

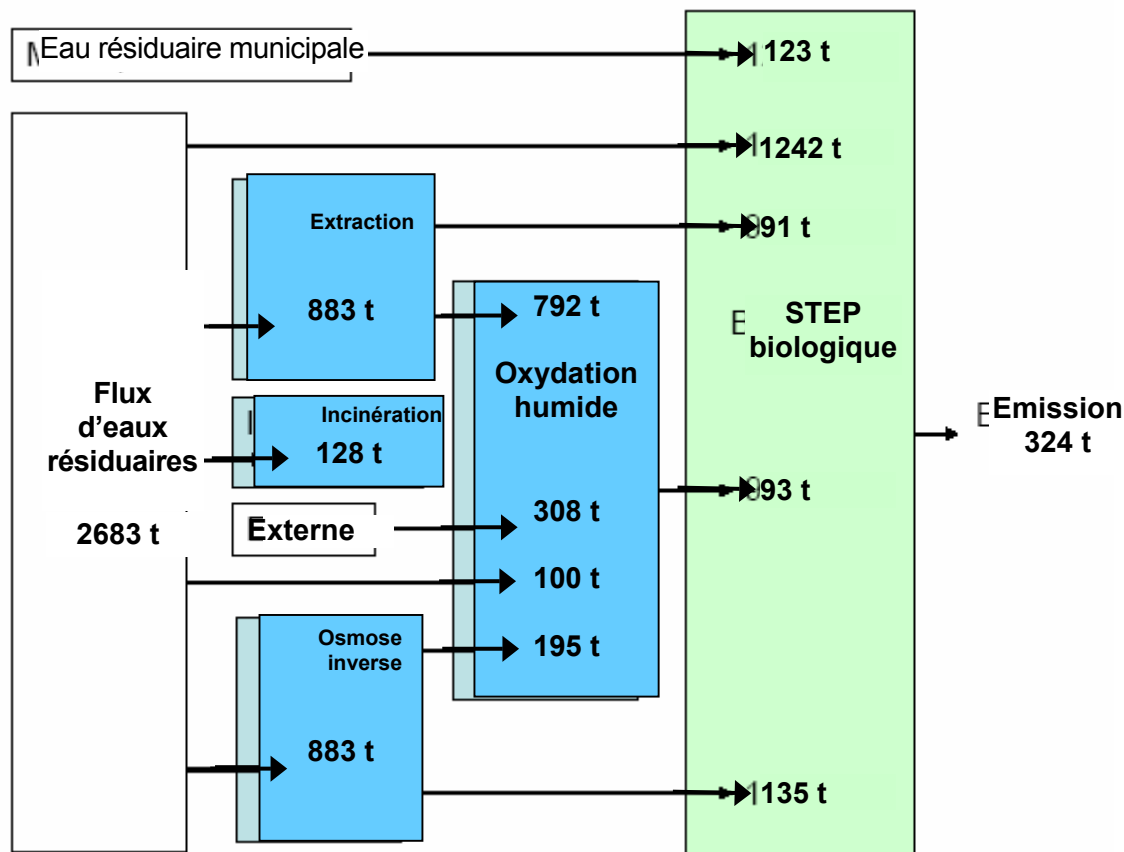


Figure 4.24 : exemple de bilan du COT dans les flux d'eaux résiduaires

##### Avantages pour l'environnement

Les bilans massiques sont essentiels pour comprendre les procédés sur site et développer des stratégies d'amélioration.

##### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

##### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

Des relevés de mesure supplémentaires sont exigés (générant des coûts), ce qui nécessite du personnel supplémentaire.

##### Moteur de la mise en œuvre

Conditions de l'autorisation, exigences de compte-rendu et le fait que les bilans massiques peuvent servir de base au développement de stratégies d'amélioration.

### Littérature et installations de référence

\*015D, I, O, B\*

#### 4.3.1.6 Bilan des AOX dans les flux d'eaux résiduaires

##### Description

Le bilan massique des AOX dans les flux d'eaux résiduaires sert à suivre les composés halogénés sur le site de production et à établir des priorités d'amélioration ultérieure. La figure 4.25 donne un exemple tiré de \*009A, B, D \* en 2003. Le bilan massique part de l'analyse des flux de déchets d'un procédé (voir également section 4.3.1.1).

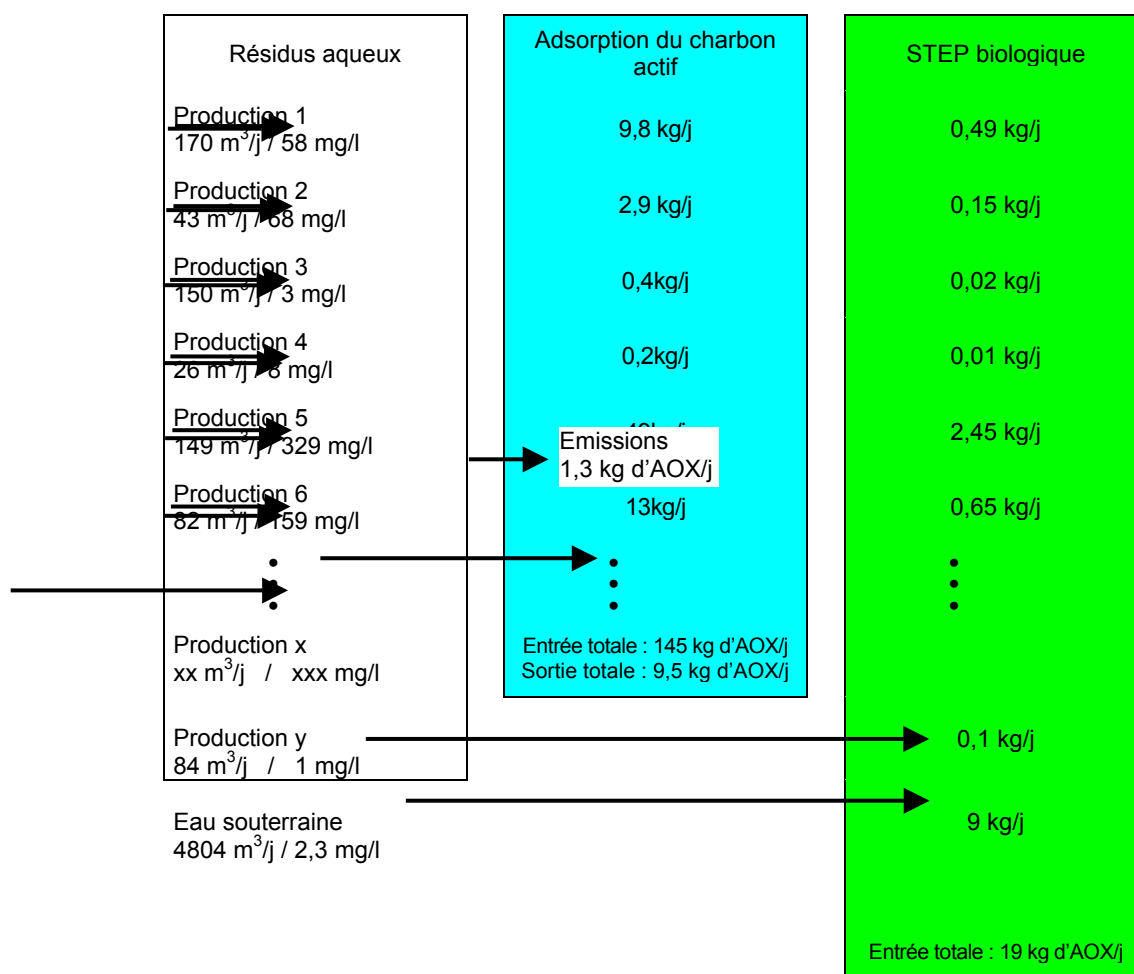


Figure 4.25 : exemple de bilan des AOX dans les flux d'eaux résiduaires

##### Avantages pour l'environnement

Les bilans massiques sont essentiels pour comprendre les procédés sur site et développer des stratégies d'amélioration.

##### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

##### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

Des relevés de mesure supplémentaires sont exigés (générant des coûts), ce qui nécessite du personnel supplémentaire.

**Moteur de la mise en œuvre**

Conditions de l'autorisation, exigences de compte-rendu et le fait que les bilans massiques peuvent servir de base au développement de stratégies d'amélioration.

**Littérature et installations de référence**

\*009A, B, D\*

**4.3.1.7 Surveillance du débit volumétrique du gaz rejeté par les procédés****Description**

La réduction à la source des débits volumétriques de gaz rejeté entraîne une intensification souhaitable de l'utilisation des systèmes de récupération et de réduction. La surveillance régulière des débits volumétriques du gaz rejeté par les procédés donne donc à l'opérateur des informations de valeur, ainsi :

- les situations présentant un pic de débit peuvent avoir un grand potentiel d'optimisation
- identification des débits volumétriques dus à des fuites
- obtention de courbes de débits volumétriques qui permettent d'optimiser la planification des campagnes et des lots de production.

Les débitmètres exigés peuvent être équipés de dérivations afin d'autoriser l'entretien ou de réduire la vitesse d'usure.

**Avantages pour l'environnement**

- donne des informations importantes pour l'optimisation et le fonctionnement d'une installation
- permet une utilisation plus intense des systèmes de récupération et de réduction grâce à l'optimisation de la planification.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

Faibles coûts de mise en œuvre. Effet positif sur les coûts de récupération ou de réduction.

**Moteur de la mise en œuvre**

Réduction des débits volumétriques du gaz rejeté. Coûts de récupération et de réduction.

**Littérature et installations de référence**

[54, Verfahrrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*059B, I\*

#### 4.3.1.8 Surveillance des émissions de gaz résiduaire

##### Description

Le mode de production discontinu d'un site de PCOF peut provoquer d'importantes variations des niveaux d'émission. Cela dépend de la situation réelle, ainsi :

- il y a moins de variation si le gaz rejeté par de nombreux procédés/opérations est relié à un système principal de récupération/réduction
- il y a davantage de variation si seules les chaînes de production uniques sont reliées à des systèmes individuels de récupération/réduction
- il y a davantage de variation si des pics dominants de débit volumétrique se produisent sans être amortis par le système de collecte des gaz ni réduits par les systèmes de récupération/réduction raccordés.

Lorsque l'on s'attend à des variations, la surveillance doit les refléter et, par conséquent, fournir des courbes d'émission au lieu de points échantillons isolés.

La figure 4.26 est un exemple tiré de \*056X\*. Dans cet exemple, deux chaînes de production en discontinu partagent un système de récupération/réduction. Le graphique se base sur des valeurs moyennes relevées toutes les 30 minutes au-dessus de la normale, le rapport de surveillance donne également les valeurs maximale, minimale et moyenne. En outre, la courbe obtenue peut être comparée aux opérations/procédés responsables, menés dans le même laps de temps.

Lorsque des substances potentiellement écotoxiques sont impliqués, leurs émissions sont de plus surveillées individuellement. Le tableau 4.23 en donne un exemple.

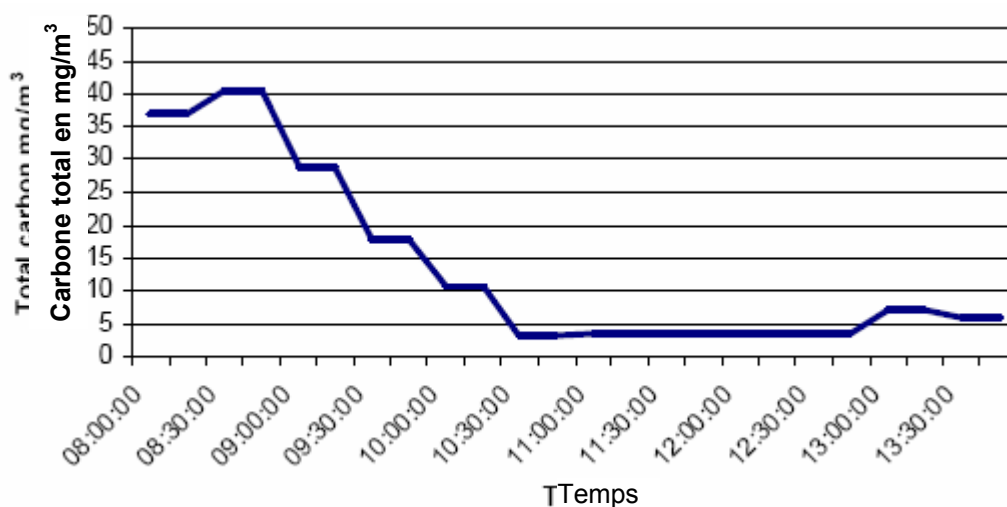


Figure 4.26 : courbe de COT dans deux chaînes de production partageant le même système de réduction

Substance	8 h 00 - 14 h 00											
COT	37	40,4	28,8	18	10,8	3,4	3,6	3,6	3,6	3,5	7	6
Oxyde de propylène	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Epichlorhydrine	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Chlorure de benzyle	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Formaldéhyde	-	<0,03	0,14	<0,03	0,07	0,07	0,18	-	-	-	-	-
HCl	<0,7	1,35	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	-	-	-	-	-	-
NH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	0,64	0,61	0,25	0,14	0,1	0,07

Tableau 4.23 : profil de surveillance de substances précises (mg/m<sup>3</sup>, valeurs relevées toutes les 30 minutes)

**Avantages pour l'environnement**

Fournit des données de surveillance très détaillées.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

Dans les installations qui exploitent de nombreux procédés différents reliés à une réduction des rejets, la mise en place d'un système de surveillance en continu des émissions de COV, utilisant par exemple un détecteur à ionisation de flamme (DIF), peut être nécessaire. Pour plus d'informations sur les « émissions de sources fixes » et « l'assurance qualité des systèmes automatiques de mesure », voir la norme NF EN 14181 [99, commentaires D2, 2005].

**Aspect économique**

L'allongement des temps d'échantillonnage et d'analyse/évaluation augmente les coûts. La surveillance en continu augmente les coûts.

**Moteur de la mise en œuvre**

Besoin de refléter la situation d'émission réelle.

**Littérature et installations de référence**

\*056X\*

**4.3.2 Flux de déchets des procédés unitaires****4.3.2.1 Flux de déchets de la N-acylation****Description**

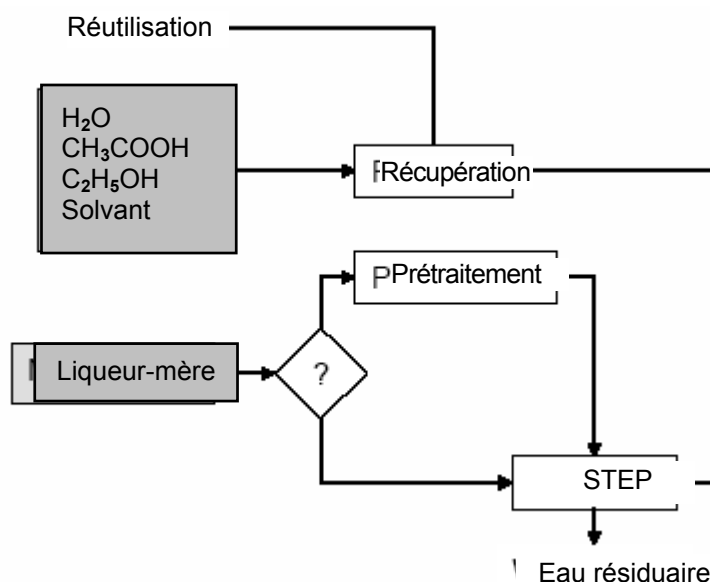
Les principaux flux de déchets de la N-acylation sont :

- les gaz rejetés contenant des composés à faible masse moléculaire, comme les acides acétiques ou l'éthanol et éventuellement des solvants, comme le xylène
- les liqueurs-mères contenant de grandes charges de composés à faible masse moléculaire et, selon le procédé, du produit perdu et des sous-produits, de l'aluminium et des AOX si du chlorure acétique est employé.

Les COV/solvants peuvent être récupérés par condensation dans le gaz rejeté et peuvent être réutilisés en interne ou vendus, si nécessaire, après une purification.

Si le procédé est réalisé dans une solution aqueuse, les liqueurs-mères sont très chargées en éthanol ou en acide acétique. C'est également le cas si la masse de la réaction est extraite après la réaction à l'aide d'un solvant organique. S'ils ne sont pas contaminés par du produit perdu faiblement dégradable ou par des sous-produits, ces flux d'eaux résiduelles devraient être facilement biodégradables, mais ils peuvent mettre à l'épreuve la capacité d'une STEP existante.

Si les conditions le permettent et que des rendements similaires peuvent être atteints, l'acétylation à l'anhydride acétique peut également avoir recours à un procédé par voie sèche (voir section 4.1.2.2).



**Figure 4.27 : techniques de récupération/réduction des flux de déchets provenant de la N-acylation**

Flux de déchet	Propriétés
Acétylation d'un 2-naphthylamine-8-acide sulfonique en solution aqueuse [9, Christ, 1999]	
Liqueurs-mères	Pour une tonne de produit : <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,2 tonne de sulfate d'ammonium</li> <li>• 1 tonne de DCO</li> <li>• 2 tonnes de boues résiduelles à la sortie de la STEP</li> </ul> STEP biologique

**Tableau 4.24 : exemple de traitement des flux de déchets de la N-acétylation**

#### Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

#### Effets croisés

Effets des techniques de récupération/réduction.

#### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

#### Aspect économique

Aucune information fournie.

#### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

#### Littérature et installations de référence

[9, Christ, 1999]

#### 4.3.2.2 Flux de déchets de l'alkylation aux halogénures d'alkyle

##### Description

Les flux de déchets attendus de l'alkylation aux halogénures d'alkyle sont :

- les rejets gazeux, contenant des COV issus des matières organiques et des réactions secondaires
- les flux d'eaux résiduaires, très chargés en matières organiques issues des matières organiques perdues et des réactions secondaires.

La formation de composés à faible masse moléculaire entraîne la présence de charges organiques dans les flux de déchets à la fois gazeux et aqueux. Le tableau 4.25 donne quelques exemples de flux de déchets de l'alkylation aux halogénures d'alkyle. La figure 4.28 représente le traitement de ces mêmes flux de déchets.

Les **rejets gazeux** sont traités par oxydation thermique ou, en cas de grande solubilité dans l'eau, par absorption dans des épurateurs à eau. La charge organique issue de l'absorption est ensuite traitée dans une STEP biologique.

Les concentrations élevées auxquelles on s'attend dans les flux d'eaux résiduaires sont généralement facilement biodégradables, mais elles peuvent mettre à l'épreuve la capacité d'une STEP. Il est sinon possible de déplacer les charges de composés à faible masse moléculaire vers la voie des gaz résiduaires en strippant le flux d'eau résiduaire à la vapeur. Par conséquent, il est possible d'exploiter un système d'oxydation thermique sans apport de chaleur extérieure.

Flux de déchets	Propriétés	Récupération / réduction
Méthylation avec chlorure de méthyle [15, Köppke, 2000]		
Flux d'eau résiduaire	Volume : 20 à 30 m³/h DCO : 20 g/l DBO₅ : 14 g/l	Stripping/STEP biologique et oxydation thermique  Voir également section 4.3.5.9
Gaz rejeté	2 000 m³/h par exemple, éther diméthylque, chlorure de méthyle	
Production de théobromine à l'aide de chlorure de méthyle et d'un catalyseur par transfert de phase [9, Christ, 1999]		
Liqueur-mère issue de la purification 1		Recyclée dans le procédé
Liqueur-mère issue de la purification 1	60 kg de DCO par tonne de produit	STEP biologique
Catalyseur usagé et résidu de filtration	50 kg de déchets par tonne de produit	Incinération
Production d'un PAP par alkylation dans une solution non aqueuse [67, UBA, 2004]		
Flux d'eau résiduaire issu d'une extraction en deux étapes avec du NaOH	DCO : 390 g/l DBO : 270 g/l Dégradabilité : 96%	STEP biologique
Flux d'eau résiduaire issu d'une extraction en deux étapes avec du H₂SO₄ ou de l'eau	DCO : 33 g/l DBO : 12 g/l Dégradabilité : 96% T <sub>N</sub> : 1,2 g/l	STEP biologique

Tableau 4.25 : exemples de traitement des flux de déchets de l'alkylation aux halogénures d'alkyle

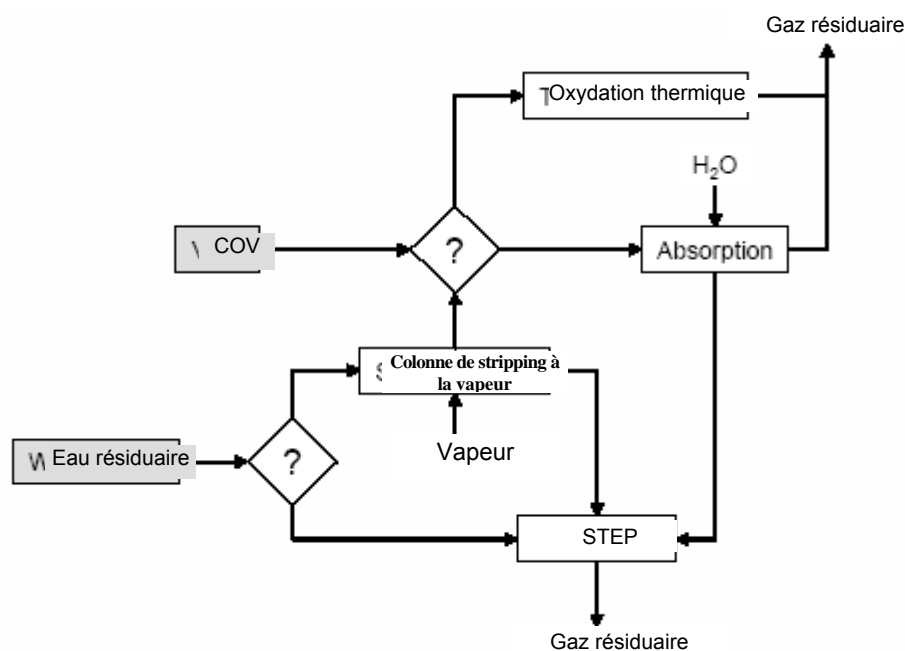


Figure 4.28 : techniques de récupération/réduction des flux de déchets de l'alkylation aux halogénures d'alkyle

**Avantages pour l'environnement**

Réduction des émissions, amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

**Effets croisés**

Effets des techniques de récupération/réduction.

**Données d'exploitation**



Aucune information fournie.

### Applicabilité

Applicable de manière générale.

### Aspect économique

Aucune information fournie.

### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des émissions, amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

### Littérature et installations de référence

Voir tableau 4.25.

#### 4.3.2.3 Flux de déchets de la condensation

##### Description

Les principaux flux de déchets de la condensation sont :

- les rejets gazeux, contenant des COV issus de l'utilisation de solvants ou de réactifs volatils
- les liqueurs-mères aqueuses ou organiques
- les flux d'eaux résiduares provenant d'extractions et de lavages du produit, contenant des charges organiques.

La figure 4.29 présente les techniques de traitement des flux de déchets de la condensation et donne quelques exemples de traitement de ces flux.

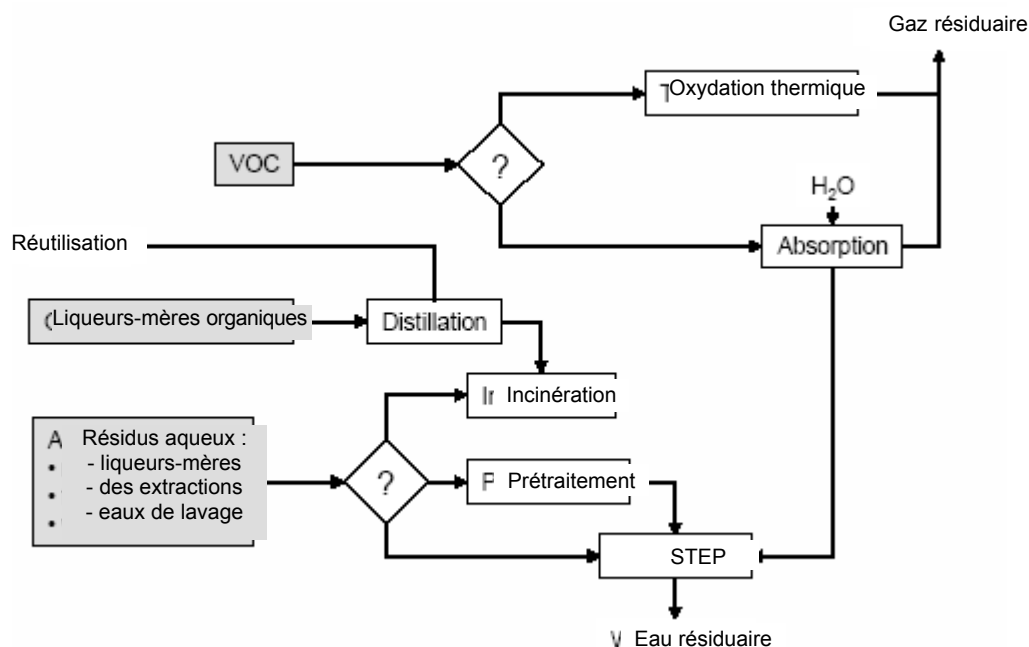


Figure 4.29 : techniques de récupération/réduction des flux de déchets de la condensation

Flux de déchet	Propriétés	Récupération/réduction
Production d'un intermédiaire pour un produit phytosanitaire [62, commentaires D1, 2004]		
Liquor-mère après filtration	Volume : 17 700 m <sup>3</sup> /an COT : 2,8 g/l, 50 kg/j, 49 t/an Dégradabilité : 73% AOX : 300 mg/l, 5,4 t/an	STEP biologique

Production d'un PAP [62, commentaires D1, 2004]		
Phases aqueuses issues des extractions et du lavage du produit	Volume : 10 m <sup>3</sup> /an DCO : 80 g/l, 800 kg/an DBO : 64g/l Dégradabilité : 47% T <sub>N</sub> : 43g/l	Elimination (incinération)

**Tableau 4.26 : exemples de traitement des flux de déchets de la condensation**

Les **rejets gazeux** sont traités par oxydation thermique ou, en cas de grande solubilité dans l'eau, par absorption dans des épurateurs à eau. La charge organique issue de l'absorption est ensuite traitée dans une STEP biologique.

Les **flux d'eaux résiduaires** sont envoyés en prétraitement, éliminés (incinération) ou envoyés en traitement direct dans la STEP biologique, principalement en fonction de la charge et de la capacité d'élimination biologique du contenu organique.

Les **résidus organiques** sont dirigés vers la distillation et la réutilisation, sur le site ou hors du site. Les résidus de distillation sont éliminés (incinération).

#### Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions, amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

#### Effets croisés

Effets des techniques de récupération/réduction.

#### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

#### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

#### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des émissions, amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

#### Littérature et installations de référence

[6, Ullmann, 2001, Winnacker, 1982 #16]

#### 4.3.2.4 Flux de déchets de la diazotation et de la copulation azoïque

##### Description

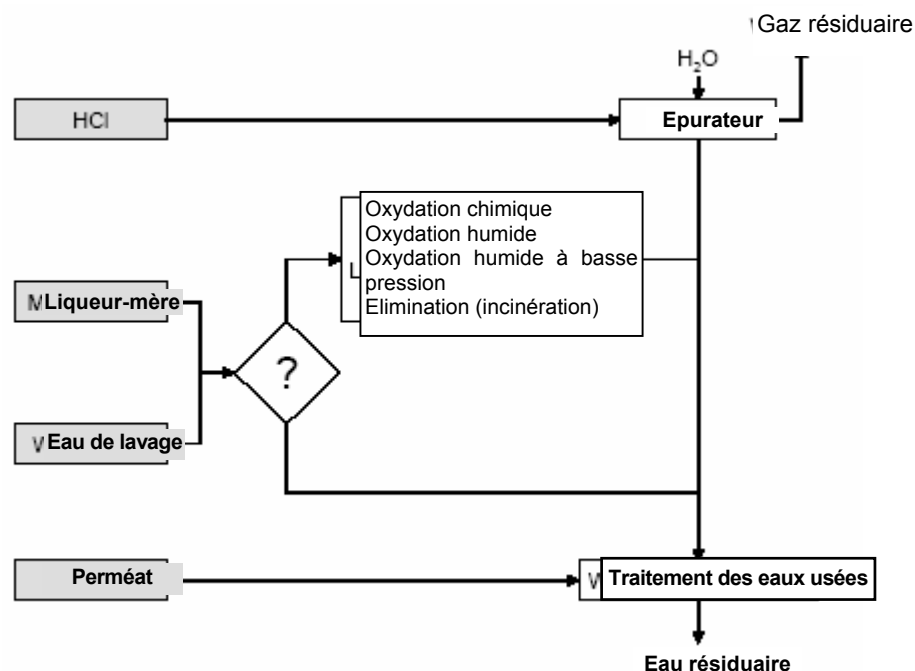
Les principaux flux de déchets de la diazotation et de la copulation azoïque sont :

- les rejets gazeux contenant du HCl de l'étape de diazotation
- la liqueur-mère, souvent très chargée en DCO réfractaire, en sel provenant d'une précipitation par ajout de sel, éventuellement en AOX (si des matières premières halogénées sont employées) et en métaux lourds issus de la formation de colorants à complexe métallifère
- l'eau de lavage, moins chargée en DCO réfractaire, contenant éventuellement des AOX (si des matières premières halogénées sont employées) et des métaux lourds issus de la formation de colorants à complexe métallifère

- le perméat issu de la perméation sous pression, contenant une faible quantité de DCO, éventuellement une faible quantité d'AOX (si des matières premières halogénées sont employées) et une quantité encore inférieure de sel.

La figure 4.30 représente les techniques de traitement des flux de déchets provenant de la diazotation et du couplage azoïque. Le tableau 4.27 présente quelques exemples de flux de déchets de la diazotation et de la copulation azoïque. Le tableau 4.28 donne des exemples issus de la fabrication de colorant azoïque impliquant des métaux lourds. Le tableau 4.29 détaille quelques exemples de traitement des liqueurs-mères.

Lorsque les charges et résultats d'un essai de Zahn-Wellens étaient disponibles, une DCO réfractaire selon le résultat de l'essai de capacité d'élimination biologique et de dilution dans un effluent de 2 000 m<sup>3</sup> a été calculée afin d'illustrer l'effet de la concentration en DCO dans l'eau résiduaire évacuée.



**Figure 4.30 : techniques de réduction appliquées aux flux de déchets provenant de la diazotation et du couplage azoïque**

Les gaz rejetés sont absorbés dans des épurateurs à eau.

Les liqueurs-mères et les eaux de lavage provenant de la fabrication de colorants azoïques hydrosolubles contiennent fréquemment une DCO élevée, dont la capacité d'élimination biologique est souvent faible. Cela se vérifie en particulier lorsque des matières premières n'ont pas réagi. Il est donc capital de vérifier s'il reste des composants de diazotation ou de copulation azoïque dans le mélange réactif.

Lorsque des matières premières halogénées sont utilisées, on peut s'attendre à une charge élevée d'AOX. Les liqueurs-mères et les eaux de lavage ayant une faible capacité d'élimination biologique sont prétraitées en amont du traitement biologique de l'effluent total. Les méthodes préférées sont notamment l'oxydation chimique, l'oxydation humide, l'oxydation humide à basse pression et l'élimination (incinération). Les perméats de la perméation sous pression sont habituellement moins chargés et sont traités en même temps que l'effluent total.

#### Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

#### Effets croisés

Effets des techniques de récupération/réduction.

Flux de déchet	Propriétés			Référence
Fabrication de colorants azoïques hydrosolubles				
Liqueur-mère, eau de lavage	Fabrication d'une tonne de colorant			
	Flux d'eau résiduaire : 7 tonnes			[9, Christ, 1999]
	Charge en sel : 1,5 tonne			
	Charge de DCO : 50 kg			
Liqueurs-mères				
	COT	DBO/COT	Elimination du COD* au bout de 13 jours (essai de Zahn-Wellens)	
	mg/l			
Colorant diazoïque		0,2	16%	[17, Schönberger, 1991]
Colorant azoïque dispersé		0,4	35%	
Colorant azoïque dispersé	1 170	0,9	41%	
Colorant azoïque dispersé	1 330	0,5	48%	
Colorant azoïque dispersé	1 970	0,8	49%	
Colorant azoïque dispersé	953	0,4	51%	
Colorant azoïque dispersé	1 170	0,6	54%	
Colorant monoazoïque nitré	10 200	0,3	72%	
Colorant monoazoïque nitré	8 490	0,2	72%	
Colorant monoazoïque nitré		1,5	75%	
Colorant monoazoïque nitré	1 140	1,2	75%	
Colorant monoazoïque nitré	1 560	1,7	76%	
Colorant azoïque pour laine		0,5	95%	
* Carbone organique dissous				

Tableau 4.27 : exemples de flux de déchets de la diazotation et de la copulation azoïque

			<b>Dilué dans 2 000 m<sup>3</sup></b> ( <sup>1</sup> voir note)
<b>Formation d'un mélange coordonné 1:2 de colorant azoïque Cr et d'acétate de chrome *015D, I, O, B*</b>			
Liqueur-mère 15 m <sup>3</sup> /lot	COT	47 000 mg/l	
	DCO	76 000 mg/l	
	DBO/COT	0,12	
	Dégradabilité (Zahn-Wellens)	100%	
	NH <sub>4</sub> -N	56 000 mg/l	
	Chrome	32 mg/l	0,24 mg/l
Eau de lavage 12 m <sup>3</sup> /lot	COT	40 000 mg/l	
	DCO	9 000 mg/l	
	Dégradabilité (Zahn-Wellens)	100%	
	NH <sub>4</sub> -N	4 000 mg/l	
	Chrome	3 mg/l	0,018 mg/l
<b>Formation d'un colorant azoïque Cr coordonné 1:2 *015D, I, O, B*</b>			
Liqueur-mère 20 m <sup>3</sup> /lot	COT	5 000 mg/l	
	AOX	410 mg/l	
	Dégradabilité (Zahn-Wellens)	90%	
	Chrome	47 mg/l	0,47 mg/l
<b>Formation d'un colorant azoïque Cr avec de l'acétate de chrome *015D, I, O, B*</b>			
Liqueur-mère 20 m <sup>3</sup> /lot	COT	40 000 mg/l	
	Dégradabilité	100%	
	Chrome	130 mg/l	
	NH <sub>4</sub> -N	50 000 mg/l	
Eau de lavage 60 m <sup>3</sup> /lot	COT	2 000 mg/l	
	Dégradabilité	95%	
	Chrome	8 mg/l	
	NH <sub>4</sub> -N	1 400 mg/l	
<b>Formation d'un colorant azoïque Cr par synthèse en enceinte unique *015D, I, O, B*</b>			
Liqueur-mère	Chrome	165 mg/l	
Eau de lavage 1	Chrome	200 mg/l	
Eau de lavage 2	Chrome	50 mg/l	
<sup>1</sup> Concentration calculée après dilution dans un effluent total de 2 000 m <sup>3</sup> sans prétraitement			

**Tableau 4.28 : exemples de flux de déchets issus de la fabrication de colorants azoïques impliquant des métaux lourds**

[51, UBA, 2004]				
			Destination	DCO après dégradation et dilution dans 2 000 m <sup>3</sup> (* voir note)
Exemple 1	<b>Liqueur-mère</b>		Traitement biologique	35 mg/l
	Volume par lot	10 m <sup>3</sup>		
	DCO	70 g/l		
	DBO/COT	0,01		
	Dégradabilité	90%		
	SO <sub>4</sub>	5 g/l		
	<b>Eau de lavage</b>		Traitement biologique	45 mg/l
	Volume par lot	15 m <sup>3</sup>		
	DCO	30 g/l		
	DBO/COT	0,02		
	Dégradabilité	80%		
Exemple 2	<b>Liqueur-mère</b>		Prétraitement par oxydation humide à basse pression	63 mg/l
	Volume par lot	18 m <sup>3</sup>		
	DCO	20 g/l		
	Dégradabilité	65%		
	<b>Eau de lavage</b>		Traitement biologique	21 mg/l
	Volume par lot	16 m <sup>3</sup>		
	DCO	13 g/l		
Exemple 3	<b>Liqueur-mère</b>		Prétraitement par oxydation humide à haute pression ou par incinération	163 mg/l
	Volume par lot	10 m <sup>3</sup>		
	DCO	50 g/l		
	Dégradabilité	35%		
Exemple 4	<b>Liqueur-mère</b>		Traitement biologique	106 mg/l
	Volume par lot	9,5 m <sup>3</sup>		
	DCO	32 g/l		
	Dégradabilité	30%		
Exemple 5	<b>Liqueur-mère</b>		Traitement biologique	6 mg/l
	Volume par lot	16 m <sup>3</sup>		
	DCO	16 g/l		
	Dégradabilité	95%		
	SO <sub>4</sub>	2 t		
Exemple 6	<b>Liqueur-mère</b>		Prétraitement par oxydation humide à haute pression	92,5 mg/l
	Volume par lot	19 m <sup>3</sup>		
	DCO	370 kg		
	DBO <sub>5</sub>	60 kg		
	Dégradabilité	50%		
	<b>Eau de lavage</b>		Traitement biologique	30 mg/l
	DCO	110 kg		
	DBO <sub>5</sub>	20 kg		
	Dégradabilité	45%		

\*DCO réfractaire selon le résultat de l'essai de capacité d'élimination biologique et de la dilution dans 2 000 m<sup>3</sup>.

**Tableau 4.29 : exemples de liqueurs-mères et d'eaux de lavage de la diazotation/copulation azoïque**

#### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

### Applicabilité

Applicable de manière générale.

L'adsorption sur charbon actif est une autre solution de prétraitement avant le traitement biologique des eaux résiduaires [99, commentaires D2, 2005].

### Aspect économique

Aucune information fournie.

### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

### Littérature et installations de référence

[9, Christ, 1999, 17, Schönberger, 1991, 51, UBA, 2004],

#### 4.3.2.5 Flux de déchets de l'halogénéation

##### Description

Les principaux flux de déchets de l'halogénéation sont :

- les rejets gazeux contenant des halogènes, l'acide hydrohalogéné correspondant et les COV/HH. Les charges dépendent des réactifs et des conditions de réaction.
- la liqueur-mère aqueuse contenant des charges élevées de DCO/AOX dues aux sous-produits et au produit perdu
- les eaux de lavage contenant moins de DCO/AOX dus aux sous-produits et produit perdu
- la liqueur-mère organique contenant du solvant, des sous-produits et du produit perdu
- les résidus de distillation et les sous-produits non souhaités contenant un mélange de composés halogénés.

La figure 4.31 représente le traitement des flux de déchets issus de l'halogénéation.

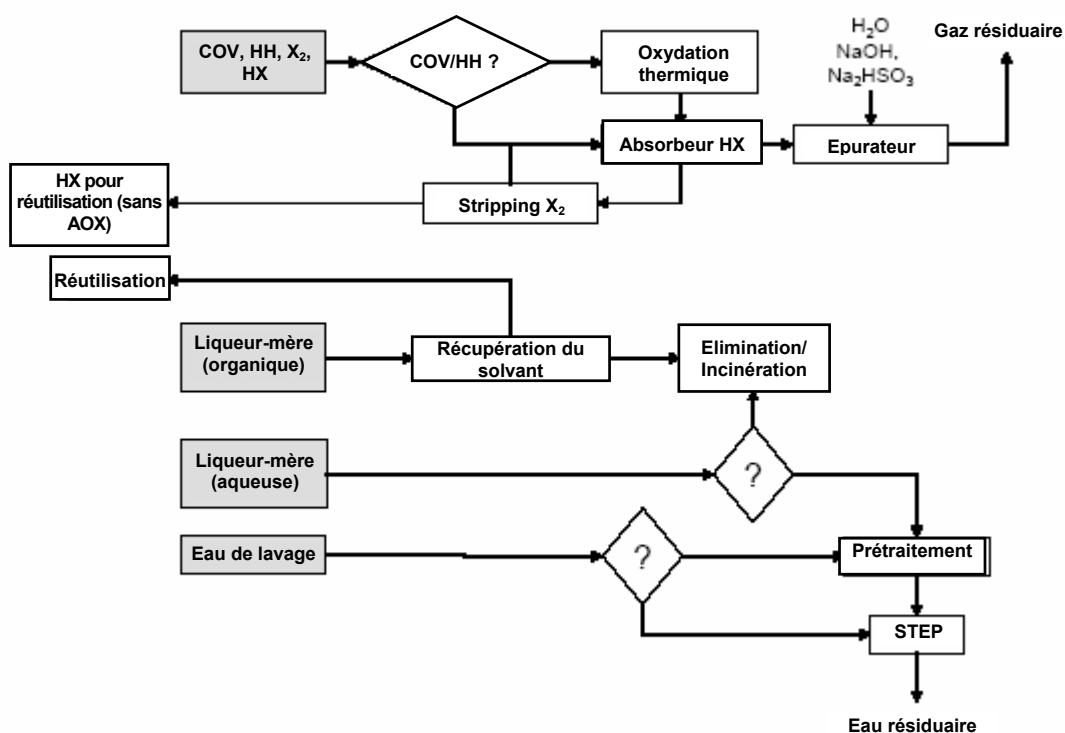


Figure 4.31 : techniques de récupération/réduction des flux de déchets de l'halogénéation

Le tableau 4.30 donne quelques exemples de flux de déchets de l'halogénéation. Les **gaz rejetés** contiennent HX, X<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et des COV/HH. Une grande partie de l'halogène (80% dans le cas du chlore) peut être retiré dans une colonne d'épuration (par exemple, une colonne à bulles) contenant un composant facile à halogéner, de préférence une matière première utilisée dans le procédé d'halogénéation, et un catalyseur (voir aussi section 4.3.5.5). Le gaz résiduaire est ensuite brûlé à des températures avoisinant 1 100 °C et pendant un temps de séjour d'une à deux secondes, afin de faire disparaître les HH. Si le gaz résiduaire ne contient pas de HH, les oxydants sont chauffés à des températures inférieures afin de réduire la formation de NO<sub>x</sub> (environ 800 °C, pendant un temps de séjour de 0,75 seconde). L'halogénure d'hydrogène est ensuite absorbé dans l'eau par un épurateur. Après le stripping, on peut obtenir un acide hydrohalogéné sans AOX, de qualité marchande (voir également section 4.3.5.2). Après quoi, le flux de gaz est traité dans un autre épurateur pour retirer l'halogène restant. Une autre option consiste à éliminer par lavage les constituants organiques du gaz réactif, à l'aide d'un solvant à point d'ébullition élevé dans une autre colonne d'épuration. Si le gaz rejeté ne contient pas les proportions requises de composés organiques, le traitement se limite aux étapes d'épuration.



Flux de déchet	Propriétés	Récupération/réduction
<b>Chloration de la chaîne latérale</b> [15, Köppke, 2000]		
HCl <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , chlorotoluène (et N <sub>2</sub> )	Débit : 500 m <sup>3</sup> /h HCl : 720 kg/h Cl <sub>2</sub> : 31 kg/h Chlorotoluène : 14 kg/h N <sub>2</sub> : 45 kg/h	Oxydation thermique Récupération de HCl Destruction de Cl <sub>2</sub>
Résidu de distillation et sous-produits non souhaités (issus de la production de 100 t de chlorure de p-chlorobenzyle, 454,7 t de p-chlorobenzaldéhyde et 141 t chlorure de p-chlorobenzoyl)	40,9 tonnes, contenant du p-chlorobenzalchlorure, du p-chlorobenzotrichlorure et des polymères valeur calorique : 25 000 kJ/kg	Incinération
<b>Bromuration d'un acide carbonique avec co-production de CH<sub>3</sub>Br</b> *007I*		
HBr, Br <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> Br Evacuation par lot vers l'absorbeur de HBr	Débit (max.) : 250 m <sup>3</sup> /h HBr : 11 350 kg Br <sub>2</sub> : 750 kg N <sub>2</sub> : 1 000 kg CH <sub>3</sub> OH : 350 kg CH <sub>3</sub> Br : 100 kg	Récupération du HBr Epurateurs (voir également section 4.3.5.4)
<b>Fabrication d'un acide de bromamine</b> [16, Winnacker et Kuechler, 1982]		
Liqueur-mère	Par lot, en commençant par 180 kg de 1-aminoanthraquinone-2-acide sulfonique Perte de 26 kg de matière première	
<b>Fabrication d'un intermédiaire par chloration (et oxydation partielle)</b> [67, UBA, 2004]		
Liqueur-mère issue d'une cristallisation/filtration		Elimination/incinération
Eaux résiduaires de l'épuration et du lavage du produit	Volume : 400 m <sup>3</sup> /an COT : 105 g/l (40 kg/j, 41 t/an) AOX : 16 g/l (6 kg/j) Dégradabilité : 94%	STEP biologique
<b>Fabrication de 4-chloro-3-méthylphénol par chloration</b> [26, GDCh, 2003]		
Gaz rejetés		Oxydation thermique/épurateurs
<b>Fabrication d'acide trichloroacétique / trichloroacétate de Na</b> [26, GDCh, 2003]		
Gaz rejetés		Oxydation thermique/épurateurs
<b>Fabrication de p-dichlorobenzène</b> [26, GDCh, 2003]		
Gaz rejetés		Oxydation thermique/épurateurs
<b>Fabrication de chlorure de benzyle par chloration de la chaîne latérale</b> [26, GDCh, 2003]		
Gaz rejetés		Oxydation thermique/épurateurs
Eau résiduaire issue de l'épuration		STEP biologique

Tableau 4.30 : exemples de traitement des flux de déchets de l'halogénéation

**Résidus de distillation, sous-produits non souhaités.** Les composés aromatiques contenant plus de 1% de chlore à liaison organique sont brûlés dans des fours qui garantissent des températures de réaction et des temps de séjour suffisants pour réduire les émissions de polychlorodibenzo dioxine/furanne. En cas d'excédent d'oxygène, les composés halogénés se convertissent en halogénure d'hydrogène, dioxyde de carbone et eau. L'halogénure d'hydrogène est retiré du gaz de combustion par des épurateurs à eau. Pour plus d'informations, consulter le BREF sur l'incinération des déchets [103, Commission Européenne, 2005].

Les **liqueurs-mères aqueuses** ont de fortes concentrations en DCO/AOX dotées de propriétés réfractaires ou toxiques. Un prétraitement spécial a lieu en amont du traitement de l'effluent total. Sinon, ces flux d'eaux résiduaires sont éliminés (incinérés).

Il faut également envisager un prétraitement des **eaux de lavage**, en fonction des charges réfractaires ou des propriétés toxiques, ou leur traitement dans la STEP biologique.

### Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions, amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

### Effets croisés

Effets des techniques de récupération/réduction.

### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

### Applicabilité

Applicable de manière générale.

### Aspect économique, moteur de la mise en œuvre

*Aucune information fournie.*

### Littérature et installations de référence

Voir tableau 4.30.

#### 4.3.2.6 Flux de déchets de la nitration

##### Description

Les principaux flux de déchets de la nitration sont :

- les rejets gazeux, contenant des  $\text{SO}_x$  et des  $\text{NO}_x$  issus des réactions oxydantes secondaires, et les COV. Les charges dépendent de la température et de la puissance de l'acide mélangé.
- la liqueur-mère provenant de la séparation de phase ou de la filtration, qui contient des charges élevées de sous-produits organiques (et de produit perdu) et d'acide mélangé dilué
- l'eau de lavage du produit, contenant d'éventuels isomères non souhaités et des sous-produits organiques, en particulier des composés phénoliques en cas de nitration aromatique
- les rejets gazeux dus à la recristallisation du produit à l'aide d'un solvant organique, contenant des COV
- les résidus de distillation et éventuellement des isomères non souhaités
- le second filtrat de la recristallisation, phase aqueuse ou organique moins concentrée en sous-produits organiques et isomères non souhaités.

Le tableau 4.31 donne quelques exemples de flux de déchets de la nitration. La figure 4.32 représente les techniques de réduction appliquées.

Origine du flux de déchet	Propriétés	Destination
Mononitration du toluène *087I*	Acide usagé	Régénération
	Eau de lavage des alcalis, pH 10 jusqu'à 2 m <sup>3</sup> /h, DCO : 20 000 mg/l isomères du nitrotoluène : 4 750 mg/l nitrocrésols : 11 200 mg/l non dégradable T <sub>N</sub> : 5 400 mg/l	Oxydation humide à l'air
Fabrication de TNT *062E*	Acide usagé	Régénération
	« Eau rouge » non dégradable de la purification (voir également section 4.2.22) des nitrotoluènes asymétriques (6 à 7% des TNT)	Incinération
Fabrication de nitroglycol *45E*	NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub>	Epuration
[15, Köppke, 2000]	NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , COV	
	Les charges dépendent de la température et de la puissance de l'acide mélangé NO <sub>x</sub> : jusqu'à 400 g/m <sup>3</sup>	
Fabrication d'un intermédiaire pour un PAP (346 kg de produit) *025A, I*	Liqueur-mère : 2 810 litres 1. eau de lavage : 4 500 litres 2. eau de lavage/méthanol : 2 300 litres	Incinération
Fabrication de nitrocellulose *044E*	NO <sub>x</sub> : 10,2 g/m <sup>3</sup>	Récupéré par épuration, recyclage de l'acide nitrique ou vente à l'industrie des engrais
Fabrication d'acide H (séquence de sulfonation, nitration, fusion alcaline) [9, Christ, 1999]	Rejets gazeux	Oxydation thermique
	Liqueur-mère	Oxydation humide à haute pression

**Tableau 4.31 : exemples des flux de déchets de la nitration**

Les liqueurs-mères sont des acides sulfuriques dilués, elles peuvent être régénérées (par exemple, l'acide usagé issu du lavage à l'acide après la nitration de nitrocellulose contient 40% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 % d'acide nitrique et 35% de H<sub>2</sub>O). Alors que la plupart des composés nitroaromatiques sont faiblement solubles, leurs dérivés avec un ou plusieurs groupements d'acide sulfonique sont modérément hydrosolubles et les nitrophénols peuvent être éliminés par lavage dans du NaOH dilué. Etant donné la possibilité de toxicité et/ou de faible biodégradabilité des composés nitroaromatiques ou des nitrophénols, l'eau de lavage nécessite un prétraitement spécial, par exemple une adsorption sur du charbon actif ou sur des résines échangeuses d'ion. Sinon, on applique un prétraitement oxydant. Les eaux de lavage et les filtrats de la recrystallisation peuvent parfois être réutilisées dans le procédé à la place d'eau neuve.

### Avantages pour l'environnement

### Effets croisés

## Données d'exploitation

## Applicabilité

## Aspect économique

## Moteur de la mise en œuvre

## Littérature et installations de référence

## Produits de chimie organique fine

#### 4.3.2.7 Flux de déchets de la réduction des composés aromatiques nitrés

##### Description

Les principaux flux de déchets des procédés de nitration sont :

- les rejets gazeux de l'étape de réduction, contenant des COV et éventuellement des traces de composés soufrés
- les résidus solides issus de la réduction du fer, contenant des oxydes de fer et des composés organiques
- les catalyseurs
- les liqueurs-mères aqueuses obtenues après distillation par entraînement à la vapeur, extraction, séparation de phase ou précipitation par ajout de sel et filtrage, contenant des charges élevées de DCO et/ou AOX, en fonction de la solubilité et du degré d'halogénéation des matières premières, éventuellement des composés soufrés et des catalyseurs résiduels (par exemple, du nickel)
- les liqueurs-mères organiques.

Le tableau 4.32 donne quelques exemples des propriétés et du traitement des flux de déchets issus de la réduction des composés aromatiques nitrés. La figure 4.33 représente les techniques de traitement.

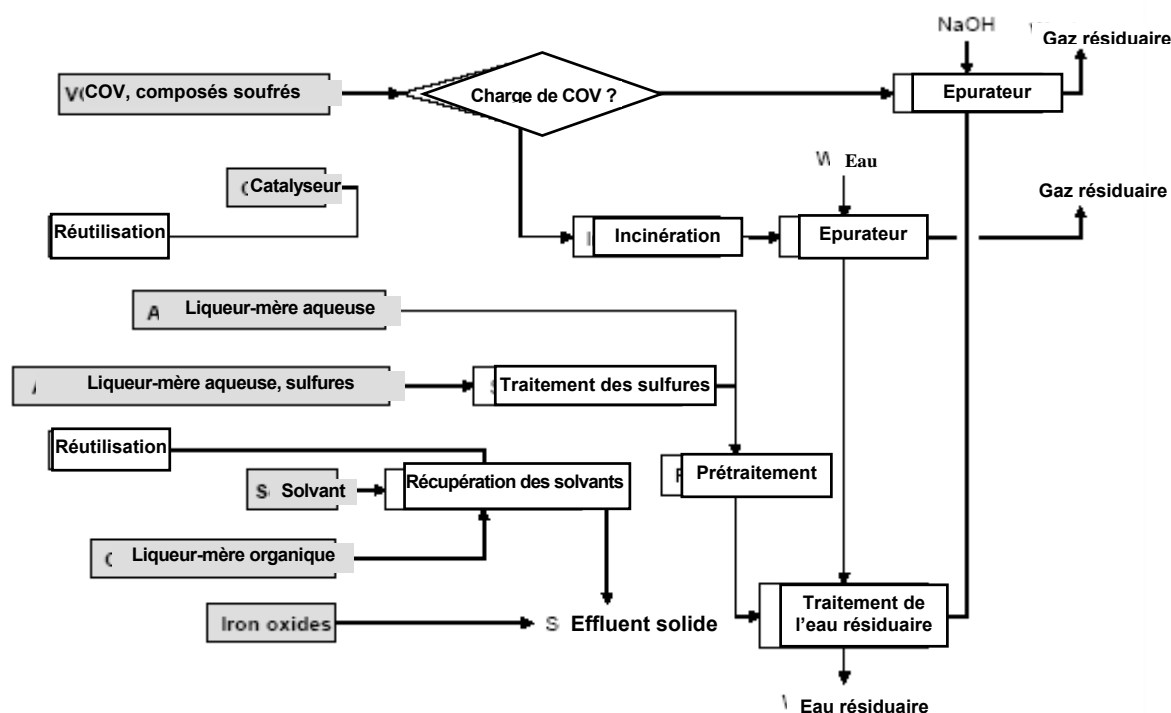


Figure 4.33 : traitement des flux de déchets issus de la réduction des composés nitroaromatiques

Les rejets gazeux sont traités par incinération associée à une épuration du gaz de combustion ou uniquement par épuration, en fonction de la charge de COV.

La réduction du fer produit de grandes quantités d'oxydes de fer résiduels contaminés par des composés organiques qui doivent être éliminés. Malgré les coûts supplémentaires d'élimination, la réduction du fer demeure utilisée pour les produits à faible volume (moins de 100 tonnes par an), en raison des coûts d'investissement élevés de l'équipement du procédé catalytique.

Flux de déchet	Propriétés	Traitement
<b>Réduction catalytique du p-nitrotoluène avec H<sub>2</sub></b> [16, Winnacker et Kuechler, 1982]		
(Fabrication de 1 tonne de toluidine)		
Résidus solides	2 kg	
Flux d'eau résiduaire	0,4 m <sup>3</sup> saturé de base	
<b>Réduction catalytique d'un intermédiaire</b> *018A, I*		
Liqueur-mère	1,84 kg de nickel/lot, après filtration	Précipitation/filtration, STEP biologique
<b>Réduction du p-nitrotoluène avec du fer</b> [16, Winnacker et Kuechler, 1982]		
(Fabrication de 1 tonne de toluidine)		
Résidus solides	2,2 t (2,17 t d'oxyde de fer, 30 kg de matières organiques)	
Flux d'eau résiduaire	20 m <sup>3</sup> saturés de base	
<b>Fabrication de 4-aminodiphénylamine par réduction catalytique</b> [26, GDCh, 2003]		
Flux d'eau résiduaire		STEP biologique
Gaz rejeté		Oxydation thermique
<b>Fabrication de 2,4-dichloroaniline par réduction catalytique</b> [26, GDCh, 2003]		
Flux d'eau résiduaire		Absorption sur du charbon actif, stripping, STEP biologique
Gaz rejeté		Oxydation thermique / épurateur
<b>Fabrication de 2,5-dichloroaniline par réduction catalytique</b> [26, GDCh, 2003]		
Flux d'eau résiduaire		Absorption sur du charbon actif, stripping, STEP biologique
Gaz rejeté		Oxydation thermique / épurateur
<b>Fabrication de 3,4-dichloroaniline par réduction catalytique</b> [26, GDCh, 2003]		
Flux d'eau résiduaire		Absorption sur du charbon actif, stripping, STEP biologique
Gaz rejeté		Oxydation thermique / épurateur
<b>Fabrication de p-chloroaniline par réduction catalytique</b> [26, GDCh, 2003]		
Gaz résiduaire		Oxydation thermique / épurateur
<b>Fabrication de 2,4,5-trichloroaniline par réduction catalytique</b> [26, GDCh, 2003]		
Flux d'eau résiduaire		Absorption sur du charbon actif, stripping, STEP biologique
Gaz rejeté		Epurateur (système fermé)

**Tableau 4.32 : traitement des flux de déchets issus de la réduction des composés nitroaromatiques**

Le catalyseur est récupéré et réutilisé.

En fonction de la solubilité de l'amine aromatique produite, les liqueurs-mères aqueuses contiennent une DCO élevée et, si le composé de départ est halogéné, des charges d'AOX élevées. Une solubilité élevée est attendue, en particulier en présence de substituants hydrophiles supplémentaires (par exemple, -Cl, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H). La biodégradabilité dépend également de la matière première ou du produit de départ. En cas de faible biodégradabilité ou de propriétés toxiques, un traitement spécial est réalisé en amont du traitement biologique de l'effluent total. Les liqueurs-mères de la réduction du sulfure alcalin nécessitent un prétraitement spécial afin de retirer les composés soufrés, qui implique généralement la précipitation sous forme de sulfures métalliques.

#### Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

#### Effets croisés

Effets des techniques de récupération/réduction.

#### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

**Littérature et installations de référence**

[16, Winnacker et Kuechler, 1982, 26, GDCh, 2003].

#### 4.3.2.8 Flux de déchets de la sulfonation

##### Description

Les principaux flux de déchets des procédés de sulfonation sont :

- les rejets gazeux, contenant du  $\text{SO}_2$  issu des réactions oxydantes, du  $\text{SO}_3$  issu de l'utilisation d'oléum, du  $\text{HCl}$  issu de l'emploi de  $\text{SOCl}_2$  et des COV. Les charges dépendent des réactifs (composé aromatique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oléum) et de la température.
- le gypse contaminé et le  $\text{CaCO}_3$  issu du chaulage/de la carbonatation ou le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de la neutralisation
- la liqueur-mère de la première étape d'isolement du produit, contenant une grande charge de sous-produits organiques (et de produit perdu), de l'acide sulfurique non converti et éventuellement du sel (issu de la précipitation par ajout de sel ou de la neutralisation)
- l'eau de lavage du produit, contenant des concentrations inférieures de sous-produit organique, d'acide sulfurique et de sels
- le deuxième filtrat de la recristallisation, contenant des concentrations inférieures de sous-produit organique, d'acide sulfurique et de sels
- des auxiliaires de filtration : charbon de bois, terre de diatomée, kieselguhr ou autres, contenant des impuretés organiques.

Le tableau 4.33 donne quelques exemples de flux de déchets issus de la sulfonation. Le tableau 4.34 présente des exemples de traitement de ces flux de déchets. Lorsque les charges et résultats d'un essai de Zahn-Wellens étaient disponibles, une DCO réfractaire selon le résultat de l'essai de capacité d'élimination biologique et de dilution dans un effluent de 2 000  $\text{m}^3$  a été calculée afin d'illustrer l'effet sur la concentration en DCO de l'eau résiduaire évacuée.

La figure 4.34 représente les techniques de traitement

Flux de déchet	Propriétés
	[15, Köppke, 2000]
$\text{SO}_2$ , $\text{SO}_3$ , $\text{HCl}$ , COV	Les charges dépendent des réactifs (composés aromatiques, $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oléum, $\text{SOCl}_2$ ) et de la température. Lorsque de l'oléum est employé : $\text{SO}_3$ jusqu'à 35 $\text{g/m}^3$ + $\text{SO}_2$
Gypse, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{CaCO}_3$	Contaminé
Liqueur-mère	DCO >20 000 mg/l DBO <sub>5</sub> 2 500 à 4 000 mg/l Capacité d'élimination biologique 30 à 60% AOX jusqu'à 200 mg/l La charge d'AOX dépend des matières premières.
Eau de lavage	DCO <1 000 mg/l DBO <sub>5</sub> 40 à 100 mg/l Capacité d'élimination biologique 30 à 60% AOX jusqu'à 20 mg/l La charge d'AOX dépend des matières premières.
Second filtrat	
Auxiliaires de filtration	Charbon, terre de diatomées, kieselguhr ou matière similaire

**Tableau 4.33 : exemple de flux de déchets de la sulfonation**

Le problème environnemental essentiel est lié à la liqueur-mère issue de la première étape d'isolement du produit. La liqueur-mère est de l'acide sulfurique dilué qui contient une charge élevée de DCO (acides arylsulfoniques) et éventuellement une charge d'AOX élevée (provenant de matières premières halogénées ou d'un ajout de  $\text{SOCl}_2$ ).



[51, UBA, 2004]					
Exemple 1	Liqueur-mère		Le procédé a été modifié en procédé continu, la récupération de l'acide se fait dans une installation externe		
	Volume par lot	23 m³			
	DCO par lot	550 kg			
	AOC par lot	5 kg			
	DBO <sub>5</sub> /COT	0,06			
			Traitement	DCO après dégradation et dilution dans 2 000 m³ (* voir note)	
Exemple 2	Liqueur-mère 1		Prétraitement par oxydation humide à haute pression	979 mg/l	
	Volume par lot	60 m³			
	COT	12 g/l			
	Dégradabilité (Zahn-Wellens)	15%			
	Liqueur-mère 2			128 mg/l	
	Volume par lot	6 m³			
	DCO	45 g/l			
	DBO <sub>5</sub>	0,4 g/l			
	Dégradabilité	5%			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14 g/l				
Exemple 3	Acide usagé (liqueur-mère 1)		Récupération dans une usine d'acide sulfurique externe		
	Poids en tonnes	21			
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75%			
	COT	560 kg			
	Liqueur-mère 2		Traitement biologique	20,5 mg/l	
	Volume par lot	50 m³			
	DCO	2,7 g/l			
	DBO <sub>5</sub>	0,28 g/l			
	Dégradabilité	70%			
AOX	26 mg/l				
SO <sub>4</sub>	70 g/l				
Exemple 4	Liqueur-mère		Après optimisation du procédé par extraction et réutilisation	30,8 mg/l	
	Volume par jour	6 m³			
	COT	3,6 g/l 20 kg/t			
	Dégradabilité	11%			
Exemple 5	Eau de nettoyage		Eau résiduaire provenant du nettoyage de l'équipement, deux étapes		
	Volume par tonne	4 + 9 m³			
	COT par tonne	3 + 6 kg			
	Dégradabilité	45%			
* DCO réfractaire selon le résultat de l'essai de capacité d'élimination biologique et la dilution dans 2 000 m³					

Tableau 4.34 : exemples de flux d'eaux résiduelles provenant de la sulfonation

La majorité des acides arylsulfoniques sont faiblement biodégradables et nécessitent donc un prétraitement spécial. Le destin ultérieur de la liqueur-mère dépend de la méthode employée pour isoler le produit :

- si l'acide arylsulfonique peut être précipité à partir d'une solution d'acide sulfurique sans neutralisation ou ajout de sel, l'acide usagé peut être récupéré dans une usine d'acide sulfurique
- si la liqueur-mère contient des sels (dus à la précipitation par ajout de sel ou à la neutralisation), le traitement peut faire appel à des procédés perfectionnés d'oxydation humide (par exemple oxydation humide à basse ou à haute pression) qui permettent ensuite une dégradation efficace dans les stations d'épuration biologiques

- l'exemple 3 du tableau 4.34 présente un cas dans lequel le flux d'eau résiduaire contient une charge de COT relativement faible, ce qui rend inefficace l'incinération ou l'oxydation humide. Ce flux est donc uniquement traité dans la STEP biologique (capacité d'élimination biologique : 70%)

Les eaux de lavage et les filtrats de la recristallisation peuvent être réutilisées dans la cristallisation primaire à la place d'eau neuve.

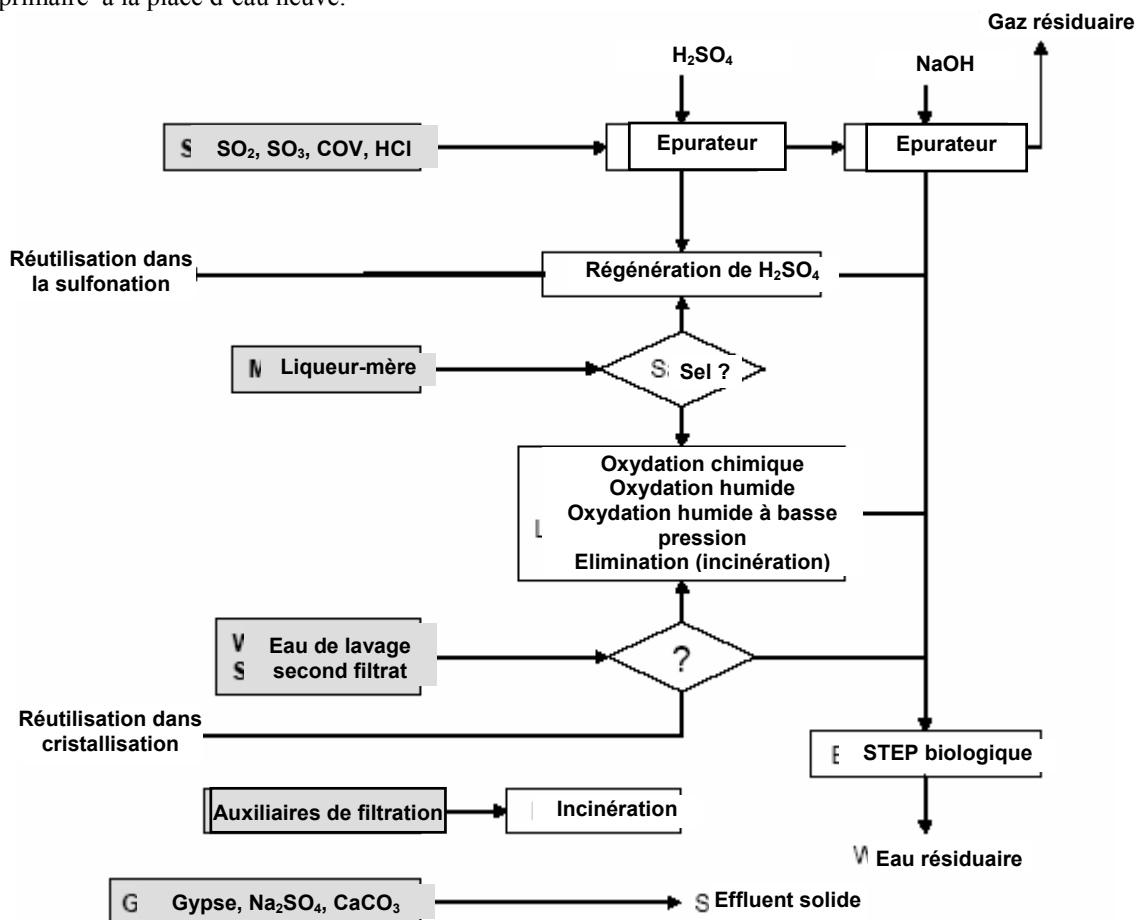


Figure 4.34 : techniques de réduction appliquées aux flux de déchets de la sulfonation

#### Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

#### Effets croisés

Effets des techniques de récupération/réduction.

#### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

#### Aspect économique

Aucune information fournie.

#### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

#### Littérature et installations de référence

[16, Winnacker et Kuechler, 1982, 26, GDCh, 2003].

#### 4.3.2.9 Flux de déchets de la sulfonation avec $\text{SO}_3$

##### Description

Les principaux flux de déchets de la sulfonation avec  $\text{SO}_3$  sont :

- les rejets gazeux contenant du  $\text{SO}_2$ , du  $\text{SO}_3$  et des COV, selon le cas
- la liqueur-mère contenant du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et des charges élevées de DCO (produit perdu, sous-produits)
- l'eau de lavage contenant des charges moindres de DCO (produit perdu, sous-produits).

La figure 4.35 représente les techniques de réduction appliquées.

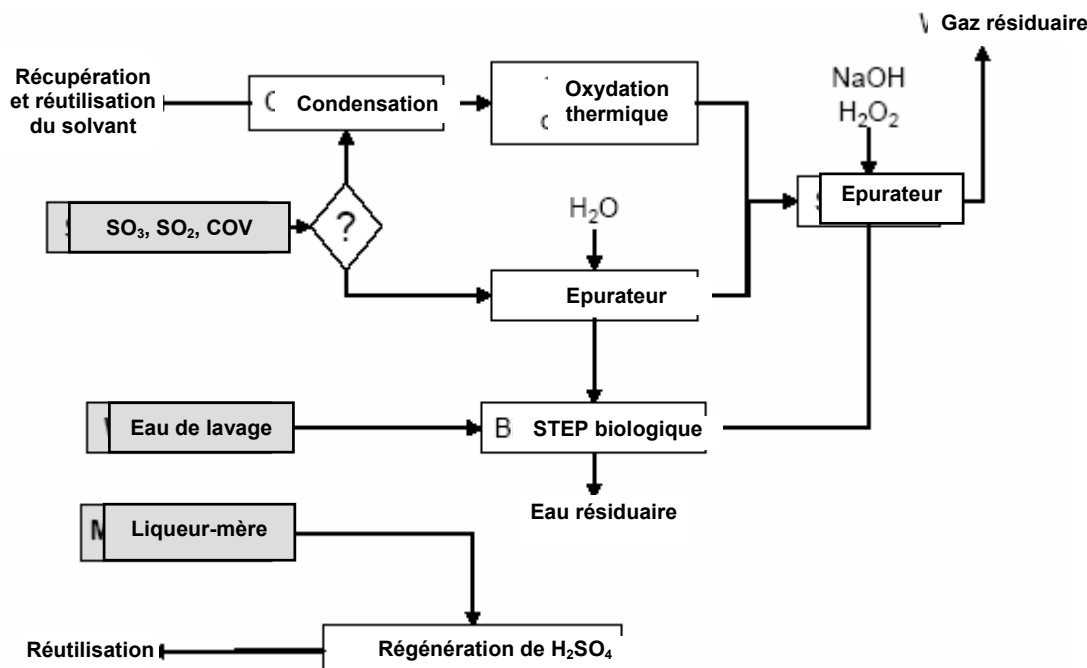


Figure 4.35 : techniques de réduction appliquées à la sulfonation avec  $\text{SO}_3$

**Rejet gazeux.** Si des solvants halogénés sont employés, la charge de COV du gaz rejeté passe dans un condenseur pour être récupérée puis elle est détruite par oxydation thermique (températures d'environ 1 100 °C et temps de séjour de 1 à 2 s) et le gaz de combustion est traité.

Si les COV sont très hydrosolubles, l'oxydation thermique est remplacée par l'absorption dans un épurateur à eau.

Le  $\text{SO}_x$  est éliminé par lavage dans un absorbeur réactif avec du  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  et converti en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ce qui peut produire une charge de  $\text{SO}_4^{2-}$  élevée dans l'effluent total.

**Liqueur-mère.** La sulfonation avec  $\text{SO}_3$  présente l'avantage que la teneur en sel de la liqueur-mère est suffisamment basse pour permettre son traitement dans une installation de régénération d'acide sulfurique.

L'eau de lavage est traitée dans la STEP biologique.

##### Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

##### Effets croisés

Effets des techniques de récupération/réduction.

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

**Littérature et installations de référence**

[15, Köppke, 2000]

**4.3.2.10 Flux de déchets de la sulfochloration****Description**

Les principaux flux de déchets de la sulfochloration sont :

- les rejets gazeux contenant principalement du HCl, mais aussi du Cl<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub> dérivant de l'utilisation de chlorure de thionyle ou de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> servant de diluant, et éventuellement d'autres COV, selon la charge organique
- les liqueurs-mères provenant de la filtration ou de la séparation de phase du produit, contenant des charges élevées de DCO (produit perdu, sous-produits) et des charges d'AOX dues à une chloration non souhaitée
- l'eau de lavage, contenant moins de DCO/AOX dû au produit perdu et aux sous-produits
- le résidu de distillation issu du traitement conclusif des produits liquides.

Le tableau 4.35 donne quelques exemples de flux de déchets de la sulfochloration. La figure 4.36 représente les techniques de réduction appliquées.

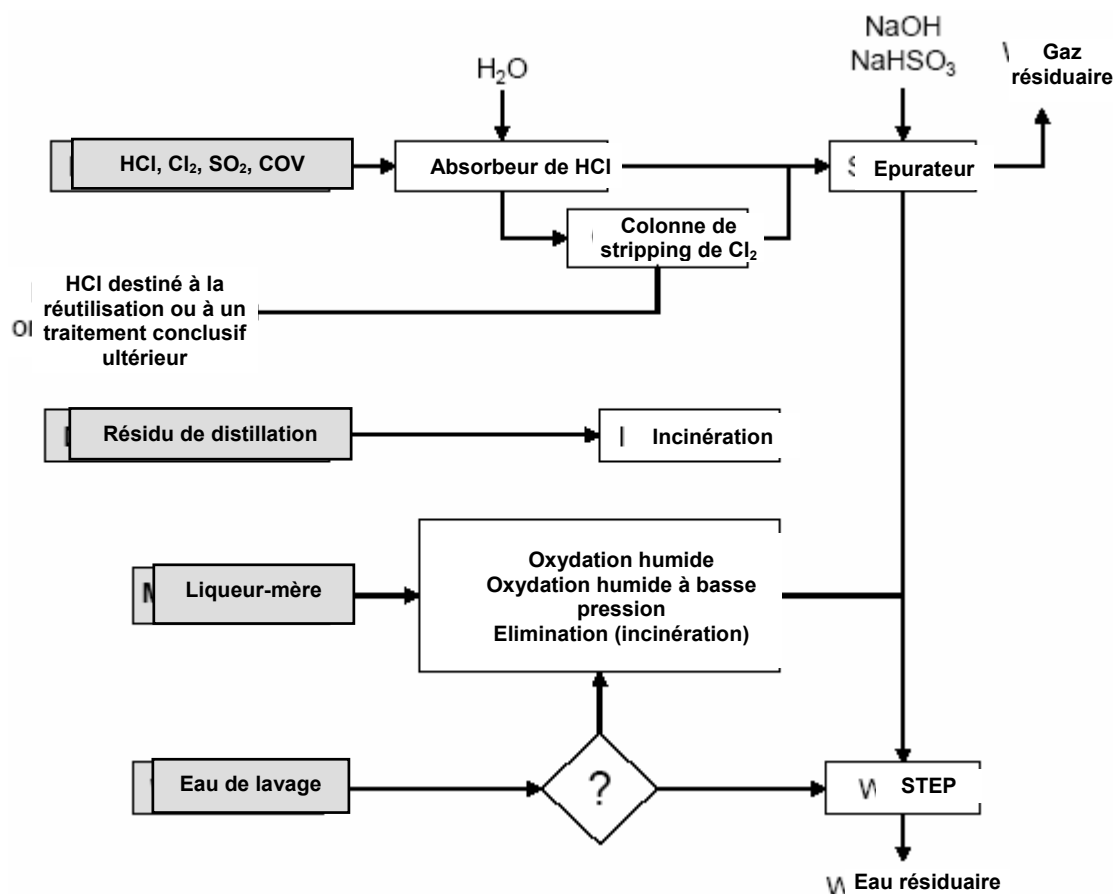


Figure 4.36 : traitement des flux de déchets issus de la sulfochloration

**Rejets gazeux.** Du HCl est créé en grandes quantités et récupéré, mais il peut être chargé de composés organiques et/ou de Cl<sub>2</sub> (pour plus de renseignements, voir section 4.3.5.2). Les contaminants exigent des étapes supplémentaires de traitement conclusif (par exemple stripping du chlore) et l'utilisation peut être restreinte afin d'empêcher la contamination croisée d'autres procédés. Le flux de gaz est finalement traité dans un épurateur réactif.

Les **liqueurs-mères** ont habituellement une faible capacité d'élimination biologique et des charges de DCO/AOX élevées ; elles sont traitées par oxydation humide, oxydation humide à basse pression ou incinération.

Les **eaux de lavage** ayant une faible charge réfractaire sont traitées dans une STEP biologique.

Les **résidus de distillation** contiennent divers sous-produits (ayant éventuellement des degrés d'halogénéation supérieurs) et sont incinérés.

Flux de déchet	Propriétés	
[15, Köppke, 2000]		
Liqueur-mère	DCO	5 000 à 10 000 mg/l
	DBO <sub>5</sub>	500 à 2 000 mg/l
	Dégradabilité	30 à 60%
	AOX	iusqu'à 40 mg/l

Tableau 4.35 : exemple de flux de déchet provenant de la sulfochloration

#### Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

#### Effets croisés

Effets des techniques de récupération/réduction.

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

**Littérature et installations de référence**

[15, Köppke, 2000]

**4.3.2.11 Flux d'eaux résiduelles issus de la fermentation****Description**

Les procédés de fermentation créent divers flux d'eau résiduaire à charge très élevée (voir également section 2.6). Le tableau 4.36 donne l'exemple de l'installation \*009A, B, D\*. Tous les flux d'eau résiduaire montrent une forte dégradabilité de la charge organique et sont finalement traités dans une STEP biologique. Le paramètre critique est la charge d'azote, qui représente un défi majeur pour une STEP centrale biologique. On applique donc des stratégies, comme la décentralisation du traitement anaérobie et le retrait des composants contenant de l'azote. Dans le cas de \*009A, B, D\*, une étape supplémentaire de nitrification antérieure au traitement biologique centralisé est en cours de construction.

**Avantages pour l'environnement**

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

**Effets croisés**

Effets des techniques de récupération/réduction.

**Données d'exploitation**

Voir également tableau 4.36.

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Réduction des émissions et amélioration de l'efficacité dans le cas de la récupération.

**Littérature et installations de référence**

[91, Serr, 2004, 99, commentaires D2, 2005], \*009A, B, D\*

Flux d'eau résiduaire		Traitement en aval	Volume	DCO		Capacité d'élimination biologique	DBO <sub>5</sub>		NH <sub>4</sub> -N	NaOH	Urée	PO <sub>4</sub>
			m <sup>3</sup> /j	g/l	t/j	%	g/l	t/j	t/j	t/j	t/j	t/j
a	Résidu de distillation issu de la séparation du propanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>traitement anaérobie puis aération avant traitement central biologique des eaux résiduaires</li> <li>nitrification décentralisée en cours de construction</li> <li>désactivation des OGM à l'aide de crésol (biocide). Les concentrations de crésol qui en résultent n'influencent pas l'étape de traitement biologique.</li> </ul>	362	11	4	96	6	2,3	0,21			
b	Solutions issues de la régénération de la chromatographie		15		2,3	98		2,5		0,55		
c			11		3,3	99		1,4		0,40		
d	Epuration centrale des gaz rejetés		95	23	2,2	98	19	1,8				
e	Bouillon de fermentation après retrait de la masse cellulaire		26	58	1,7	99	29	0,8	0,17			0,1
f	Destruction des cellules et centrifugation		70		1,1	98		0,8		0,03		0,00
g			64		0,3	96		0,2	0,01			0,00
h	Perméat après chromatographie	Séparation de l'urée par évaporateur et traitement biologique de l'eau résiduaire	145	16	2,3	95					4,4	

Tableau 4.36 : exemple de flux d'eaux résiduaires provenant d'une unité de fermentation

### 4.3.3 Récupération de solvants aromatiques et d'alcools à faible masse moléculaire

#### Description

Les solvants aromatiques, comme le toluène, et les alcools à faible masse moléculaire, comme le méthanol, représentent de loin la majorité des solvants en vrac utilisés dans les secteurs des PCOF. La valeur du toluène justifie en particulier les efforts pour le récupérer. Le plus souvent, les situations suivantes se produisent :

- le produit est présent dans la solution de toluène. Le toluène est récupéré et purifié dans une colonne à garnissage puis le mélange toluène/eau est séparé (voir figure 4.37).
- la séparation du produit donne un mélange de toluène et de méthanol. Le toluène et le méthanol sont récupérés par distillation discontinue en tant qu'azéotrope qui est séparé par l'ajout d'eau en une phase toluène et une phase méthanol/H<sub>2</sub>O. Cette dernière est distillée en continu pour donner le méthanol (voir figure 4.38).
- le toluène est récupéré dans les gaz rejetés (voir figure 4.39)
- les mélanges toluène/méthanol sont récupérés dans les gaz rejetés (voir figure 4.40).

#### Avantages pour l'environnement

- récupération d'une substance de valeur
- réduction des émissions
- niveaux d'émission de toluène <100 mg/m<sup>3</sup>.

#### Effets croisés

- consommation d'énergie pour la distillation, la création de vapeur et le refroidissement
- consommation d'eau de refroidissement et recyclage nécessaire du charbon actif.

#### Données d'exploitation

Pièges froids à 5 et 25 °C :                      environ 500 g/m<sup>3</sup> de toluène à l'entrée  
    environ 51 g/m<sup>3</sup> de toluène à la sortie.

#### Applicabilité

Applicable de manière générale en cas de récupération à partir de rejets gazeux.

La récupération n'est pas viable dans les sites où l'on dispose déjà de grandes quantités de solvants usagés [99, commentaires D2, 2005].

La purification des solvants usagés n'a de sens que s'il existe une possibilité de réutilisation ou de commercialisation.

Les exigences de pureté peuvent limiter la réutilisation ou le recyclage des solvants/sous-produits, par exemple dans la fabrication des PAP.

#### Aspect économique

La viabilité économique de la récupération d'un solvant dépend :

- de la comparaison des coûts d'exploitation et du prix du marché si l'on dispose déjà des installations de récupération
- du délai de récupération de l'investissement si l'on doit commencer par construire l'installation de récupération.

#### Moteur de la mise en œuvre

Avantages financiers.

#### Littérature et installations de référence



[9, Christ, 1999]

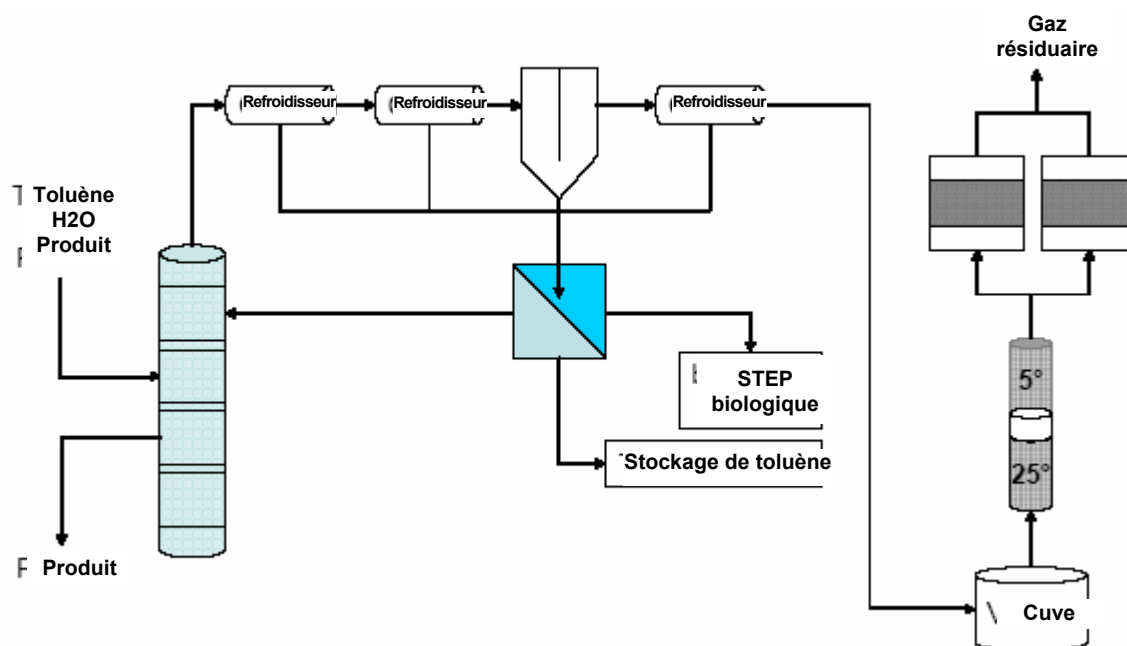


Figure 4.37 : récupération du toluène

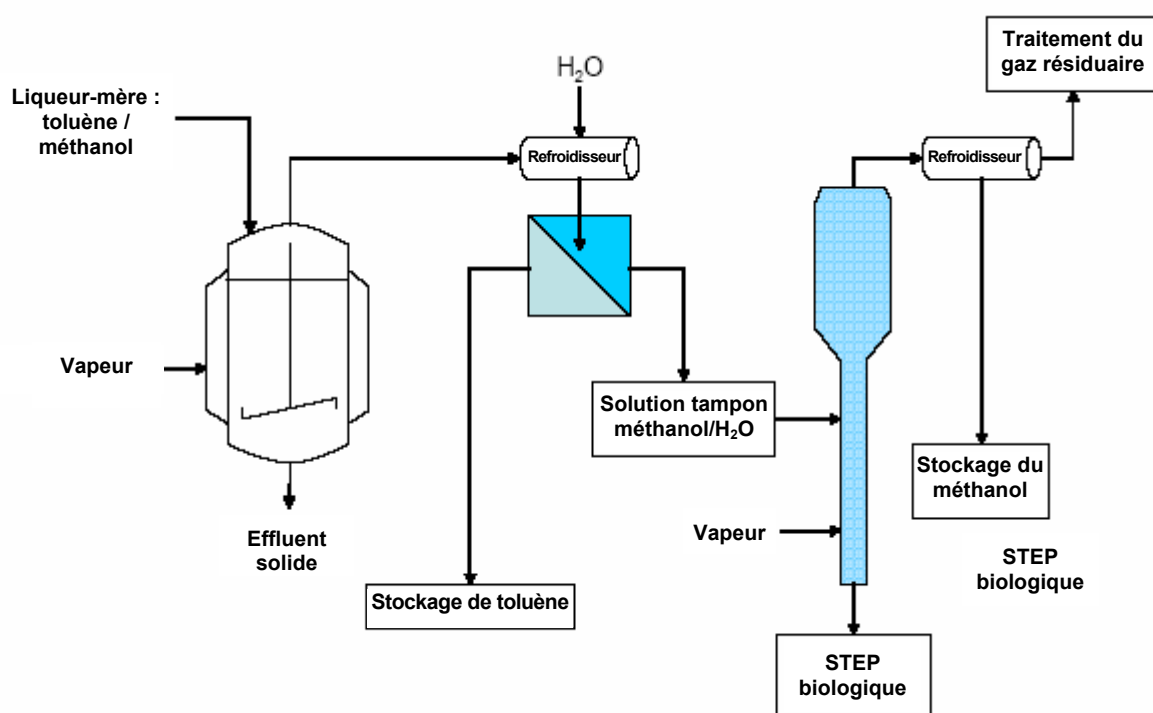


Figure 4.38 : récupération et séparation d'un mélange toluène/méthanol

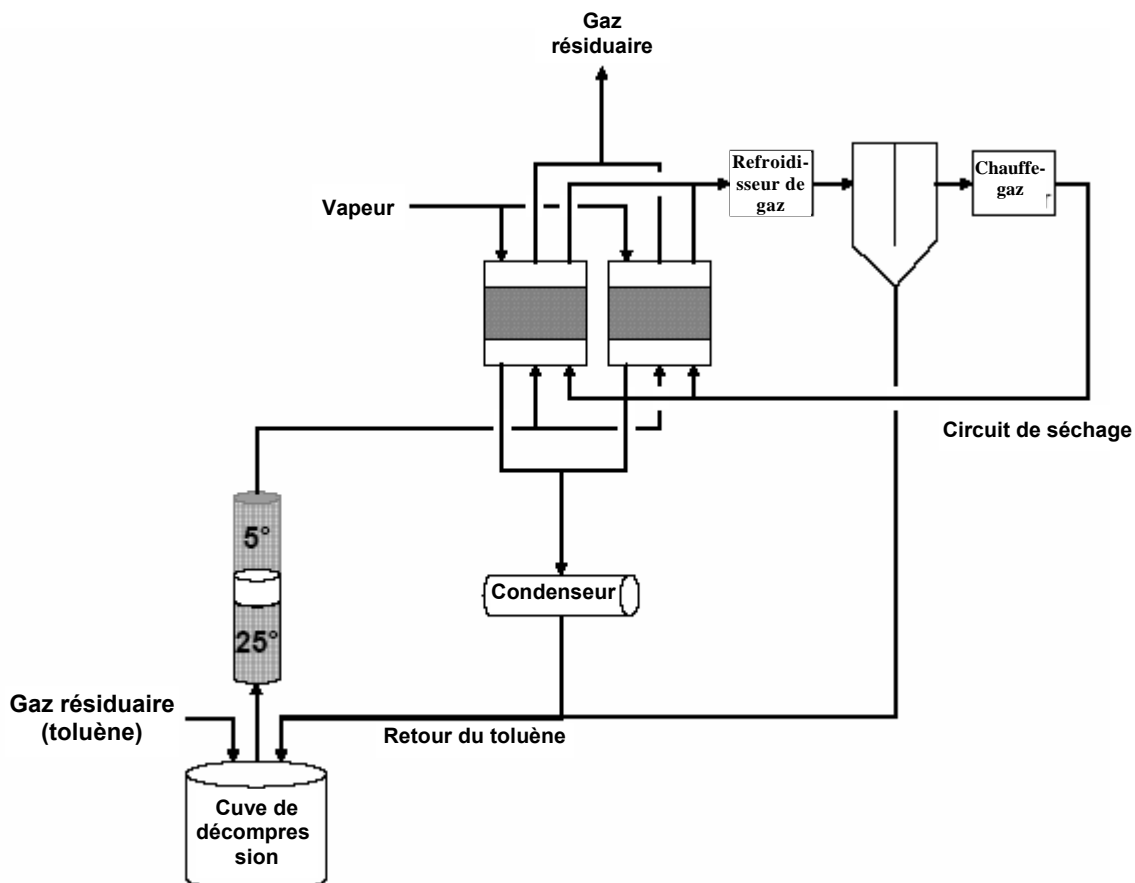


Figure 4.39 : récupération du toluène à partir de rejets gazeux

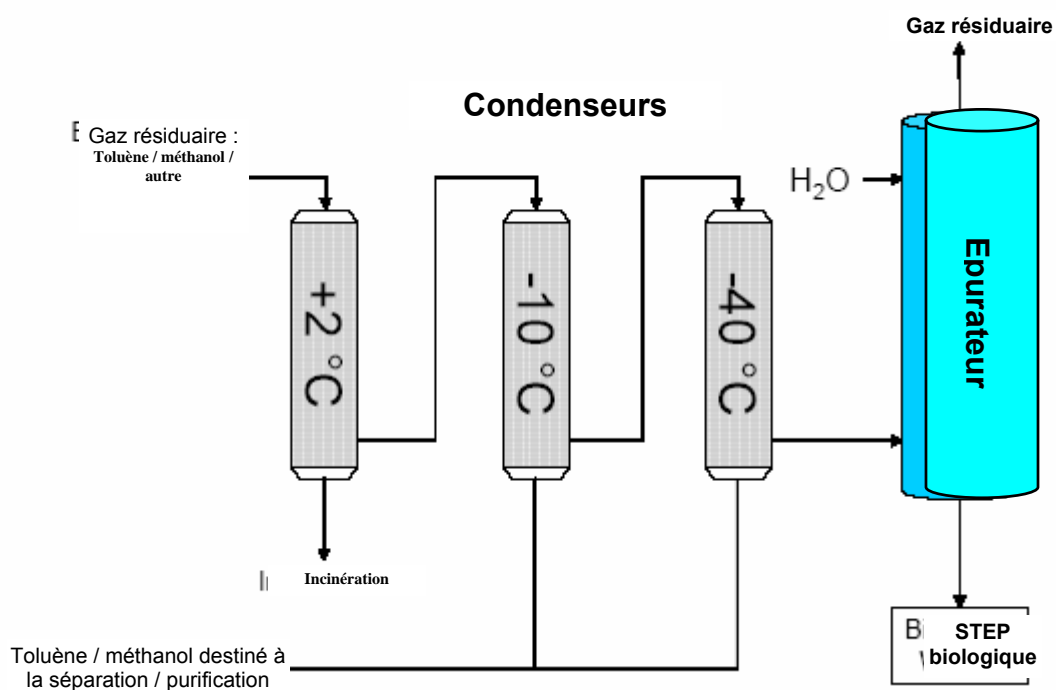


Figure 4.40 : récupération d'un mélange toluène/méthanol à partir de rejets gazeux

#### 4.3.4 Réutilisation et recyclage de solvants et de sous-produits

##### Description

Chaque fois que cela est possible, la réutilisation et le recyclage des sous-produits réduisent les charges de traitement des déchets, ainsi que les émissions qui y sont associées. La réutilisation des solvants distillés d'un lot précédent dans le lot suivant est un exemple courant.

##### Avantages pour l'environnement

Réduction de la charge de traitement des déchets et des émissions associées.

##### Effets croisés

Consommation énergétique de la distillation.

##### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

Les exigences de pureté peuvent limiter la réutilisation ou le recyclage des solvants/sous-produits dans la fabrication des PAP.

##### Aspect économique

Avantages financiers du fait de frais d'élimination inférieurs.

##### Moteur de la mise en œuvre

Optimisation des coûts et avantages pour l'environnement.

##### Littérature et installations de référence

[62, commentaires D1, 2004]

### 4.3.5 Traitement des gaz rejetés

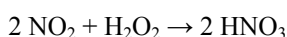
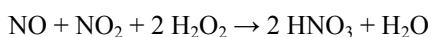
#### 4.3.5.1 Récupération du NO<sub>x</sub> dans les gaz rejetés

##### Description

Sur les sites dédiés à la fabrication des explosifs, la nitration est le procédé unitaire principal. La récupération des acides usagés est très importante pour réguler les coûts.

Afin de concentrer l'acide nitrique, on retire l'eau par extraction à contre-courant avec 92 à 95% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Au sommet, 98 à 99% de HNO<sub>3</sub> est produit. En bas, on obtient 63 à 68% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, qui peut être concentré jusqu'à 93% par stripping avec les gaz de combustion, ou jusqu'à 96 à 98% par distillation sous vide. L'acide nitrique peut aussi être concentré par distillation sur du nitrate de magnésium. L'acide sulfurique se libère de l'acide nitrique et des composés nitrés par chauffage ou injection de vapeur [6, Ullmann, 2001].

Le NO<sub>x</sub> est récupéré dans les gaz rejetés par la réaction, les cuves d'alimentation, la centrifugation et les tampons grâce à une épuration (voir figure 4.41). Les trois premières colonnes d'absorption fonctionnent à l'eau, la dernière avec du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sert à oxyder NO :



Cela améliore considérablement l'efficacité d'absorption et le NO<sub>x</sub> émis est composé de NO<sub>2</sub> à plus de 98%.

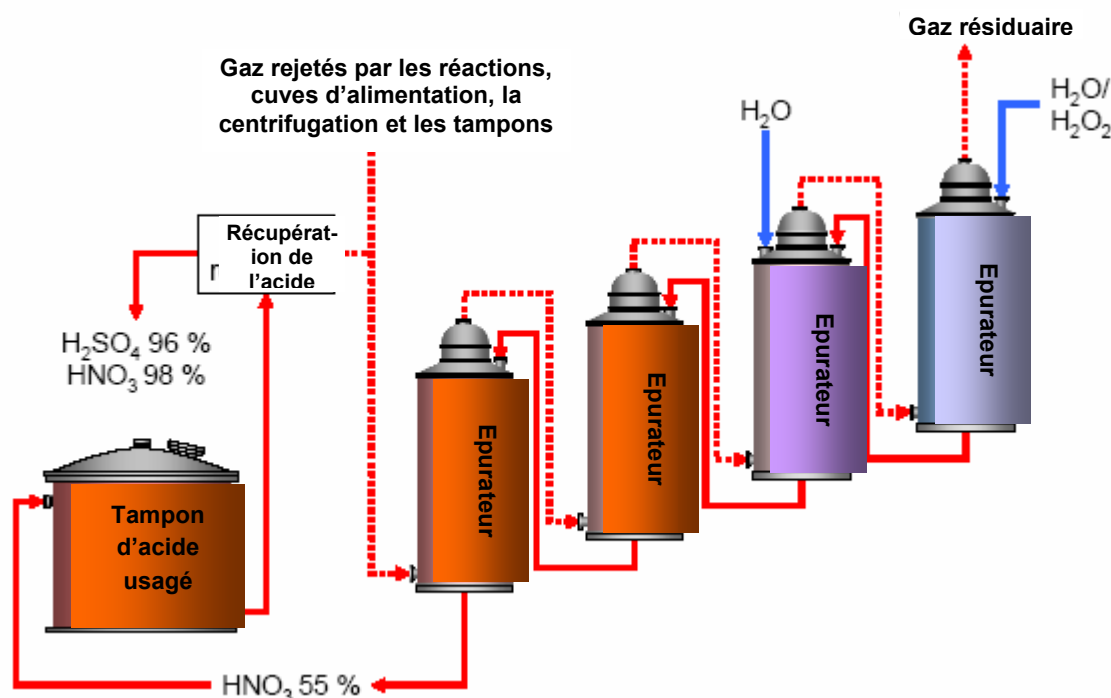


Figure 4.41 : récupération du NO<sub>x</sub> dans les gaz rejetés, à l'aide d'une cascade d'épurateurs

##### Avantages pour l'environnement

- récupération efficace du NO<sub>x</sub> dans les gaz rejetés
- réduction des niveaux d'émission.

##### Effets croisés

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

NO<sub>x</sub> émis

kg/h	mg/m <sup>3</sup>
0,87 à 1,69	113 à 220

**Tableau 4.37 : émissions de NO<sub>x</sub> dues à la récupération du NO<sub>x</sub> dans les gaz rejetés**

#### Données d'exploitation

- débit volumétrique vers la cascade d'épurateurs : 7 700 m<sup>3</sup>/heure
- milieu d'épuration : 15 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

#### Aspect économique

Avantages financiers.

#### Moteur de la mise en œuvre

Voir **Avantages pour l'environnement**.

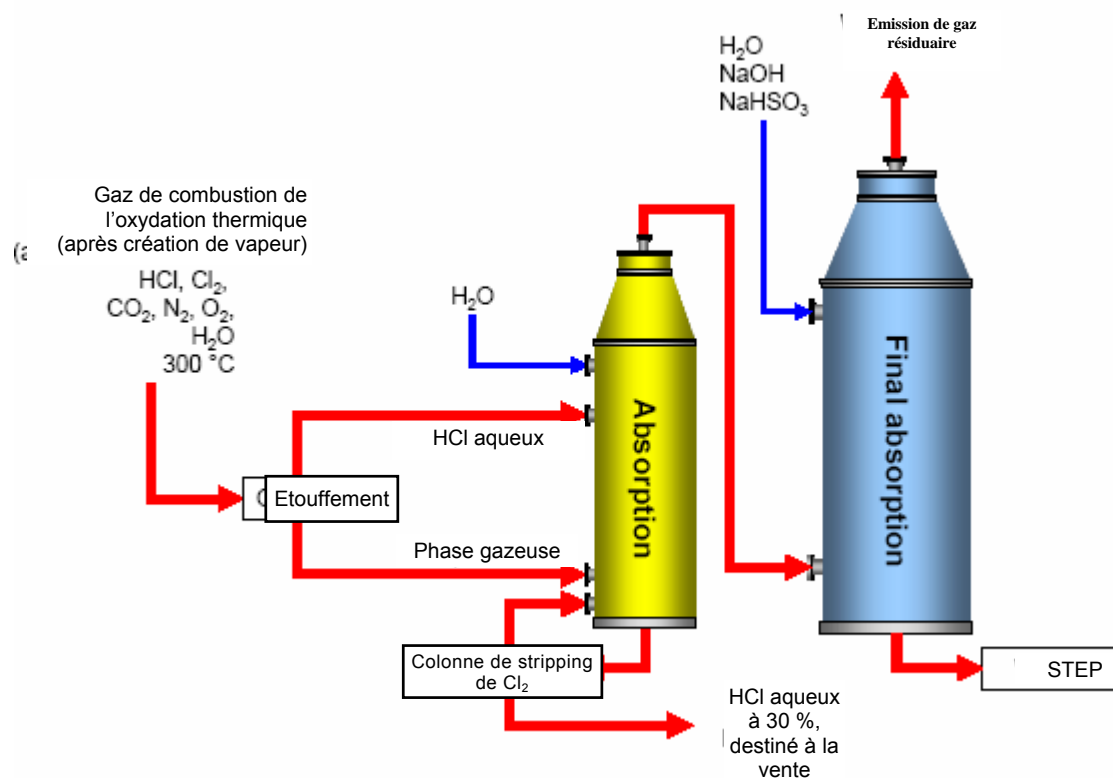
#### Littérature et installations de référence

\*098E\*, \*099E\*

#### 4.3.5.2 Récupération du HCl dans les gaz rejetés

##### Description

Le HCl est récupéré dans le gaz de combustion créé par l'oxydation thermique des gaz rejetés par les procédés de chloration. Le gaz de combustion contient du chlore qui est séparé du HCl aqueux obtenu, puis traité lors d'une seconde étape d'absorption (finale) (voir figure 4.42).



**Figure 4.42 : récupération du HCl dans le gaz de combustion**

#### Avantages pour l'environnement

- récupération de 99,95% du HCl présent dans le flux de gaz rejeté
- économie de NaOH servant à la neutralisation
- grâce à l'étape d'oxydation thermique, le HCl récupéré est suffisamment pur pour être vendu
- les avantages de la récupération de HCl incitent à installer un système d'oxydation thermique ayant une performance élevée de destruction des COV
- les valeurs d'émission obtenues sont données dans le tableau 4.38.

Paramètre	Unité	[15, Köppke, 2000]
C organique	mg/m <sup>3</sup>	<3,1 à 9
CO	mg/m <sup>3</sup>	<5
HCl	mg/m <sup>3</sup>	<2,4 à 4,4
Cl <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<0,1
SO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<0,6
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<0,012
Particules	mg/m <sup>3</sup>	1,2 à 3,8
Dioxines	ng/m <sup>3</sup>	0,083 à 0,09

**Tableau 4.38 : niveaux d'émission de gaz résiduaire obtenus après récupération du HCl**

Paramètre	Unité	[15, Köppke, 2000]
Volume	m <sup>3</sup> /j	111
NaOH	mg/l	4 226
Substances filtrables	mg/l	19
COD	mg/l	17
DCO	mg/l	17
Cl	mg/l	18 500
SO <sub>4</sub>	mg/l	11 100
NH <sub>4</sub> -N	mg/l	<0,2
NO <sub>2</sub> -N	mg/l	<0,2
NO <sub>3</sub> -N	mg/l	1,2
P total	mg/l	0,4
AOX	mg/l	<0,5
Méthanol	mg/l	<0,3
Acétone	mg/l	<0,1
CCl <sub>4</sub>	µg/l	<0,3
o-dichlorobenzène	µg/l	<2,3
o-chlorotoluène	µg/l	<1,1
p-chlorotoluène	µg/l	<1,2
toluène	µg/l	<1
o-xylène	µg/l	<1,1
p-xylène	µg/l	<1,8

**Tableau 4.39 : niveaux d'eau résiduaire obtenus à la sortie de l'étape d'absorption finale**

#### Effets croisés

Aucun effet croisé par comparaison avec l'absorption classique.

#### Données d'exploitation

Entrée à étouffer	Unité	[15, Köppke, 2000]
Débit volumétrique	m <sup>3</sup> /h	Environ 3 000
Oxygène	kg/h	298
Azote		2 458
CO <sub>2</sub>		321
HCl		710
Cl <sub>2</sub>		57
H <sub>2</sub> O		253

**Tableau 4.40 : débit massique envoyé au système de récupération de HCl**

#### Applicabilité

Applicable à tous les flux de gaz résiduaire riches en HCl, tels ceux :

- des halogénations
- des sulfochlorations
- des phosgénations
- des estérifications aux chlorures d'acide
- ou des procédés comparables.

A cause de l'azéotrope à 20,4% de HCl, la production d'acide chlorhydrique concentré à partir d'un flux de gaz ayant une faible concentration en chlorure d'hydrogène exige proportionnellement plus d'efforts parce qu'il faut soit augmenter la pression, soit réduire la température, soit les deux [62, commentaires D1, 2004].

#### Exemples

- \*085B\* : récupération de HCl dans le flux de gaz rejeté par l'estérification avec du SOCl<sub>2</sub> [68, Anonyme, 2004]

- \*069B\* : récupération de HCl dans le flux de gaz rejeté par la chloration avec  $\text{SOCl}_2$ , le HCl récupéré est réutilisé sur le site

#### Aspect économique

- en supposant que le gaz rejeté aurait été traité de toute façon, seul l'avantage financier tiré de la vente du HCl récupéré est pris en compte (voir tableau 4.41)
- économie de NaOH servant à la neutralisation

Heures de fonctionnement par an	6 000
HCl récupéré (30%), en kg/h	2 279
Prix au kg de HCl (30%)	0,05 EUR (0,1 DEM)
Gain par an	699 000 EUR (1 368 000 DEM)

**Tableau 4.41 : avantages financiers de la récupération du HCl**

#### Moteur de la mise en œuvre

Avantages financiers.

#### Littérature et installations de référence

[15, Köppke, 2000] \*085B\*

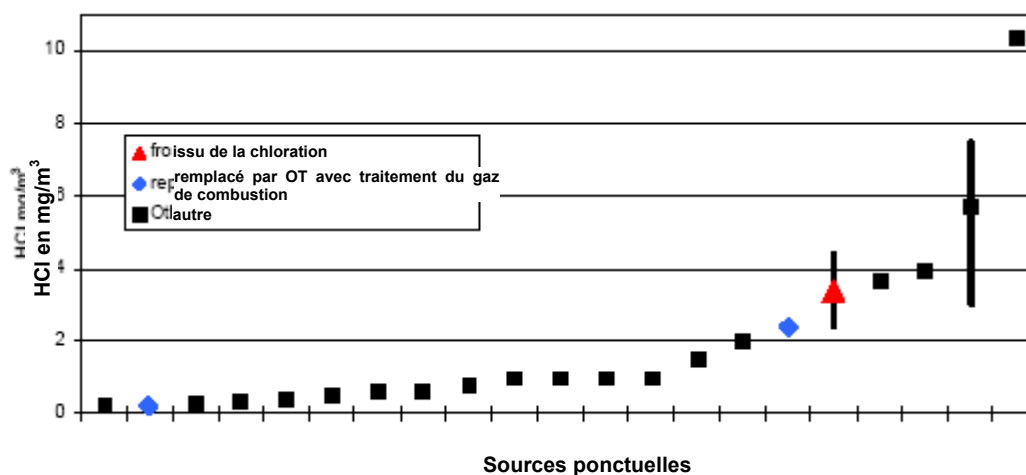
#### 4.3.5.3 Epuration du HCl présent dans les gaz rejetés et niveaux d'émission correspondants

##### Description

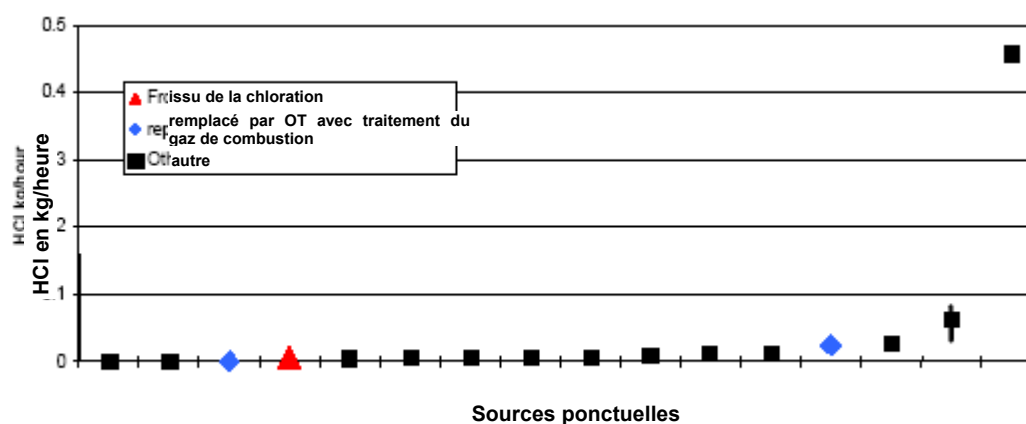
Les figures 4.43 et 4.44 représentent les valeurs d'émission de HCl (concentrations et débits massiques) des sources ponctuelles (les barres verticales indiquent les valeurs minimales et maximales). Les données présentées proviennent des tableaux 3.2 et 3.1. Les données obtenues montrent les caractéristiques suivantes :

- émissions par l'intermédiaire d'un ou plusieurs épurateurs utilisant différents milieux d'épuration (par exemple  $\text{H}_2\text{O}$ , NaOH)
- 13 des 21 références signalent des concentrations d'émission de HCl inférieures ou égales à  $1 \text{ mg/m}^3$
- les procédés chimiques (en particulier la chloration) peuvent provoquer des concentrations supérieures, mais ils peuvent être exploités avec de faibles débits massiques.





**Figure 4.43 : concentrations du HCl émis par des sources ponctuelles**



**Figure 4.44 : débits massiques du HCl émis par des sources ponctuelles**

## Avantages pour l'environnement

Retrait du HCl dans les gaz rejetés et diminution des niveaux d'émission.

## Effets croisés

Consommation d'eau et de produit chimique.

## Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

## Applicabilité

Applicable de manière générale. Les épurateurs sont un équipement classique.

## Aspect économique

*Aucune information fournie.*

## Moteur de la mise en œuvre

### Niveaux d'émission du HCl.

## Littérature et installations de référence

Toutes les installations de référence appliquent l'épuration.

#### 4.3.5.4 Récupération du brome et du HBr dans les gaz rejetés

##### Description

Les procédés de bromuration produisent un certain nombre d'effluents gazeux contenant du bromure d'hydrogène et du brome, qui sont épurés avant émission dans l'air. De plus, des flux d'air riches en brome sont déplacés pendant le remplissage des réservoirs de stockage et réservoirs journaliers et au cours de la dépressurisation des cuves de stockage et des citernes de livraison qui sont vidées grâce à une surpression modérée d'air comprimé sec. Les zones d'installation au sein du bâtiment du procédé sont équipées d'une ventilation d'extraction générale et locale. La possibilité de fuite d'espèces de brome dans ces zones oblige à épurer l'air extrait avant de l'évacuer dans l'atmosphère.

Une série de systèmes d'épuration reliés entre eux récupèrent/retiennent le bromure d'hydrogène, le brome et d'éventuelles traces de composés bromés volatils et autres composés organiques, venant des purges du procédé, et extraient les flux de ventilation de l'installation de bromuration. La figure 4.45 représente l'installation du site \*0071\*.

La concentration finale d'acide bromhydrique à 46% pds de HBr est choisie en même temps que la capacité combinée des réservoirs de service et de réserve, afin de permettre l'absorption de tout le bromure d'hydrogène produit pendant au moins un lot du réacteur.

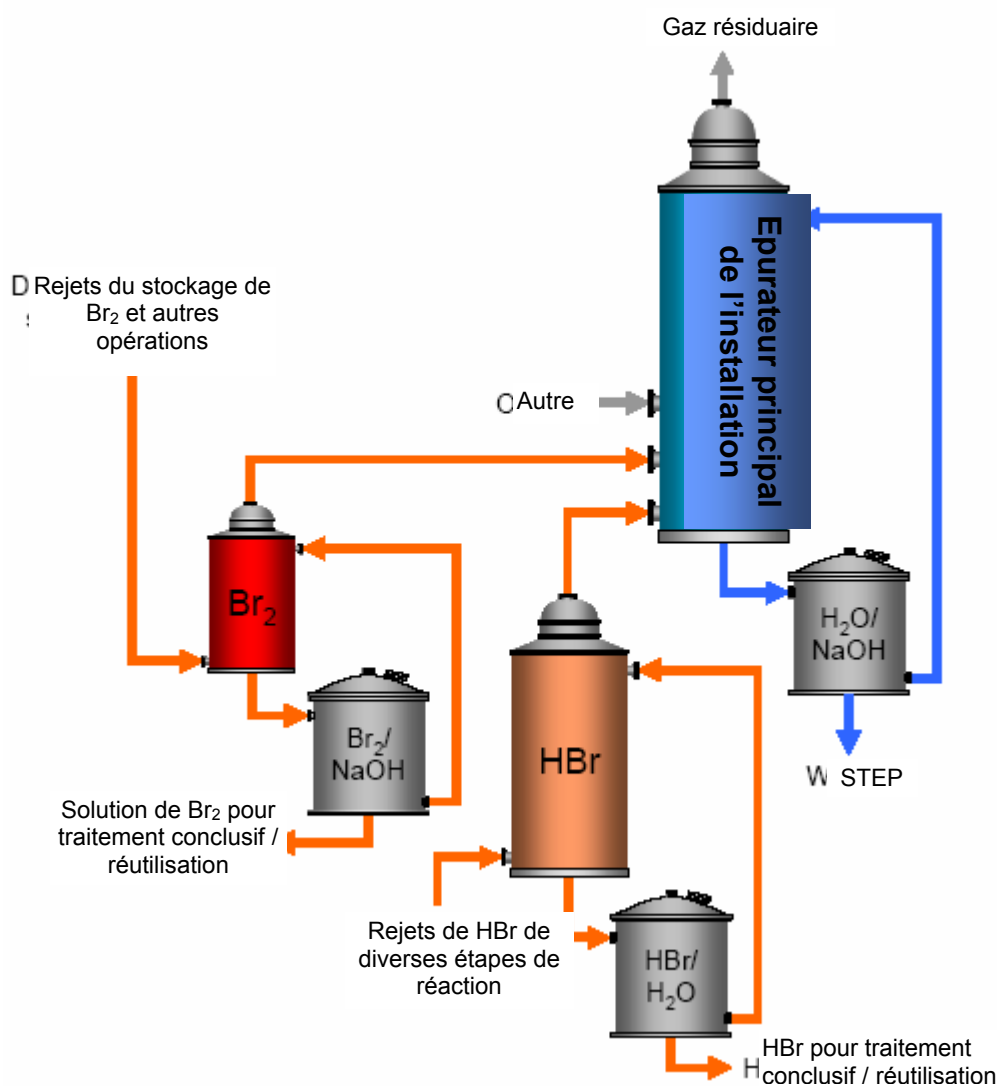


Figure 4.45 : système d'épuration pour récupération/retrait de HBr et Br<sub>2</sub>

##### Avantages pour l'environnement

Récupération de substance de valeur pour réutilisation/vente au lieu d'émission dans l'air ou dans l'eau.

Le tableau 4.42 montre les émissions dans l'air de \*007I\*.

*007I*	Après l'épurateur principal (moyenne annuelle pour 2002)	
	mg/m <sup>3</sup>	kg/h
<b>Br<sub>2</sub></b>	1,6	0,007
<b>HBr</b>	au-dessous de la limite de détection	
<b>Bromures organiques</b>	20	0,1

**Tableau 4.42 : émissions d'un système de récupération/retrait de HBr/Br<sub>2</sub>**

#### Effets croisés

Aucun effet croisé par comparaison avec l'absorption classique.

#### Données d'exploitation

Le tableau 4.30 donne les débits massiques entrant dans les épurateurs.

#### Applicabilité

- applicable à tous les flux de gaz rejetés riches en HBr (dans l'exemple donné, 11,35 t de HBr et 750 kg de Br<sub>2</sub> par lot)
- le HBr provenant d'un épurateur peut également contenir une charge organique qui peut nécessiter une purification avant réutilisation/vente.

#### Aspect économique

- on suppose que le gaz rejeté aurait été traité de toute façon : avantage financier de la réutilisation/vente du HBr récupéré
- économie de NaOH servant à la neutralisation.

#### Moteur de la mise en œuvre

Avantages financiers.

#### Littérature et installations de référence

[75, Trenbirth, 2003], \*007I\*

#### 4.3.5.5 Absorption de l'excédent de chlore dans les gaz rejetés

##### Description

Les charges de chlore des gaz rejetés par la chloration peuvent être absorbées par réaction avec la charge d'alimentation organique en présence de rayonnement UV (voir figure 4.46). La charge organique partiellement halogénée est stockée pour le lot suivant ou donnée au procédé continu.

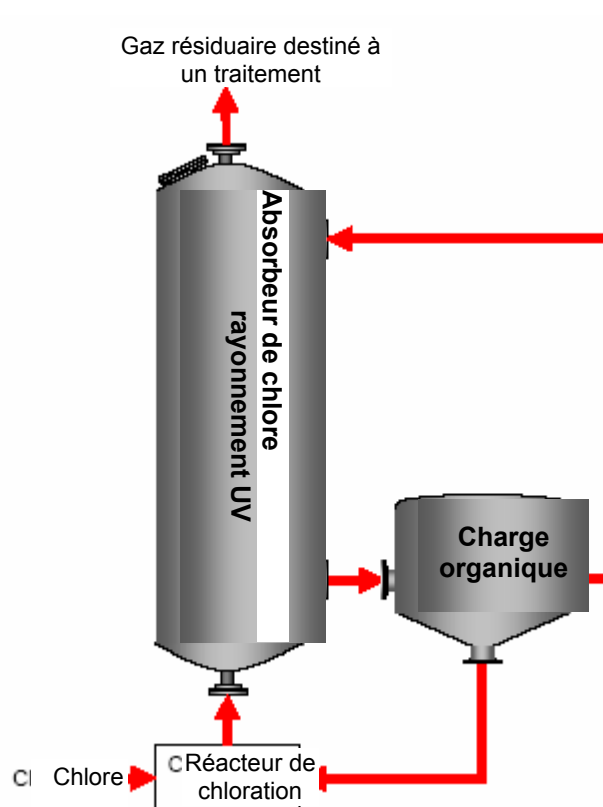


Figure 4.46 : absorption de l'excédent de chlore

#### Avantages pour l'environnement

- absorption et réutilisation d'environ 80% de la charge de chlore dans les flux très chargés
- délestage des techniques en aval.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

#### Applicabilité

Applicable à l'halogénéation des composés aliphatiques.

#### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

#### Moteur de la mise en œuvre

Utilisation efficace du chlore et délestage des techniques en aval.

#### Littérature et installations de référence

[15, Köppke, 2000]

#### 4.3.5.6 Condensation des COV issus des réacteurs et distillations

##### Description

La condensation des COV des réacteurs ou des distillations consiste en un refroidissement indirect de rejets gazeux extrêmement chargés avant traitement de ces rejets, puis séparation de la phase gazeuse et

de la phase liquide. Selon la situation (par exemple, procédé de reflux ou profil de température nécessaire de la colonne de distillation), le condensat est ensuite renvoyé au procédé ou stocké pour resservir. La figure 4.47 donne un aperçu de cette méthode. Le nombre d'étapes de refroidissement et les températures appliquées dépendent du solvant.

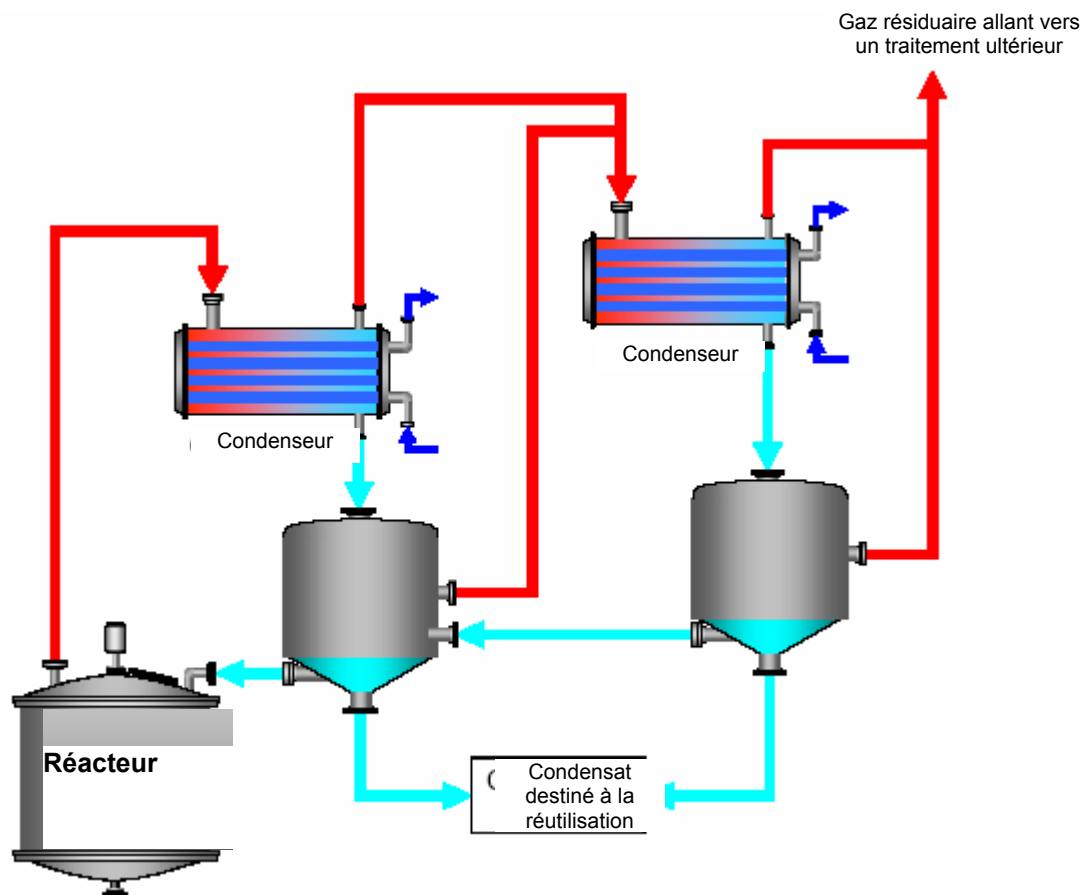


Figure 4.47 : condensation en deux étapes à partir d'un réacteur

#### Avantages pour l'environnement

- réduction et recyclage à la source de la charge de COV avant mélange avec d'autres flux de gaz rejetés
- performance : 70 à 95% (selon les cas)
- nécessite une capacité réduite de réduction en aval.

#### Effets croisés

Passage des polluants de la voie des gaz résiduaire vers la phase liquide.

#### Données d'exploitation

- habituellement, refroidissement à l'aide de glace, de divers types de saumure, ou d'huile
- températures requises :  
 [15, Köppke, 2000] : pour les solvants comme le toluène ou l'i-butanol, principalement au-dessous de -50 °C  
 [68, Anonyme, 2004] : pour le toluène, deux étapes : a) eau fraîche à 5 °C, b) saumure à -25 °C  
 [9, Christ, 1999] : pour le toluène, a) 25 °C, b) 5 °C suivi d'une adsorption sur du charbon actif.

#### Applicabilité

Applicable à tous les solvants normaux.

Des restrictions peuvent exister dans les environnement très humides à cause de l'emplacement géographique ou si les rejets gazeux contiennent de l'humidité, en particulier en cas de condensation cryogénique [62, commentaires D1, 2004], [99, commentaires D2, 2005].

### Aspect économique

- coûts d'investissement généralement bas
- coûts d'exploitation généralement bas.

Les coûts d'investissement/exploitation peuvent être élevés, selon la volatilité du solvant et le milieu de refroidissement exigé.

### Moteur de la mise en œuvre

Réglage de la température, pour économiser la capacité de réduction en aval, et VLE (directive COV).

### Littérature et installations de référence

[15, Köppke, 2000], \*002A\*, \*003F\*, \*006A, I\*, \*017A, I\*, \*018A, I\*, \*019A, I\*, \*020A, I\*, \*022F\*, \*023A, I\*, 037A, I

#### 4.3.5.7 Oxydation thermique des COV et co-incinération de l'effluent liquide

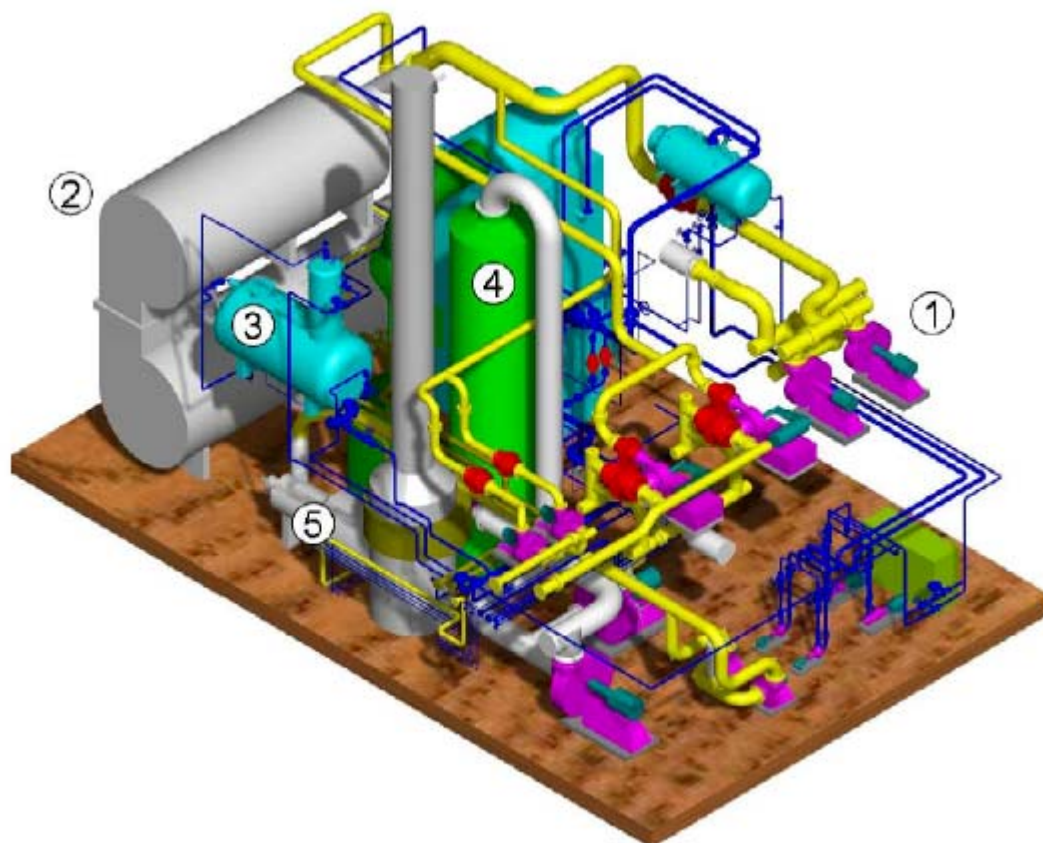
##### Description

La production polyvalente de produits chimiques organiques nécessite à la fois de la souplesse au sujet des procédés appliqués et une régulation sans danger des flux de déchets. Le système de réduction des rejets gazeux doit s'occuper des hydrocarbures et des composés contenant de l'azote, du chlore, du brome ou du soufre, dont la charge change fréquemment. Une solution consiste à combiner l'oxydation thermique des gaz résiduels et l'incinération des effluents liquides. Le système d'oxydation thermique ou l'incinérateur est capable de gérer :

- les pics de gaz COV
- les pics de déchets organiques liquides
- les faibles puissances calorifiques des pics
- le gaz naturel en tant que combustible d'appoint.

Il est capable de gérer toutes ces entrées simultanément. Le réglage d'une température de combustion et d'un temps de séjour appropriés permet l'entrée de composés halogénés. Les flux odorants pauvres en COV, par exemple issus de la station d'épuration du site, servent d'air de combustion. La figure 4.48 représente une installation modulaire [34, Schwarting, 2001].

- (1) système de collecte des gaz rejetés avec ventilateurs de choc, filtres pare-flamme statiques et pare-feux dynamiques
- (2) unité de combustion ayant une fonction DeNO<sub>x</sub> et chaudière à chaleur résiduelle pour production de vapeur
- (3) réservoirs de stockage de NH<sub>3</sub> (DeNO<sub>x</sub>), milieu d'épuration (NaOH, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- (4) système de rétention du gaz acide et des halogènes
- (5) système de suppression des panaches



**Figure 4.48 : installation modulaire de traitement thermique des gaz résiduels et effluents liquides**

#### Avantages pour l'environnement

- Jusqu'à 99,9% des COV sont détruits. Les niveaux d'émissions pouvant être atteints sont indiqués dans le tableau 4.43.

Paramètre	Unité	[34, Schwarting, 2001]	*019A, I*	
			Essai de charge de solvant nitré	Echantillonnage de dioxine
C organique	mg/m <sup>3</sup>	<1	0,6	0,8
CO	mg/m <sup>3</sup>	<1	17	19
HCl/Cl <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<5	0,37	0,51
HBr/Br <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<5		
SO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<20	0,08	0,09
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<80	25	26
NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup>		0,71	0,77
Efficacité DeNO <sub>x</sub>	%	jusqu'à 97	96,08	
Dioxines	ng/m <sup>3</sup>	<0,05		<0,001
		Valeurs garanties	Echantillonnage d'essai	

**Tableau 4.43 : niveaux d'émission pouvant être atteints dans le traitement thermique du gaz résiduel**

- réduction de la consommation d'énergie primaire dans le cas d'une entrée calorifique élevée
- possibilité d'élimination des effluents liquides non récupérables et des flux aqueux à faible valeur calorifique qui ne sont pas adaptés au traitement biologique de l'eau résiduelle
- absence de pics d'émission.

Pour plus de renseignements, consulter les tableaux 3.1 et 3.2 et les sections 4.3.5.18 et 4.3.5.19.

#### Effets croisés

- les charges organiques ne passent pas dans les eaux résiduaires
- la consommation énergétique augmente lorsque l'entrée calorifique est faible
- les niveaux de SDT et les résidus solides de l'incinération doivent être pris en compte.

#### avec co-incinération des effluents liquides :

- soulage la STEP biologique de charges toxiques/faiblement dégradables
- l'élimination sur site évite le transport des déchets dangereux
- remplacement de l'énergie primaire.

#### **Données d'exploitation**

- environ 500 kg/h d'effluent liquides
- unité DeNO<sub>x</sub> : 950 - 1000 °C (RSNC) ou RSC.

#### **Applicabilité**

L'oxydation thermique est une méthode éprouvée pour détruire les COV, en particulier les polluants atmosphériques dangereux. Il s'agit de la méthode la plus efficace, adaptée à presque toutes les sources de COV, y compris les purges de procédé, les réservoirs de stockage, les opérations de transfert de matière, le traitement, le stockage et les installations d'élimination. Le tableau 4.44 donne un aperçu des limites/restrictions.

Suivant le cas, des options peuvent s'ajouter :

- brûleur à deux étages pour les gaz rejetés faiblement concentrés en oxygène et contenant des composés nitrés [99, commentaires D2, 2005]
- rétention des particules, par exemple électrofiltre humide (EH), \*020A, I\*
- récupération du HCl ou du HBr (voir également sections 4.3.5.3 et 4.3.5.4)
- les systèmes équipés d'un collecteur inerte et d'un verrouillage automatique à l'unité du système d'oxydation peuvent être exploités jusqu'à 50% de la LIE.

	<b>Limites/restrictions</b>
Flux gazeux habituels	90 à 86 000 m <sup>3</sup> /h
Température	750 à 1 200 °C
Concentration de COV dans les gaz rejetés	<25% de la LIE
Temps de séjour	0,5 à 2 secondes
Référence	[31, Commission Européenne, 2003]

**Tableau 4.44 : aperçu des limites et restriction au traitement thermique des rejets gazeux**

Exemple issu de \*093A, I\* :

- insensible aux changements de polluants
- faible consommation de combustible d'appoint, autothermique au-dessus de 2 g/m<sup>3</sup> de C organique
- faible coûts d'exploitation.

#### Restrictions :

Les gaz rejetés comme les purges d'hydrogénation, les flux très concentrés en silanes, les purges de stérilisation d'oxyde d'éthylène, etc., ne doivent pas être envoyés dans une unité d'oxydation thermique, pour des raisons de sécurité ou à cause de l'effet potentiellement négatif sur le fonctionnement de l'équipement du procédé [99, commentaires D2, 2005].

#### **Aspect économique**

Le bilan économique dépend du cas précis. La figure 4.45 en donne un aperçu. L'incinération des effluents liquides (solvant irrécupérables) et la production simultanée de vapeur de procédé (remplacement d'énergie primaire) peuvent entraîner un rapide retour sur investissement [34, Schwarting, 2001]. Le HCl et le HBr, s'ils sont récupérés après la combustion, ne sont pas contaminés par des composés organiques et peuvent être directement commercialisés.



	Coût économique	Avantage économique
Investissement	Coût d'investissement	
Exploitation	Combustible d'appoint	Production de vapeur
		Coûts d'élimination économisés
		Coûts de traitement des eaux résiduaires
		Récupération du HX

**Tableau 4.45 : aperçu des coûts et avantages économiques du traitement thermique du gaz résiduaire**

Les solvants usagés sont brûlés dans un incinérateur afin d'empêcher le transport vers l'élimination du déchet et d'empêcher toute consommation inutile de gaz naturel. Le gaz naturel est, dans ce cas, seulement utilisé pour amener l'incinérateur à la température exigée. La capacité de combustion des solvants usagés se base sur le fait que la LIE correspondant à la concentration de COV ne doit pas être dépassée. Les calculs se font selon le tableau 4.46 [62, commentaires D1, 2004].

Sur le site \*038F\*, l'incinérateur est conçu pour brûler environ 300 kg de solvants usagés par heure (facteur de combustion = 40 MJ/kg). Cela économise 400 m<sup>3</sup> de gaz naturel par heure. En une année, l'incinérateur brûle 2 500 tonnes de solvants usagés, ce qui représente 3 300 000 m<sup>3</sup> de gaz naturel économisés par an. Sur la base de 0,134 EUR/m<sup>3</sup> (prix du gaz naturel), les économies dépassent 440 000 EUR/an. La combustion de solvants usagés diminue les frais d'exploitation et permet donc le recouvrement de l'investissement. L'incinérateur produit également 50% de la vapeur nécessaire au site.

Capacité de combustion de solvant usagé	60 l/h
Facteur de combustion des solvants usagés	45 MJ/kg
Densité des solvants usagés brûlés	0,8 kg/l
Facteur de combustion du gaz naturel	31 MJ/m <sup>3</sup>
Prix du gaz naturel	0,134 EUR/m <sup>3</sup>
Gaz naturel économisé	69 m <sup>3</sup> /h
Economies dues à l'utilisation de solvant en tant que combustible	9,25 EUR/h

**Tableau 4.46 : calcul des économies réalisées grâce au remplacement du gaz naturel**

Le prix du gaz naturel se base sur les statistiques. La valeur choisie est celle des trois premiers mois de 2004, chez les utilisateurs ayant un volume annuel de 25 000 000 m<sup>3</sup>/an et une activité d'au moins 8 000 h/an.

#### Moteur de la mise en œuvre

Législation et retour sur investissement.

#### Littérature et installations de référence

\*019A, I\*, \*037A, I\*, \*039F\* [34, Schwarting, 2001], [62, commentaires D1, 2004]

#### 4.3.5.8 Co-incinération des solvants halogénés usagés

##### Description

La co-incinération des solvants halogénés usagés en même temps que les gaz rejetés par les procédés de production nécessite une température et des temps de résidence suffisants, ainsi qu'une certaine turbulence dans la chambre de combustion afin de garantir un faible niveau d'émission de dioxines/furannes. Par conséquent, des températures de combustion supérieures ou égales à 1 100 °C et des temps de séjour supérieurs ou égaux à 2 secondes sont généralement appliqués. En outre, les niveaux d'émission sont influencés par le contrôle du profil de température (prévention d'une nouvelle formation) et par le traitement du gaz de combustion consécutif. Le tableau 4.47 présente l'exemple de \*008A, I\*, où des essais ont été menés afin de démontrer que l'incinérateur peut aussi être exploité à des températures et des temps de séjour inférieurs sans augmentation importante des niveaux d'émission. Par conséquent, l'incinérateur est exploité avec une température de combustion supérieure ou égale à 850 °C et un temps de séjour supérieur ou égal à une seconde.

*008A, I*		
Traitement du gaz de combustion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• étouffement (30 m<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub>O)</li> <li>• épurateur (pH 7 à 8 et 30 m<sup>3</sup>/h)</li> <li>• RSC (280 °C)</li> </ul>	
Entrée de solvant usagé	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 500 kg/h</li> <li>• mélange d'isopropanol, méthanol, chlorure de méthylène</li> <li>• densité de 0,81 à 0,85 kg/l</li> <li>• teneur en H<sub>2</sub>O : 1 à 13% pds</li> <li>• teneur en Cl : 4,2 à 5,6% pds</li> </ul>	
Régulation de température	±50 °C	
	<b>Essai 1</b>	<b>Essai 2</b>
Temps d'échantillonnage	3 x 6 heures	3 x 6 heures
Température de combustion	≥ 1 200 °C	≥ 850 °C
Temps de séjour	≥ 2 secondes	≥ 1 seconde
Débit volumétrique (sec)	6 500 Nm <sup>3</sup> /h	9 600 Nm <sup>3</sup> /h
Consommation de gaz naturel	46 à 61 m <sup>3</sup> /h	75 à 79 m <sup>3</sup> /h
PCDD/F (I-TEQ) <sup>1</sup>	0,0019 ng/m <sup>3</sup>	0,0008 ng/m <sup>3</sup>
BPC (somme) <sup>1</sup>	0,006 µg/m <sup>3</sup>	0,007 µg/m <sup>3</sup>
HAP (somme) <sup>1</sup>	0,078 µg/m <sup>3</sup>	0,023 µg/m <sup>3</sup>
<sup>1</sup> Les niveaux se rapportent à des Nm <sup>3</sup> , à du gaz sec et à 11% vol. de O <sub>2</sub>		
Résultat	En tenant compte de l'exactitude des méthodes analytiques et des limites de détection de chaque paramètre, les niveaux d'émission obtenus pour les PCDD/F, BPC et HAP ne diffèrent pas énormément dans les conditions d'essai données.	

**Tableau 4.47 : exemple d'évaluation des niveaux de PCDD/F, BPC et HAP dans un incinérateur exploité à différentes températures avec différents temps de séjour**

#### Avantages pour l'environnement

- réduction de la consommation de combustible d'appoint
- diminution de l'entretien nécessaire, ralentissement de l'usure.

#### Effets croisés

Pas de problème.

#### Données d'exploitation

Voir tableau 4.47.

#### Applicabilité

Il est nécessaire d'évaluer individuellement chaque cas.

#### Aspect économique

Economies en raison de la baisse de consommation de combustible d'appoint, de la diminution de l'entretien et du ralentissement de l'usure.

#### Moteur de la mise en œuvre

Voir Aspect économique et Avantages pour l'environnement.

#### Littérature et installations de référence

\*008A, I\*

#### 4.3.5.9 Stripping et oxydation thermique du méthanol

##### Description

La récupération et la purification du méthanol provenant des flux d'eaux résiduaire (par exemple des alkylations) et sa réutilisation ultérieure n'est pas souvent viable du point de vue économique à cause de la formation d'azéotropes avec d'autres contaminants organiques. Dans la plupart des cas, l'achat de méthanol neuf est bien moins coûteux. Toutefois, les flux d'eau résiduaire très chargés en méthanol peuvent être biodégradables, mais ils peuvent aussi surcharger les STEP existantes. Une autre solution consiste à retirer le méthanol et les autres composés à faible masse moléculaire par stripping à la vapeur, ce qui permet de les traiter par oxydation thermique avec les gaz rejetés par les procédés. L'apport calorifique de la colonne de stripping permet un fonctionnement autothermique du système d'oxydation thermique. La figure 4.49 donne un aperçu de cette méthode.

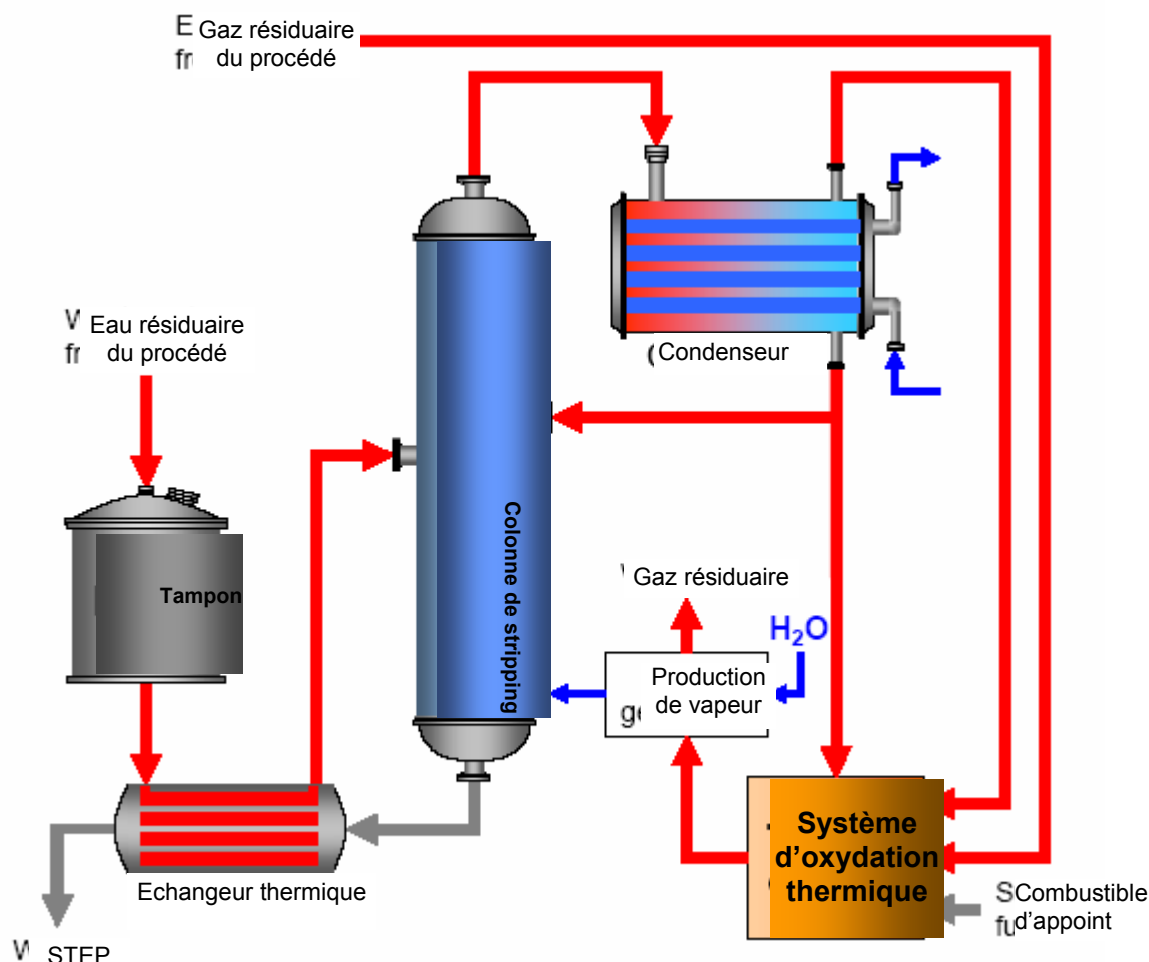


Figure 4.49 : stripping et oxydation thermique du méthanol des flux d'eaux résiduaires

#### Avantages pour l'environnement

- réduction efficace à la fois de l'eau résiduaire et du gaz résiduaire
- grande efficacité énergétique pendant le fonctionnement autothermique
- le système d'oxydation thermique peut aussi traiter des flux de gaz résiduaire ayant une origine différente.

#### Effets croisés

- basculement partiel des rejets aqueux vers les rejets gazeux
- combustible d'appoint nécessaire pour le démarrage et l'extinction
- l'injection de vapeur augmente le volume d'eau résiduaire.

#### Données d'exploitation

[15, Köppke, 200]		
Flux d'eau résiduaire entrant dans la colonne de stripping	Débit volumétrique	20 m <sup>3</sup> /h
	DCO	Environ 20 g/l
	DBO <sub>5</sub>	Environ 14 g/l
Flux de gaz résiduaire sortant du procédé et entrant dans le système d'oxydation thermique		2 000 m <sup>3</sup> /h
Eau résiduaire entrant dans la STEP	DCO	3,5 g/l
Consommation de vapeur		3 t/h (75% produite par le système d'oxydation thermique)

**Tableau 4.48 : données d'exploitation du stripping et de l'oxydation thermique****Applicabilité**

Applicable de manière générale aux charges organiques élevées pouvant être strippées.

**Aspect économique**

[15, Köppke, 200]		Coût par an (2000)	Conditions
Coûts d'exploitation	Stripping et oxydation thermique	1 760 000 EUR (3 450 000 DEM)	DCO vers la colonne de stripping : 20 g/l DCO vers la STEP : 3,5 g/l Condensat : 10 à 30% de H <sub>2</sub> O
Les coûts d'exploitation recouvrent l'énergie, le personnel et les frais d'investissement			

**Tableau 4.49 : coûts d'exploitation de l'association stripping et oxydation thermique**

- des charges entrantes de DCO inférieures à 14,5 g/l modifient la situation économique et favorisent un traitement unique dans une STEP
- le stripping visant à obtenir des concentrations moindres (DCO <3,5 g/l) augmente les coûts
- une teneur en H<sub>2</sub>O >30% dans le condensat modifie le procédé, le rend non autothermique et nécessite du combustible d'appoint
- une teneur en H<sub>2</sub>O <10% est inefficace à cause des besoins énergétiques élevés.

**Moteur de la mise en œuvre**

Technique de réduction rentable, VLE.

**Littérature et installations de référence**

[15, Köppke, 2000], \*020A, I\*

**4.3.5.10 Stratégie de prévention et de réduction des émissions de COV****Description**

Les installations existantes peuvent réduire leurs émissions totales de COV à moins de 5% de l'entrée de solvant, grâce à la stratégie combinée suivante :

- a) mise en œuvre progressive de mesures intégrées pour prévenir/réduire les émissions diffuses ou fugitives et minimiser le débit massique qui nécessite une réduction
- b) application de techniques de récupération/réduction de haut niveau, telles que l'oxydation thermique/catalytique ou l'adsorption sur du charbon actif
- c) application de techniques de récupération/réduction spécifiques à la source sur des sites plus petits à l'aide d'un équipement dédié et en utilisant un seul ou deux solvants en vrac différents.

**Avantages pour l'environnement**

Prévention et réduction des émissions de COV.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

### **Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

### **Applicabilité**

Applicable de manière générale.

### **Aspect économique**

Coûts supplémentaires dus à la modification de l'équipement et aux techniques de réduction.

### **Moteur de la mise en œuvre**

Programme d'entretien et VLE.

### **Littérature et installations de référence**

\*017A, I\*, \*018A, I\*, \*019A, I\*, \*020A, I\*, \*023A, I\*, \*027A, I\*, \*028A, I\*, \*029A, I\*, \*030A, I\*, \*031A, I\*, \*032A, I\*

#### **4.3.5.11 Récupération et réduction de l'acétylène**

##### **Description**

Les procédés impliquant de grandes quantités de composés très volatils (et dangereux) comme l'acétylène représentent un défi extraordinaire concernant le traitement des flux de déchets. Dans l'exemple donné, l'acétylène sert de réactif ; il est présent dans plusieurs flux de gaz rejetés par différentes étapes de procédé, en même temps que l'éthylène (sous-produit de la préparation de  $\text{Li} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ ) et le  $\text{NH}_3$  (un des solvants).

Avant l'optimisation du procédé, le bilan de l'acétylène était le suivant :

- consommation dans la réaction : 30%
- perte sous forme d'éthylène : 20%
- perte sous forme d'acétylène : 50%

Après optimisation, la plupart de l'acétylène perdu est récupéré et recyclé dans la réaction sur le principe de la figure 4.50. Du  $\text{NH}_3$  liquide sert à absorber acétylène présent dans les gaz rejetés puis il est recyclé, après la désorption, dans le cycle de réaction. Le  $\text{NH}_3$  restant est adsorbé dans l'eau au cours d'une autre étape et la charge organique restante (principalement de l'éthylène) sert de source d'énergie pour générer de la vapeur sur le site. On obtient un mélange  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  (environ 15% de  $\text{NH}_3$ ), réutilisé dans le procédé après rectification. La fraction d'eau qui en résulte est traitée dans la STEP biologique.

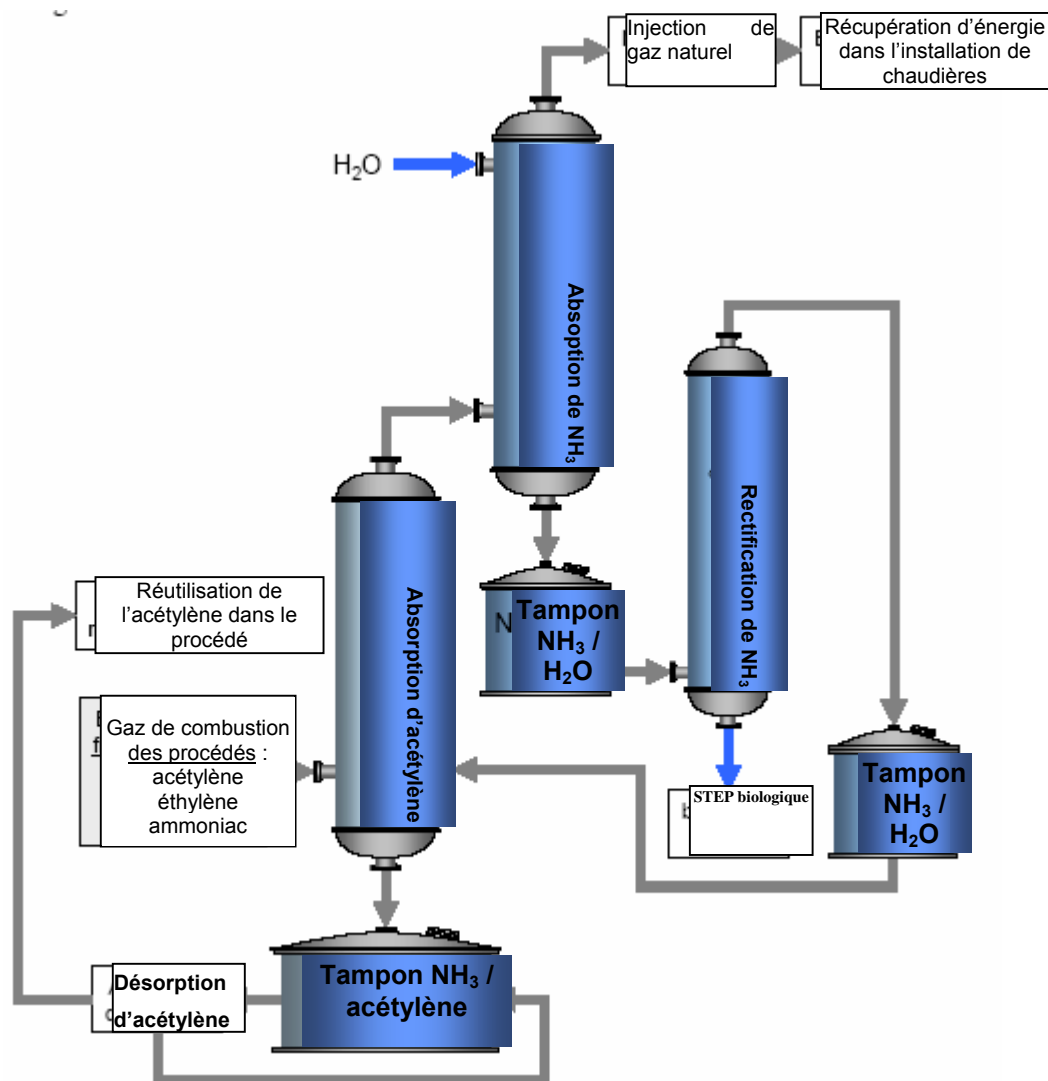


Figure 4.50 : système de récupération d'acétylène

Etant donné qu'une large part du système de récupération est exploité en dessous du point d'ébullition de l'ammoniac ( $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), un système de refroidissement pour les très basses températures est inévitable. Le milieu de refroidissement employé est identique au solvant de la réaction (en l'occurrence, l'ammoniac). Ainsi, non seulement le refroidissement peut avoir lieu sans hydrocarbure chlorofluoré, mais tout mélange accidentel de l'ammoniac de refroidissement avec l'ammoniac du procédé ne posera pas de problème, puisque les deux sont identiques. La différence de pression garantit qu'en cas de fuite, le seul flux possible sera celui du fluide caloporteur dans la solution de la réaction. De plus, l'odeur forte de l'ammoniac facilite la détection des fuites, de sorte que les quantités de fluide caloporteur perdues sont très limitées.

Le procédé de réfrigération utilise des compresseurs et un système de détendeur. La proximité de la machinerie de réfrigération permet d'utiliser l'ammoniac chaud comprimé comme source de chaleur. Ainsi, la colonne de désorption de l'acétylène servant à faire sortir acétylène dissous est chauffée par la chaleur résiduaire des machines de réfrigération. Seul l'excédent de chaleur est retiré par une tour de refroidissement et cela nécessite une quantité minimale d'eau de refroidissement.

#### Avantages pour l'environnement

- diminution de la consommation d'ammoniac (-75%)
- diminution de la consommation acétylène (-50%)

#### Effets croisés

- consommation énergétique du système de récupération
- flux d'eau résiduaire issu de la rectification du  $\text{NH}_3$ .

## Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

## Applicabilité

Chaque cas doit être évalué individuellement.

Dans l'exemple, **le nouveau procédé est plus complexe** que le procédé original « direct ». Les effets sont bénéfiques à la fois pour l'environnement et l'économie. La performance des nouvelles installations est optimisée en garantissant que les étapes individuelles de procédé s'harmonisent entre elles. Cela s'applique non seulement aux installations qui ont des lots identiques aux différentes étapes, mais aussi à l'utilisation de l'énergie dans l'installation de chaudières. Les opérateurs de ces installations doivent posséder une connaissance pointue et ont donc besoin d'une formation et d'études poussées.

L'idée de brûler les rejets gazeux d'acétylène et d'éthylène, très énergétiques, dans un procédé afin de produire de la vapeur est certainement séduisante. Néanmoins, **de sérieux problèmes de sécurité doivent être résolus** avant de pouvoir envisager ce procédé. Dans cet exemple, il faut porter une attention toute particulière aux aspects de sécurité de l'acétylène, qui est explosif sur une très large gamme de concentrations dans l'air (limite inférieure d'inflammabilité = 2,3% vol., limite supérieure d'inflammabilité = 82% vol.) et peut se décomposer à une pression modérément élevée, même en l'absence d'oxygène, en produisant de grandes quantités de chaleur et une pression élevée. Des investigations ont montré que l'auto-décomposition peut être supprimée en diluant l'acétylène dans du gaz naturel, même lorsque le mélange gazeux est allumé. Etant donné que, dans cet exemple, l'installation de chaudières fonctionne au gaz naturel, ce principe a été utilisé pour la combustion du gaz rejeté. Les gaz rejetés par l'installation de production sont dilués à 40% par injection d'un flux de gaz naturel une fois qu'ils ont traversé l'absorbeur ; ils sont ensuite comprimés à la pression requise par l'installation de chaudières. L'installation de production est de plus séparée de l'installation de combustion par un système de pare-flammes.

## Aspect économique

La récupération présente un avantage économique.

## Moteur de la mise en œuvre

Augmentation de l'efficacité, avantages pour les finances et l'environnement.

## Littérature et installations de référence

[9, Christ, 1999], \*014V, I\*

### 4.3.5.12 Oxydation catalytique de 1,2- dichloroéthane

#### Description

Sur le site \*069B\*, un procédé par lot/campagne utilise le 1,2-dichloroéthane comme composant de réaction et solvant. Les rejets gazeux proviennent du réacteur, de la séparation de phase liquide-liquide et particulièrement d'une étape de distillation, et contiennent du 1,2-dichloroéthane qui est classé sous la phrase R45 : « peut provoquer le cancer ».

Par conséquent, l'oxydation catalytique en tant que technique de traitement de haut niveau a été choisie pour amener l'émission de 1,2-dichloroéthane à un niveau bas. La figure 4.51 illustre l'exemple de \*069B\*. L'oxydant catalytique est placé dans un conteneur sur le toit du bâtiment de production et fonctionne sans apport de chaleur extérieure après le démarrage. L'oxydant catalytique est inclus dans le système d'exploitation de l'installation et ne nécessite pas de personnel supplémentaire.

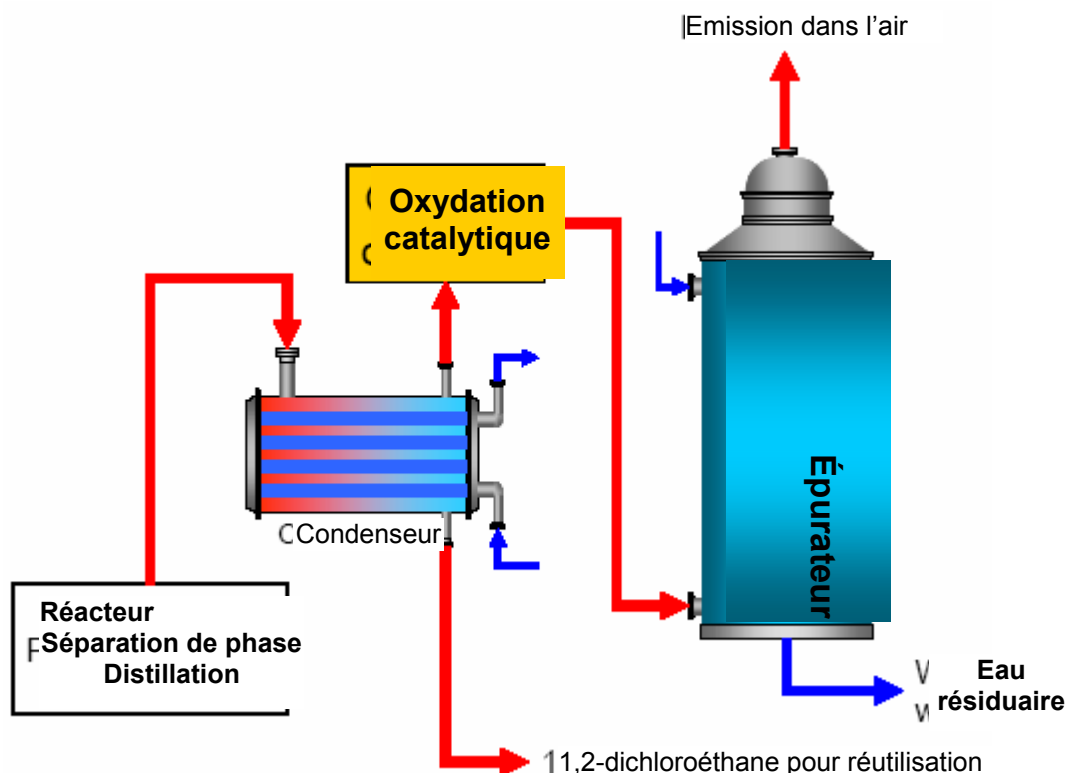


Figure 4.51 : oxydation catalytique d'un rejet gazeux contenant du 1,2-dichloroéthane

#### Avantages pour l'environnement

Le tableau 4.50 présente les niveaux d'émission atteints dans le cas de \*069B\*.

Polluant	Niveau d'émission	
	mg/m <sup>3</sup>	g/h
1,2-dichloroéthane	Non confirmé !	

Tableau 4.50 : niveau d'émission atteint pour le 1,2-dichloroéthane

#### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

#### Données d'exploitation

- débit volumétrique : environ 400 m<sup>3</sup>/h
- fonctionnement autothermique une fois que la température d'exploitation est atteinte.

#### Applicabilité

Largement applicable. Autres exemples :

- \*042A, I\* : oxydation catalytique
- \*043A, I\* : oxydation catalytique du chlorure de vinyle (R45 : peut provoquer le cancer)
- \*043A, I\* : oxydation catalytique des thiols
- \*055A, I\* : oxydation catalytique (bâtiment de production 1, autothermique)
- \*055A, I\* : oxydation catalytique (bâtiment de production 2, autothermique).

#### Aspect économique

Coûts d'investissement globaux (\*069B\*, 2004) : 1 500 000 EUR

#### Moteur de la mise en œuvre



Polluant dangereux.

#### Littérature et installations de référence

[91, Serr, 2004], \*069B\*, \*042A, I\*, \*043A, I\*, \*055A, I\*

#### 4.3.5.13 Couplage de la concentration et de l'oxydation catalytique des COV

##### Description

Les gros débits volumétriques d'air rejeté ayant des concentrations faibles/variables de COV peuvent être traités à l'aide d'une technique qui concentre les COV avant oxydation (ou condensation) catalytique.

La figure 4.52 représente le principe de la technique. Le gaz rejeté est envoyé à l'adsorbeur (soit une structure en nid d'abeilles en rotation permanente, soit une série de lits à garnissage), qui peut retenir les COV sur une plage de température allant de 10 à 120 °C. Environ 80 à 95% des adsorbants sont chargés en même temps. Les 5 à 20% restants des adsorbants sont chauffés à l'air chaud afin de désorber les composés précédemment adsorbés, ce qui engendre un flux gazeux très concentré en COV. Le flux gazeux passe ensuite à travers un catalyseur, où les COV sont oxydés (sinon, les COV concentrés peuvent être récupérés par condensation). L'air est chauffé lorsqu'il traverse le catalyseur (à cause de l'oxydation des COV). Cette chaleur peut être récupérée par échange thermique et utilisée dans le chauffage du flux de gaz.

Dans de nombreuses applications, le catalyseur peut être intégré à l'adsorbeur (revêtement catalytique) afin que les COV adsorbés soient oxydés dès qu'ils sont désorbés.

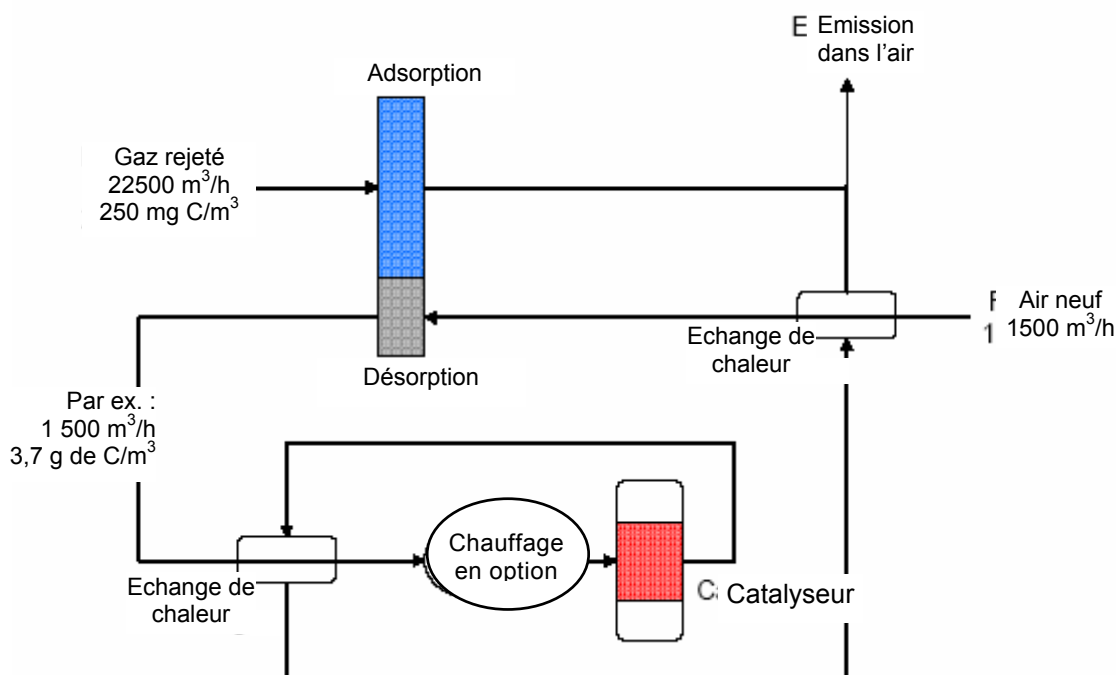


Figure 4.52 : couplage de la concentration et de l'oxydation catalytique des COV

##### Avantages pour l'environnement

- suppression des COV présents dans les flux de gaz rejeté
- faible consommation énergétique (5 à 30 fois inférieure à la consommation de l'oxydation thermique, l'oxydation thermique récupérative ou l'oxydation catalytique). Souvent, le fonctionnement en continu est possible sans combustible d'appoint.
- pas besoin de préchauffage ou de chauffage en veille la nuit/pendant les week-ends
- faibles pertes de pression, donc moins de besoin énergétique pour la ventilation.

##### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

**Données d'exploitation**

- concentrations des COV de 10 à 1 000 mg/m<sup>3</sup>
- on peut accepter que la température des gaz rejetés aille jusqu'à 120 °C
- l'adsorbant est ininflammable et thermiquement stable jusqu'à 500 °C
- faible perte de pression
- l'équipement exige peu de place.

**Applicabilité**

Applicable aux flux de gaz rejeté ayant une concentration de COV variable, car les pics de concentration dans l'ensemble du lot sont automatiquement nivelés par l'adsorbeur. Adapté à une vaste gamme de solvants, dont le toluène, le xylène, le MIBC, le MEC, le styrène et le glycol, à des concentrations allant approximativement de 10 à 1 000 mg/m<sup>3</sup>. L'adsorbeur fonctionne jusqu'à une température de gaz rejeté d'environ 120 °C.

**Aspect économique**

- faibles coûts d'exploitation grâce aux faibles besoins de chauffage
- intensification de l'utilisation de l'équipement de réduction, donc optimisation de l'agencement (plus petit).

**Moteur de la mise en œuvre**

Voir **Aspect économique**.

**Littérature et installations de référence**

[95, Umwelttechnik AG mis à jour, 2005, 96, Umwelttechnik AG mis à jour, 2005], \*104X\*, \*105X\*

## 4.3.5.14 Traitements non thermiques des gaz rejetés

	Condensation	Condensation cryogénique	Epuration par voie humide	Adsorption	Filtration biologique
Description	Elimination des vapeurs de solvant (COV) issues des flux gazeux par réduction de la température au-dessous du point de rosée	Elimination des vapeurs de solvant (COV) issues des flux gazeux par réduction de la température au-dessous du point de rosée	Transfert de masse (absorption) entre un gaz soluble et un solvant, l'un étant en contact avec l'autre	Transfert de masse entre un gaz adsorbable et une surface solide	Dégradation dans un lit filtrant par des micro-organismes
Avantages pour l'environnement	<ul style="list-style-type: none"> <li>possibilité de récupérer la matière</li> <li>réduction du débit massique destiné à la réduction en aval</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>possibilité de récupérer la matière</li> <li>performance : jusqu'à 99% de réduction des COV (selon les cas)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>possibilité de récupérer la matière, en fonction des polluants</li> <li>performance : jusqu'à 99% de réduction des composés organiques et des COV très hydrosolubles (par exemple, les alcools)</li> <li>la valeur accessible de HCl est <math>&lt;1 \text{ mg/m}^3</math> et entre 2 et <math>5 \text{ mg/m}^3</math> pour les chlorures de phosphore [62, commentaires D1, 2004]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>la performance dépend de la caractéristique d'adsorption du composé individuel, jusqu'à 95% de réduction pour les COV</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>la performance dépend de la biodégradabilité du COV particulier</li> </ul>
Données d'exploitation	<u>Températures inférieures de condensation :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>jusqu'à <math>2^\circ\text{C}</math> avec de la glace</li> <li>jusqu'à <math>-60^\circ\text{C}</math> avec divers types de saumure</li> </ul>	<u>Températures inférieures de condensation :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>jusqu'à <math>-120^\circ\text{C}</math> avec les types cryogéniques (azote liquide)</li> </ul>	<u>Milieu habituel d'épurateur :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>eau</li> <li>acide</li> <li>solution alcaline</li> <li>éthers de polyéthylène glycol (PEG) pour les COV non polaires</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Généralement deux lits interchangeables et régénération à la vapeur du lit inutilisé, en surveillant qu'il n'y a pas de fuite</li> </ul>	

<b>Effets croisés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>besoin énergétique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>besoin énergétique élevé</li> <li>les solvants obtenus doivent être récupérés/éliminés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>passage des charges polluantes dans la voie des eaux résiduaires avec le milieu d'épuration aqueux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>passage des charges polluantes dans la voie des eaux résiduaires si la régénération est réalisée à la vapeur ; un traitement ou une élimination supplémentaire peut être nécessaire</li> <li>le charbon actif en fin de cycle doit être éliminé</li> </ul>	
<b>Applicabilité</b>	<p>Les condenseurs à glace ou à saumure sont un équipement standard directement lié aux sources de COV, normalement avec retour à la source.</p> <p>Un traitement supplémentaire en aval peut être nécessaire.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- limitée aux bas débits (&lt;1 000 m<sup>3</sup>/h)</li> <li>- restrictions associées à l'eau dans le flux de gaz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ largement applicable aux composés inorganiques</li> <li>- applicable de manière limitée aux COV polaires</li> <li>- non applicable aux COV non polaires ou halogénés</li> <li>+ le PEG est appliqué aux COV non polaires</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ technologie éprouvée avec des flux d'air sec à composant unique</li> <li>- applicable de manière limitée au fonctionnement polyvalent (humidité, composés à masse moléculaire élevée)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>régulation des odeurs</li> <li>régulation des flux organiques facilement dégradables</li> </ul>
<b>Aspect économique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>faibles coûts d'investissement</li> <li>faibles coûts d'exploitation</li> </ul>				
<b>Moteur de la mise en œuvre</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>récupération de matière</li> <li>soulagement de la réduction en aval</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>récupération de matière, traitement final des flux de gaz rejeté</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>traitement final des flux de gaz rejeté, récupération de matière</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>traitement final des flux de gaz rejeté, récupération de matière</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>traitement final des flux de gaz rejeté</li> </ul>
<b>Références</b>	[31, Commission Européenne, 2003, Moretti, 2002], [63, Short, 2004], *020A, I*				

#### 4.3.5.15 Induction de plasma non thermique et oxydation catalytique des COV

##### Description

La technique se compose de deux étapes. Premièrement, les molécules de polluant sont excitées par un champ électrique alternatif puissant, de plusieurs milliers de volts, dans une chambre d'excitation. L'état d'excitation des molécules de gaz correspond théoriquement à un chauffage de plusieurs milliers de degrés Celsius, sans changement réel ni significatif de la température du gaz (ce que l'on appelle un plasma non thermique). Deuxièmement, le gaz passe à travers un catalyseur de contact, dans lequel les molécules excitées sont complètement oxydées. Les deux étapes sont réalisées à température ambiante ou à la température réelle du gaz rejeté.

##### Avantages pour l'environnement

- suppression des COV présents dans les flux de gaz rejeté
- grande efficacité énergétique, car aucune énergie thermique ne doit être ajoutée/retirée
- suppression efficace des odeurs.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

- débit volumétrique allant de 20 m<sup>3</sup>/h à plusieurs milliers de m<sup>3</sup>/h
- réalisé à température ambiante ou à la température réelle du gaz rejeté
- consommation énergétique pour l'excitation : 0,5 à 3 watts-heures par m<sup>3</sup> de gaz rejeté traité ; la consommation énergétique précise dépend du polluant et de sa concentration.

##### Applicabilité

Les principales applications sont l'élimination des odeurs et de la fumée, le nettoyage de l'air d'alimentation, la stérilisation et l'élimination des charges de solvant de manière efficace jusqu'à environ 100 mg/m<sup>3</sup>. Cette technique n'est pas sensible aux variations de concentration ni aux changements de composition du gaz rejeté.

Exemple issu de \*015D, I, O, B \* : élimination de l'odeur de ventilation d'une STEP biologique.

##### Aspect économique

- particulièrement économique pour des concentrations basses à moyennes
- frais d'entretien peu élevés
- faibles coûts d'exploitation grâce à la consommation énergétique basse.

##### Moteur de la mise en œuvre

Voir **Aspect économique**.

##### Littérature et installations de référence

\*015D, I, O, B\*, [97, Umwelttechnik AG mis à jour, 2005], [98, Umwelttechnik AG mis à jour, 2005]

#### 4.3.5.16 Minimisation des pics de concentration des émissions

##### Description

L'une des caractéristiques des procédés discontinus est la variation de la charge de polluant et du débit volumétrique des gaz rejetés. Ces variations lancent un défi à l'opération de récupération ou aux techniques de réduction. Elles entraînent souvent des pics de concentrations indésirables dans les émissions. Les pics de concentrations ont davantage d'impact sur l'environnement.

Ces effets peuvent être minimisés par l'application de filtres lisseurs d'adsorption, comme sur la figure 4.53.

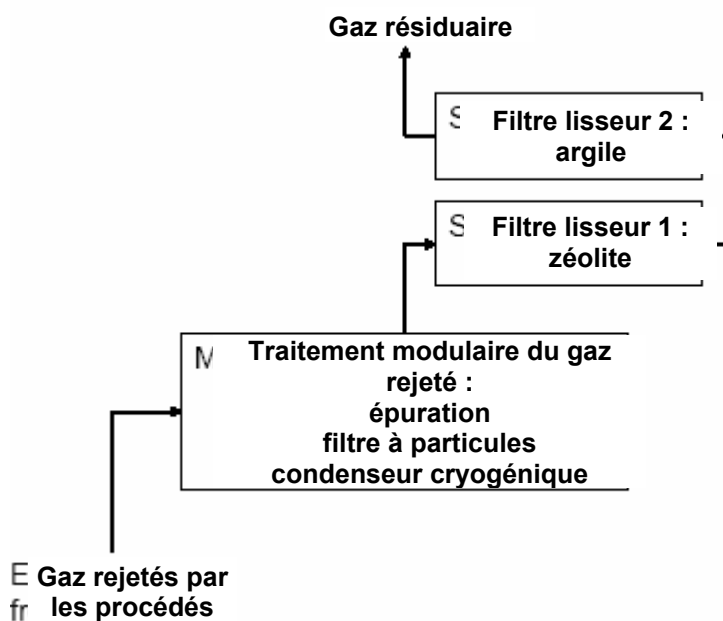


Figure 4.53 : lissage des pics de concentration des émissions

#### Avantages pour l'environnement

Minimisation des pics de concentration dans les émissions.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

Exemple issu de \*055A, I\* :

- 1 200 kg de Zeocat PZ-2400
- 960 kg d'argile alumine-a
- plage de températures : -30 à 200 °C.

#### Applicabilité

Applicable de manière générale pour optimiser le rapport entre les concentrations moyennes et les pics de concentration.

#### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

#### Moteur de la mise en œuvre

- minimisation de l'impact environnemental des pics de concentration des émissions
- respect des limites de concentration, considérations de sécurité [99, commentaires D2, 2005].

#### Littérature et installations de référence

[91, Serr, 2004], \*055A, I\*

#### 4.3.5.17 Gestion d'une installation modulaire de traitement du gaz rejeté

##### Description

Dans certains cas, l'application d'un système de réduction principal sur un site polyvalent entraîne des situations insatisfaisantes. A titre d'exemple : faible performance d'un système d'épuration en cas de COV non polaires ou faible efficacité énergétique d'un système d'oxydation thermique en cas de consommation élevée de combustible d'appoint. La principale cause est que les flux de gaz rejetés sur un site polyvalent ne sont ni continus ni réguliers et connaissent également des variations en termes de polluants, débit volumétrique, concentration et charge.

Une installation modulaire de traitement du gaz rejeté répond bien mieux au mode d'exploitation d'une installation polyvalente ; un système de gestion peut assurer un niveau élevé de coordination entre la production et l'exploitation des systèmes de réduction. Cela suppose une optimisation continue du système et des paramètres de base. La boîte à outils de base de la récupération/réduction comprend :

- l'épuration à l'eau ou, s'il y a lieu, au moyen d'autres milieux (par exemple NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>3</sub>)
- des condenseurs à des températures appropriées
- l'adsorption sur du charbon actif dans une disposition appropriée.

Cette optimisation comporte aussi l'égalesation des volumes entrant dans les techniques de récupération/réduction en évitant l'accumulation du flux ou les pics de charge, ce qui permet une utilisation plus intense de la capacité de récupération/réduction.

Les composantes principales de cette gestion sont :

- (1) identifier et analyser l'émission provoquant des opérations et leur séquence chronologique
- (2) prendre des mesures pour réduire les débits volumétriques et les charges à la source
- (3) tenir compte des débits volumétriques restant après les opérations importantes
- (4) tenir compte des propriétés physico-chimiques des polluants (par exemple, concentrations de saturation, caractéristiques d'adsorption)
- (5) établir un « niveau limite d'émission » (voir tableau 4.51)
- (6) sélectionner un ou une combinaison de modules de réduction adaptés englobant les options d'exploitation
- (7) optimiser cette procédure pour les situations de production possibles.

Quelques règles de base s'appliquent à la sélection des modules de réduction :

- les composés inorganiques sont traités par épuration
- le traitement des composés organiques polaires comporte l'épuration
- au moins une étape de condenseur est appliquée à tous les débits volumétriques < 50 m<sup>3</sup>/h
- l'adsorption sur du charbon actif est en option, si les débits massiques des émissions de COV dépassent les valeurs données dans le tableau 4.51.

L'optimisation continue du système exige une surveillance régulière.

### Avantages pour l'environnement

L'installation modulaire assure une solution de récupération/réduction individuelle au jour le jour pour la situation de production individuelle. Il est bien souvent possible d'éviter des coûts et une consommation énergétique pour établir une oxydation thermique sur un site.

De plus, l'installation modulaire crée de la motivation pour mettre en œuvre toutes les mesures possibles intégrées aux procédés afin de réduire les débits volumétriques et les charges à la source.

- intensification de l'utilisation de la capacité de réduction, qui entraîne des mesures intégrées aux procédés
- les solutions de réduction autonomes et inefficaces sont évitées.

Les niveaux d'émission utilisés dans la gestion et la sélection des techniques de récupération/réduction correspondent à 100% au « niveau limite d'émission » opérationnel et sont donnés dans le tableau 4.51. L'expérience montre que :

- le niveau moyen d'émission est égal à environ 40% du « niveau limite d'émission » opérationnel
- les pics d'émission maximale mesurent jusqu'à 200% du « niveau limite d'émission » opérationnel.

Paramètre		Débit massique opérationnel	
C organique total	kg/h	<0,25	
Méthanol		<0,25	
Ethanol		<0,25	
Isopropanol		<0,25	
Acide acétique		<0,25	
Acétate d'éthyle		<0,25	
Toluène		<0,25	
1,1,1-trichloroéthane		<0,25	
1,1-dichloroéthane		<0,25	
Tétrachloréthylène		<0,05	
Chlorure de méthylène		<0,05	
NO <sub>x</sub> sous forme de NO <sub>2</sub>		<0,5	
SO <sub>x</sub> sous forme de SO <sub>2</sub>		<0,1	
HCl		<0,01	
NH <sub>3</sub>		<0,01	
Particules		<0,1	
Cl <sub>2</sub>	g/h	<5	
H <sub>2</sub> S		<1	
HBr		<1	
HCN		<1	
Benzène		<1,25	Cancérogène
1,2-dichloroéthane		<1,25	
Trichloréthylène		<1,25	
Brométhyle		<1,25	
Acrylonitrile		<0,75	
Oxyde d'éthylène		<0,75	
Benzoapyrène		<0,075	
Ni et ses composés		<0,75	
As et ses composés (sans AsH <sub>3</sub> )		<0,075	
Cd et ses composés		<0,075	
AsH <sub>3</sub>		<1,25	
Cyanures (facilement solubles)		<2,5	Particules
Cu - composés		<2,5	
Pb - composés		<1,25	
Ni - composés		<1,25	
Hg - composés		<0,125	
Tl - composés		<0,125	

**Tableau 4.51 : valeurs d'émission pouvant être atteintes dans une installation modulaire de réduction**

#### Effets croisés

- effets croisés des techniques de réduction individuelles
- augmentation des émissions en raison de l'établissement d'un « niveau limite d'émission » opérationnel.

#### Données d'exploitation

Les débits volumétriques donnés dans le tableau 4.51 sont également les paramètres clés pour envisager les sources et la sélection des modules de réduction.

#### Applicabilité

La configuration modulaire de réduction est utilisable sur les sites polyvalents/multiproduits dans lesquels les charges de COV et les débits volumétriques ne sont pas suffisamment élevés pour permettre une oxydation thermique/catalytique efficace.



Des difficultés se font jour si des pics d'émission de composés hautement volatils (par exemple, butane, éthylène) doivent être gérés sur des périodes courtes.

### Aspect économique

En plus des coûts de chaque technique de réduction, il faut prendre en considération les coûts de mise en œuvre et d'entretien du système de gestion.

Coûts de prévention des erreurs, par exemple équipement d'automatisation [99, commentaires D2, 2005].

### Moteur de la mise en œuvre

Valeurs limites d'émission et suppression de l'oxydation thermique/catalytique.

### Littérature et installations de référence

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*059B,I\*

#### 4.3.5.18 Sélection d'un traitement des COV et niveaux d'émissions

##### Description

La sélection d'une technique de traitement des COV est une tâche cruciale sur un site polyvalent. Outre les condenseurs de procédé, la « boîte à outils » habituelle pour récupérer/réduire les COV issus des rejets gazeux comporte :

- l'épuration (généralement à l'eau)
- la condensation cryogénique
- l'adsorption sur du charbon actif
- l'oxydation catalytique
- l'oxydation thermique ou l'incinération.

On passe à une technique de traitement plus perfectionnée en augmentant soit la taille de l'installation (ce qui indique également un besoin de davantage de souplesse sur une installation plus complexe) soit le réel niveau d'émission accessible. Si l'on souhaite éviter ce changement, les options sont : réduire le débit volumétrique ou augmenter la capacité, par exemple de l'épuration ou de l'adsorption sur du charbon actif, et/ou abaisser les températures de condensation. Le tableau 4.52 montre des exemples d'épurateurs ensuite remplacés par des systèmes d'oxydation thermique.

	Concentration	Débit volumétrique	Débit massique
	mg de C/m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /h	kg de C/h
Epurateur a	38 à 53	5 000	0,2 à 0,3
Epurateur b	37 à 177	5 300	0,2 à 1
Epurateur c	100	10 000	1
Epurateur d	124 à 228	5 400	0,7 à 1,2

**Tableau 4.52 : exemples de niveaux d'émission des COV provenant d'épurateurs qui ont ensuite été remplacés par une oxydation thermique**

L'emploi d'une technique de traitement plus sophistiquée est également nécessaire si le gaz rejeté contient des substances hautement volatiles ou toxiques, comme de l'acétylène (voir section 4.3.5.11) ou du 1,2-dichloroéthane (voir section 4.3.5.12).

Les figures 4.54 et 4.55 représentent la concentration et le débit massique du carbone organique total émis par des sources ponctuelles (les données proviennent des tableaux 3.1 et 3.2). Sur un site polyvalent, de faibles concentrations de carbone organique total dans les émissions de gaz résiduaire ne correspondent pas automatiquement à de faibles émissions (voir également tableau 4.53). Les niveaux d'émission ne doivent être compris qu'en termes de kg par heure ( $\equiv$  concentration x débit volumétrique), car les débits volumétriques varient considérablement, par exemple :

- épurateurs : 50 à 38 000 m<sup>3</sup>/h
- systèmes d'oxydation thermique / incinérateurs : 400 à 45 000 m<sup>3</sup>/h

Cela indique qu'une « dilution » se produit lorsque des volumes supplémentaires sont traités, par exemple :

- lorsque la ventilation du bâtiment est reliée à un épurateur principal
- lorsque les gaz rejetés sont mélangés à de l'air de permettre la combustion dans un système d'oxydation (besoin en oxygène) ou, en particulier, pour réduire les risques d'explosion (les maintenir au-dessous de la LIE).

	Concentration	Débit volumétrique	Débit massique
	mg de C/m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /h	kg de C/h
Epurateur 1	279	57	0,016
Epurateur 2	8	38 000	0,34
Système d'oxydation thermique 1	0,8	20 000	0,016
Système d'oxydation thermique 2	35	8 600	0,3

Tableau 4.53 : exemples de concentrations des COV et de débits massiques des sources ponctuelles

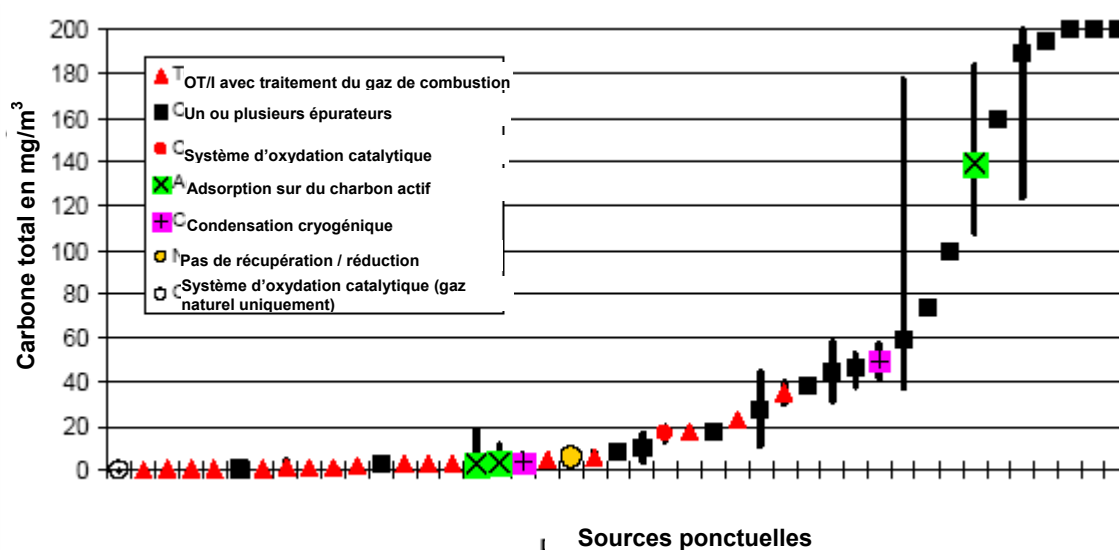
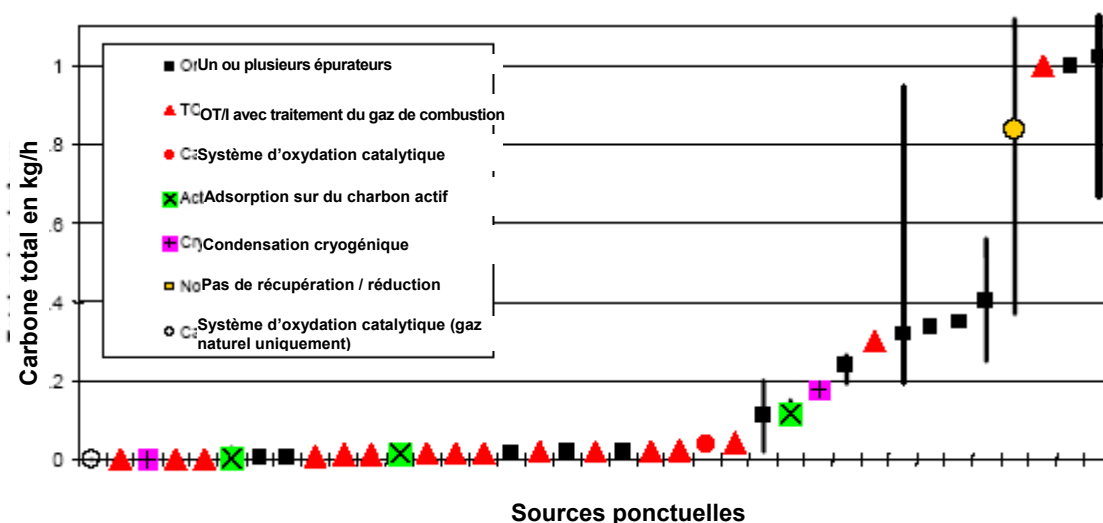


Figure 4.54 : concentrations des COV émis par des sources ponctuelles PCOF

L'expression « source ponctuelle » désigne un ensemble de données d'émission signalé. Il est possible que plusieurs données appartiennent à la même installation, voire au même point d'émission de l'installation, mais elles reflètent différentes conditions opérationnelles. OT/I signifie système d'oxydation thermique ou incinérateur. Les concentrations supérieures à 200 mg/m<sup>3</sup> sont simplement représentées au niveau de 200 mg/m<sup>3</sup> ; les barres verticales indiquent les valeurs maximale et minimale. Les données présentées proviennent du tableau 3.1.



**Figure 4.55 : débits massiques des COV émis par des sources ponctuelles PCOF**

L'expression « source ponctuelle » désigne un ensemble de données d'émission signalé. Il est possible que plusieurs données appartiennent à la même installation, voire au même point d'émission de l'installation, mais elles reflètent différentes conditions opérationnelles. OT/I signifie système d'oxydation thermique ou incinérateur. Les barres verticales indiquent les valeurs maximale et minimale. Les données présentées proviennent du tableau 3.2.

**Avantages pour l'environnement**

- aperçu des techniques de sélection et des niveaux d'émission.

**Effets croisés**

Effets croisés des techniques de récupération/réduction appliquées :

- l'épuration crée des flux d'eaux résiduelles
- l'adsorption sur du charbon actif exige la désorption du carbone par la création d'un flux d'eau résiduaire ou l'élimination du carbone chargé
- la condensation cryogénique exige de l'énergie pour le refroidissement
- l'oxydation catalytique ou thermique exige un combustible d'appoint.

Par conséquent, le passage à une technique de traitement plus sophistiquée augmente généralement les effets croisés. Des effets croisés mineurs se produisent avec l'oxydation catalytique/thermique, où :

- le combustible d'appoint peut être remplacé par des solvants usagés
- un fonctionnement autothermique est possible
- ou l'énergie peut être récupérée pour produire de la vapeur.

**Données d'exploitation**

Données d'exploitation de chaque technique de traitement.

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

Les techniques présentées comme la « boîte à outils » habituelle sont largement appliquées dans tous les secteurs des PCOF. Le passage à une technique plus perfectionnée (et plus onéreuse) s'accompagne généralement d'un agrandissement de l'installation. Le tableau 4.54 donne une estimation des coûts par tonne de COV retirés [60, SICOS, 2003]. Les coûts de la condensation cryogénique sont bien plus faibles si le N<sub>2</sub> est utilisé pour alimenter le réseau de gaz inerte [99, commentaires D2, 2005].

Coûts		EUR par tonne de COV retirés
Investissement	Equipement de production	38 000
	Système de collecte du gaz	1 400 à 12 000
	Oxydation thermique et traitement des gaz acides	6 000
	Condensation cryogénique	1 600 à 29 000
	Oxydation thermique et co-incinération de l'effluent liquide	500
Exploitation	Oxydation thermique et traitement des gaz acides	600
	Condensation cryogénique	300 à 1 600
	Oxydation thermique et co-incinération de l'effluent liquide	100
	Mesures	400
Total annuel	Equipement de production	5 500
	Système de collecte du gaz	200 à 1 800
	Oxydation thermique et traitement des gaz acides	1 500
	Condensation cryogénique	600 à 5 800
	Oxydation thermique et co-incinération de l'effluent liquide	200

**Tableau 4.54 : estimation des coûts par tonne de COV retirés  
[60, SICOS, 2003]**

**Moteur de la mise en œuvre**

Le choix de la technique de récupération/réduction est crucial sur un site de PCOF.

**Littérature et installations de référence**

Voir les installations de référence des tableaux 3.1 et 3.2, [60, SICOS, 2003].

#### 4.3.5.19 NO<sub>x</sub> : récupération, réduction et niveaux d'émission

##### Description

Les procédés à l'origine des rejets gazeux contenant du NO<sub>x</sub> sur les sites de PCOF sont principalement :

- les procédés chimiques, par exemple les nitrations
- l'oxydation thermique ou l'incinération des gaz rejetés (oxydation thermique des composés organiques contenant de l'azote, par exemple de l'acétonitrile ou du N<sub>2</sub> provenant de l'air).

Sur les sites dans lesquels les nitrations sont réalisées à grande échelle (par exemple, fabrication d'explosifs), la récupération des acides usagés représente une source importante de NO<sub>x</sub>. De nombreux rejets gazeux contenant du NO<sub>x</sub> issu de procédés chimiques contiennent aussi des COV et peuvent être traités dans un système d'oxydation thermique ou un incinérateur équipé d'un système DeNO<sub>x</sub> (si déjà disponible sur le site). Il existe sinon la possibilité de concevoir le système d'oxydation comme une combustion en deux étapes [99, commentaires D2, 2005].

L'unité de concentration souvent employée, le ppm (ml/m<sup>3</sup>), peut être convertie en concentration massique (mg/m<sup>3</sup>) à l'aide du facteur suivant : 1 ppm = 1,88 mg/m<sup>3</sup> (basé sur le NO<sub>2</sub> monomère à 101,3 kPa et 298 Kelvin et sur un comportement idéal du gaz). En règle générale, le rejet de NO<sub>x</sub> est incolore si la concentration est <200 ppm (370 mg/m<sup>3</sup>) [6, Ullmann, 2001].

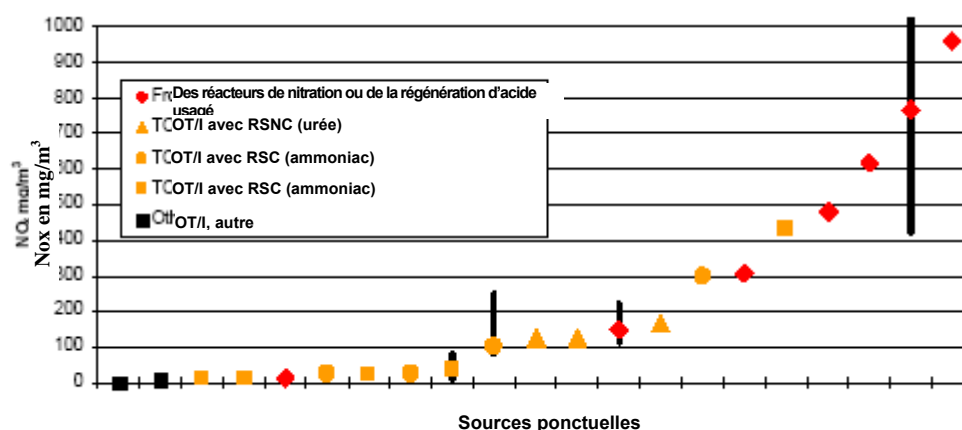


Figure 4.56 : concentrations du NO<sub>x</sub> émis par des sources ponctuelles

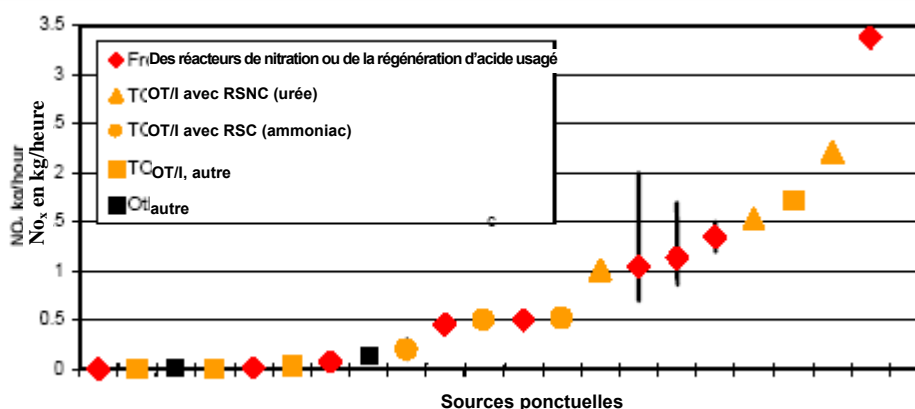


Figure 4.57 : débits massiques du NO<sub>x</sub> émis par des sources ponctuelles

L'expression « source ponctuelle » désigne un ensemble de données d'émission fourni. Il est possible que plusieurs données appartiennent à la même installation, voire au même point d'émission de l'installation, mais elles reflètent différentes conditions opérationnelles. OT/I signifie système d'oxydation thermique ou incinérateur. Les barres verticales indiquent les valeurs maximale et minimale.

a) NO<sub>x</sub> provenant de l'oxydation thermique ou de l'incinération

Les niveaux de NO<sub>x</sub> dans les gaz de combustion issus de l'oxydation thermique dépendent principalement de la température de combustion, ainsi que l'entrée de composés contenant de l'azote. A titre d'exemple, dans le cas de \*019A, I\*, des concentrations de 650 mg NO<sub>x</sub> par mètre cube sont créées à une température de 1 150 °C puis réduites par RSC avec une efficacité d'environ 96%.

	Concentration <sup>1</sup>	Débit massique <sup>1</sup>	Débit volumétrique <sup>1</sup>	Température	DeNO <sub>x</sub>
	mg/m <sup>3</sup>	kg/h	m <sup>3</sup> /h		
010A, B, D, I, X	38	0,018	473	830 °C	
059B, I	13	0,045	3 460		
019A, I (1)	25 (CO : 17)	0,5	20 000	1 150 °C	RSC (NH <sub>3</sub> )
019A, I (2)	26	0,52	20 000	1 150 °C	RSC (NH <sub>3</sub> )
107I, X	100	0,1 à 0,3	1 200		RSC (NH <sub>3</sub> )
037A, I	126	1,01	8 015	1 100 °C	RSNC (urée)
020A, I	124 (CO : 2,5)	1,53	12 338	1 150 °C	RSNC (urée)
106A, I (2)	430	1,72	4 000	980 °C	non
001A, I (2)	164	2,21	13 475		SNCR (urée)
114A, I	300	13,4	45 000	900 à 1 000 °C	non

<sup>1</sup> Les niveaux sont exprimés en NO<sub>2</sub> et se rapportent à du gaz sec, en Nm<sup>3</sup> et à 11% vol. de O<sub>2</sub>

Tableau 4.55 : émissions de NO<sub>x</sub> par les systèmes d'oxydation thermique/incinérateurs

Lorsque des températures de combustion plus élevées sont employées, ou lorsque les rejets gazeux contiennent des composés azotés, on applique une RSC ou une RSNC afin de réduire le niveau d'émission de NO<sub>x</sub>, en utilisant du NH<sub>3</sub> ou de l'urée comme équivalent de réduction. Le NH<sub>3</sub> ou l'urée est dosé(e) à la demande et non alimenté en continu. Un analyseur de NO<sub>x</sub> situé avant l'unité DeNO<sub>x</sub> mesure la valeur brute ; l'autre analyseur se trouve après le point de rejet. L'API compare les deux valeurs et dose l'urée en conséquence. La figure 4.58 représente l'effet de différents dosages d'urée dans le cas de \*020A, I\* suite au changement de la valeur de consigne NO<sub>x</sub>, de 50 à 150 mg/m<sup>3</sup>. Le tableau 4.56 montre la consommation d'urée correspondante.

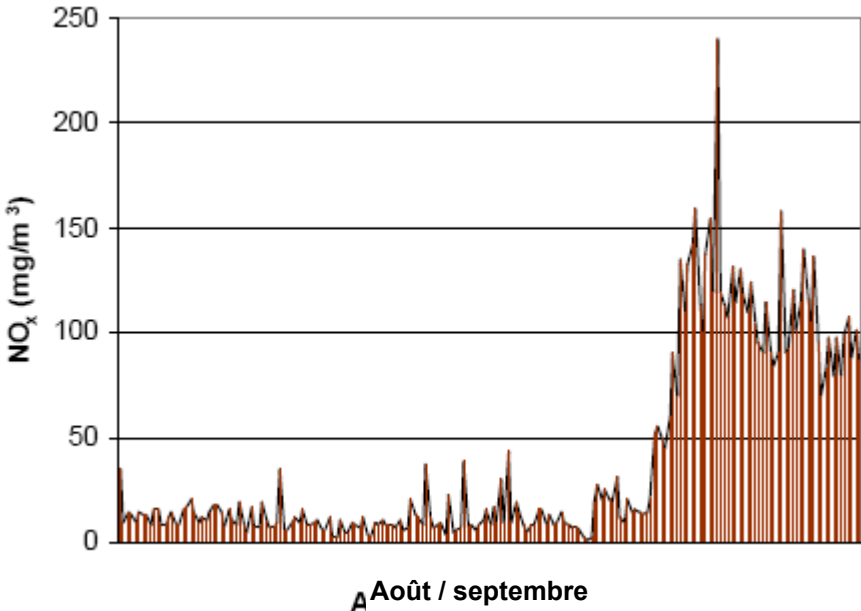


Figure 4.58 : effet du changement de la valeur de consigne NO<sub>x</sub> pour la RSNC dans le cas de \*020A, I\*

	Dosage de l'urée	Valeur de consigne NO <sub>x</sub>	
2000	20 t	50 mg/m <sup>3</sup>	
2001	17,9 t	150 mg/m <sup>3</sup>	
2002	17 t		

2003	18 t		augmentation de l'utilisation de l'acétonitrile sur le site
Prix de l'urée : environ 170 EUR/tonne (2003)			

**Tableau 4.56 ; consommation d'urée d'une RSNC en fonction de la valeur de consigne NO<sub>x</sub>**

b) NO<sub>x</sub> issu des procédés chimiques : nitrations et récupération des acides usagés

Parmi les données d'émission de NO<sub>x</sub> fournies, les valeurs les plus élevées proviennent de sites de production réalisant la nitration d'alcools (par exemple, nitrocellulose, NC, ou nitroglycol, NG) et la récupération d'acides sulfuriques/nitriques usagés. Le tableau 4.57 présente les données fournies pour la fabrication de NC et la récupération d'acides usagés. De hauts niveaux de NO<sub>x</sub> se produisent en particulier lorsque l'utilisation de HNO<sub>3</sub> provoque l'oxydation de composés organiques en tant que réaction secondaire [99, commentaires D2, 2005].

	Niveau d'émission NO <sub>x</sub> <sup>1</sup>		Débit volumétrique en m <sup>3</sup> /h	Système de récupération	Production dominante	Récupération d'acide
	kg/heure	mg/m <sup>3</sup>				
062E	0,069	480	145	Aucun	NG	
026E	1,2 à 1,5	jusqu'à 4 000			NC	
044E	3,38	615	5 500	6 x H <sub>2</sub> O	NC	
063E	0,7 à 2	425 à 1 098	1 650 à 1 820	4 x H <sub>2</sub> O	NC	
098E	0,87 à 1,69	113 à 220	7 700	3 x H <sub>2</sub> O 1 x H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NC	2 300 kg/h

<sup>1</sup> Les niveaux sont exprimés en NO<sub>2</sub> et se rapportent à du gaz sec, en Nm<sup>3</sup>

**Tableau 4.57 : NO<sub>x</sub> émis par la nitration et la récupération des acides usagés**

La récupération de HNO<sub>3</sub> fait appel à des cascades d'absorption. L'efficacité de l'absorption dépend de la pression d'absorption, du nombre d'étapes et de la température. La température du gaz entre les étapes est particulièrement importante parce qu'elle régit l'avancée de l'oxydation, paramètre limite de tout le procédé d'absorption [6, Ullmann, 2001]. Par conséquent, l'efficacité la plus élevée est atteinte en épurant au H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> dans la dernière étape d'absorption (voir également section 4.3.5.1).

#### Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de NO<sub>x</sub>, récupération efficace.

#### Effets croisés

Consommation d'eau, d'énergie et de produits chimiques.

#### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

#### Aspect économique

Aucune information fournie.

#### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des niveaux d'émission et efficacité de la récupération.

#### Littérature et installations de référence

Voir les installations de référence citées dans le tableau 4.57.

#### 4.3.5.20 Eputation du $\text{NH}_3$ présent dans les gaz rejetés et niveaux d'émission correspondants

##### Description

Les figures 4.59 et 4.60 représentent les valeurs d'émission de  $\text{NH}_3$  (concentrations et débits massiques) des sources ponctuelles (les barres verticales indiquent les valeurs maximale et minimale). Les données présentées proviennent des tableaux 3.1 et 3.2. Les données obtenues montrent les caractéristiques suivantes :

- émissions par l'intermédiaire d'un ou plusieurs épurateurs utilisant différents milieux d'épuration (par exemple  $\text{H}_2\text{O}$ , acide)
- toutes les concentrations de  $\text{NH}_3$  dans les émissions sont inférieures à  $10 \text{ mg/m}^3$
- tous les débits massiques de  $\text{NH}_3$  émis sont inférieurs à  $0,11 \text{ kg/h}$ .

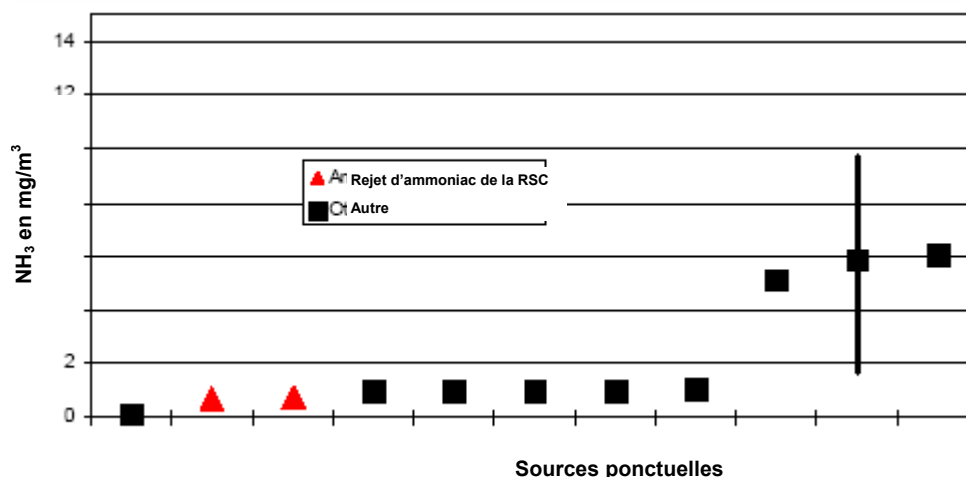


Figure 4.59 : concentrations du  $\text{NH}_3$  dans les émissions des sources ponctuelles

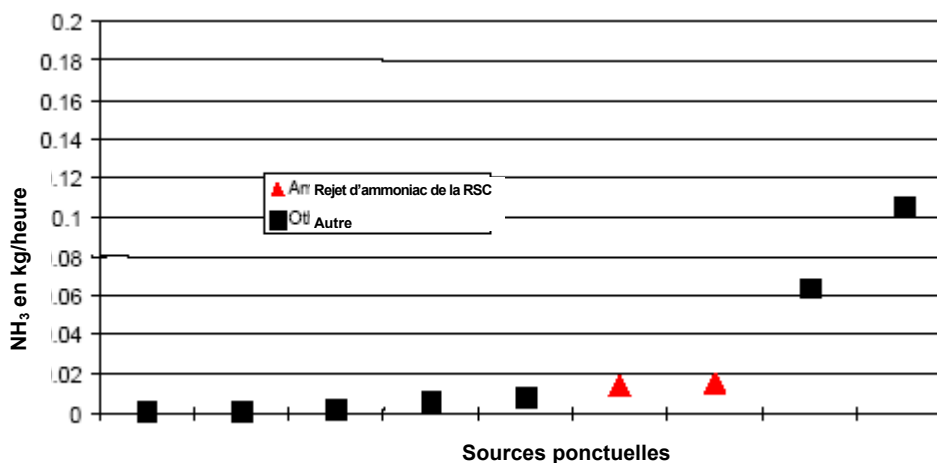


Figure 4.60 : débits massiques du  $\text{NH}_3$  émis par les sources ponctuelles

L'expression « source ponctuelle » désigne un ensemble de données d'émission fourni. Il est possible que plusieurs données appartiennent à la même installation, voire au même point d'émission de l'installation, mais elles reflètent différentes conditions opérationnelles. Les barres verticales sont les valeurs maximale et minimale.

##### Avantages pour l'environnement

Suppression du  $\text{NH}_3$  dans les gaz rejetés et diminution des niveaux d'émission.

##### Effets croisés

Consommation d'eau et de produit chimique.

##### Données d'exploitation



Aucune information fournie.

### Applicabilité

Applicable de manière générale. Les épurateurs sont un équipement classique.

### Aspect économique

Aucune information fournie.

### Moteur de la mise en œuvre

Niveaux d'émission du  $\text{NH}_3$ .

### Littérature et installations de référence

Toutes les installations de référence appliquent l'épuration.

#### 4.3.5.21 Epuration du $\text{SO}_x$ présent dans les gaz rejetés et niveaux d'émission correspondants

##### Description

Les figures 4.61 et 4.62 représentent les niveaux d'émission de  $\text{SO}_x$  (concentrations et débits massiques) des sources ponctuelles. Les données présentées proviennent des tableaux 3.1 et 3.2. Les données obtenues montrent les caractéristiques suivantes :

- émissions par l'intermédiaire d'un ou plusieurs épurateurs utilisant différents milieux d'épuration (par exemple  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ )
- seules les concentrations inférieures à  $15 \text{ mg/m}^3$  sont signalées
- seuls les débits massiques inférieurs à  $0,4 \text{ kg/h}$  sont signalés
- les grands débits massiques appartiennent à des niveaux de concentration élevés
- l'observation aberrante de  $82 \text{ mg/m}^3$  du site \*001A, I(1)\* a été laissée de côté car la source a été changée.

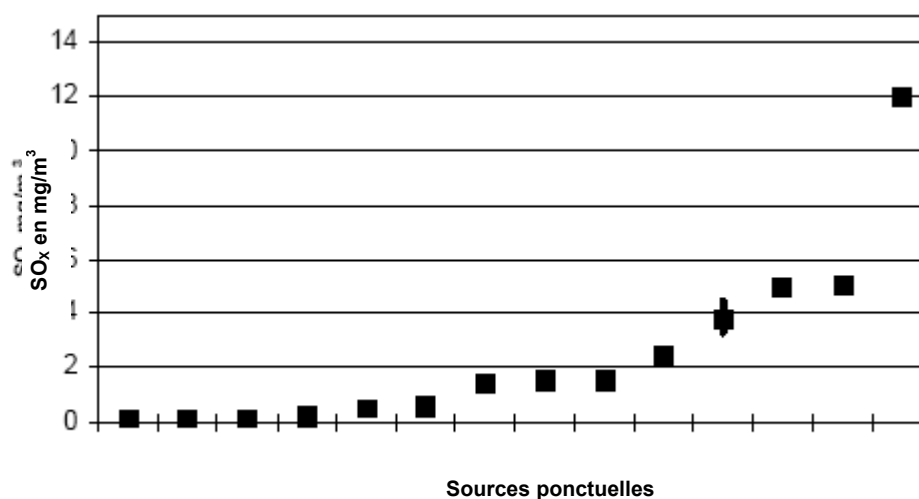


Figure 4.61 : concentrations du  $\text{SO}_x$  dans les émissions des sources ponctuelles

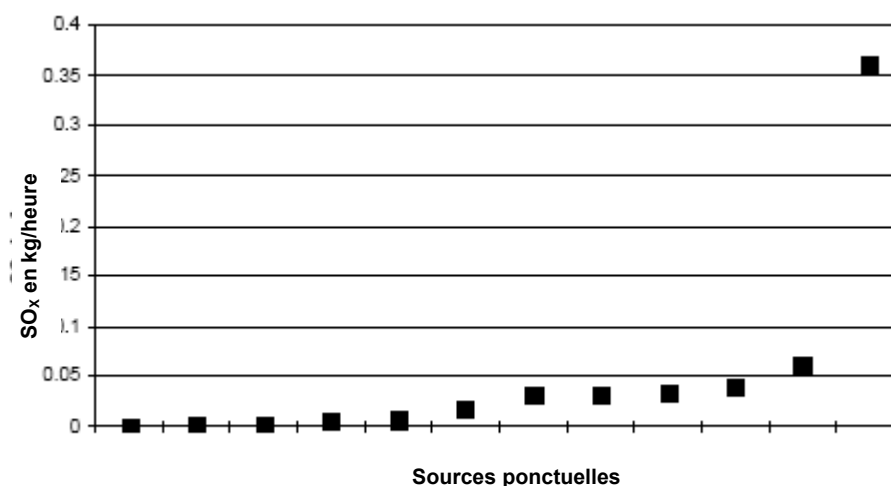


Figure 4.62 : débits massiques du SO<sub>x</sub> émis par des sources ponctuelles

L'expression « source ponctuelle » désigne un ensemble de données d'émission fourni. Il est possible que plusieurs données appartiennent à la même installation, voire au même point d'émission de l'installation, mais elles reflètent différentes conditions opérationnelles. Les barres verticales sont les valeurs maximale et minimale.

#### Avantages pour l'environnement

Suppression du SO<sub>x</sub> dans les gaz rejetés et diminution des niveaux d'émission.

#### Effets croisés

Consommation d'eau et de produit chimique.

#### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

#### Applicabilité

Applicable de manière générale. Les épurateurs sont un équipement classique.

#### Aspect économique

Aucune information fournie.

#### Moteur de la mise en œuvre

Niveaux d'émission du SO<sub>x</sub>.

#### Littérature et installations de référence

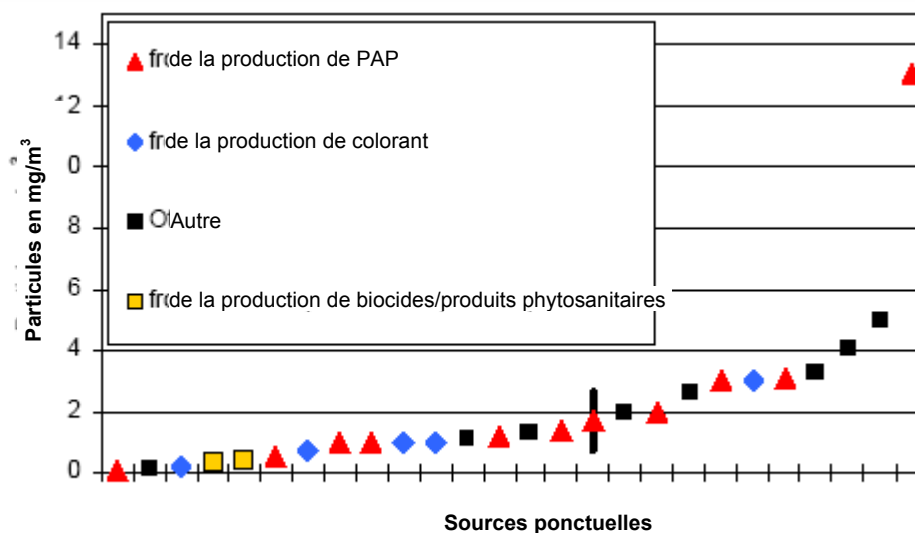
Toutes les installations de référence appliquent l'épuration.

#### 4.3.5.22 Suppression des particules présentes dans les gaz rejetés

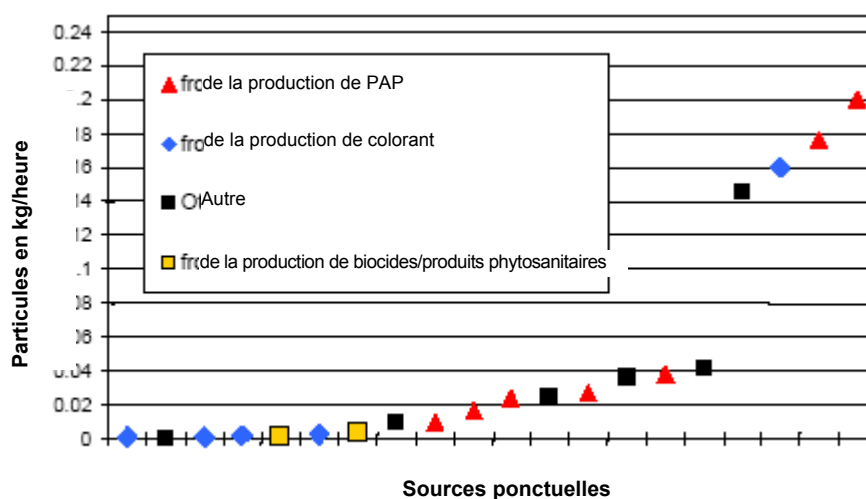
Les figures 4.63 et 4.64 représentent les niveaux d'émission de particules (concentrations et débits massiques) des sources ponctuelles. Les données présentées proviennent des tableaux 3.1 et 3.2. Les données obtenues montrent les caractéristiques suivantes :

- récupération/réduction par application de filtres tubulaires, filtres à manche, sacs filtrants, cyclones et/ou au sein des principaux systèmes de réduction, comme l'oxydation thermique par électrofiltre humide (EH) ou l'épuration
- lorsque des particules sont émises par un système d'oxydation thermique ou un incinérateur, on suppose que les particules se composent de substances minéralisées

- les concentrations signalées vont de 0,05 à 5 mg/m<sup>3</sup>. La donnée aberrante de 13 mg/m<sup>3</sup> provient d'un système d'oxydation thermique sans EH.
- les débits massiques signalés sont compris entre moins de 0,001 et 0,2 kg/h
- le débit massique maximal (0,2 kg/h) correspond à la valeur minimale de concentration (0,05 mg/m<sup>3</sup>).



**Figure 4.63 : concentrations des particules dans les émissions des sources ponctuelles**



**Figure 4.64 : débits massiques des particules émises par des sources ponctuelles**

L'expression « source ponctuelle » désigne un ensemble de données d'émission fourni. Il est possible que plusieurs données appartiennent à la même installation, voire au même point d'émission de l'installation, mais elles reflètent différentes conditions opérationnelles. Les barres verticales sont les valeurs maximale et minimale.

### 4.3.6 Destruction des cyanures libres

#### 4.3.6.1 Destruction des cyanures libres à l'aide de NaOCl

##### Description

En raison de leur toxicité, les cyanures sont retirés des flux de gaz rejetés ou d'eaux résiduaire riches et pauvres, à l'aide de l'épuration, de l'ajustement du pH et de la destruction par oxydation, comme sur la figure 4.65 pour l'unité 1 du site \*023A, I\*. L'installation de l'unité 2 ne dispose pas de second épurateur ni de réservoir pour solution tampon. A l'étape finale, le  $\text{CNO}^-$  est transformé en  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$  à l'aide de soude.

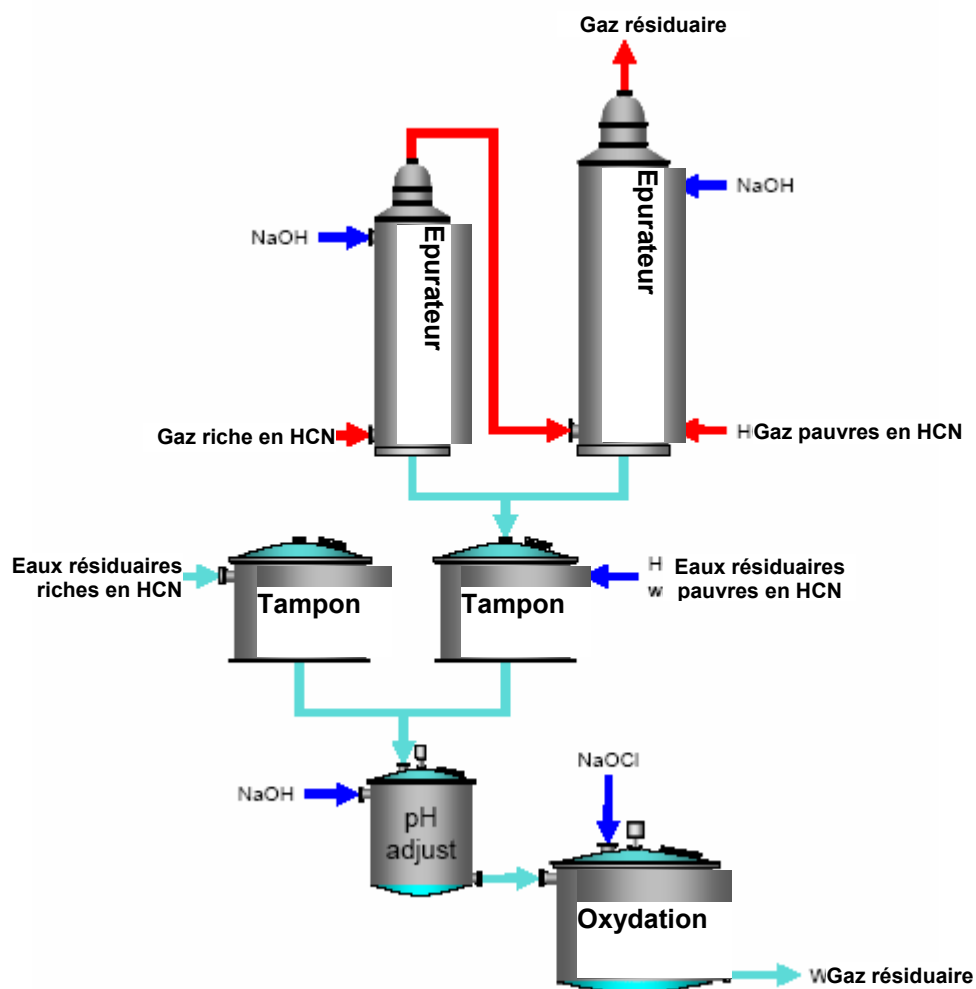


Figure 4.65 : destruction des cyanures

##### Avantages pour l'environnement

- retrait du  $\text{HCN}/\text{CN}^-$  des flux de gaz rejetés et d'eaux résiduaires
- valeurs d'émission obtenues (tableau 4.58) :

		Concentration	Débit massique	Référence
	Gaz rejeté	0,9 mg/m³	3,2 g/h	*023A, I*
Unité 1	Flux d'eau résiduaire	Sous la limite de détection		
	Gaz rejeté	1 mg/m³	2 g/h	
Unité 2	Flux d'eau résiduaire	Sous la limite de détection		

Tableau 4.58 : valeurs d'émission obtenues après la destruction des cyanures

**Effets croisés**

- consommation de produits chimiques de traitement
- consommation d'énergie
- augmentation des charges de sel dans les eaux résiduaires
- potentiel de formation d'AOX.

**Données d'exploitation**

		Unité 1	Unité 2	
				Référence
Capacité de traitement	Gaz riche en HCN	50 m³/h 16 kg/h de HCN 320 g/m³ de HCN	2 000 m³/h 40 kg/h HCN 20 g/m³ HCN	*023A,I*
	Gaz pauvre en HCN	3 500 m³ traces de HCN		
	Oxydation	85 kg de NaCN/lot	30 kg NaCN/lot	
Efficacité globale	99,99 %			

Tableau 4.59 : données d'exploitation pour la destruction des cyanures

**Applicabilité**

Applicable de manière générale. Lorsque les cyanures sont présents dans les flux d'eaux résiduaires avec des DCO élevées, les options de prétraitement oxydant pour éliminer les charges organiques peuvent aussi servir à détruire les cyanures (par exemple, l'oxydation humide avec O<sub>2</sub>, voir également section 4.3.7.4).

D'autres composés organiques peuvent interférer, comme les alcools [62, commentaires D1, 2004].

Sinon, les cyanures organiques peuvent être détruits à l'aide de HCHO [62, commentaires D1, 2004].

Une installation similaire sert à retirer le phosgène. Elle obtient le niveau suivant d'émission dans l'air (\*024A, I\*) :

- <0,04 mg/m<sup>3</sup> à un débit massique <0,5 g/h.

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Suppression des composés toxiques dans les gaz et eaux résiduaires.

**Littérature et installations de référence**

\*023A, I\*, \*024A, I\*

**4.3.6.2 Destruction des cyanures libres à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>****Description**

En raison de leur toxicité, les cyanures sont retirés du flux d'air à l'aide d'un épurateur à solution de NaOH. La solution circule entre une cuve de solution tampon et le laveur. La solution est échantillonnée régulièrement et remplacée si la teneur en  $\text{OH}^-$  libre est trop basse pour absorber le HCN du flux d'air.

La solution de cyanure est ensuite remise en état avec d'autres flux d'eaux résiduaires riches en  $\text{CN}^-$  afin de remplacer les matières premières. Un flux d'eau résiduaire pauvre en  $\text{CN}^-$  quitte la remise en état. Le cyanure restant est détruit en même temps que les flux d'eaux résiduaires pauvres en  $\text{CN}^-$  au moyen d'un ajustement du pH et d'une destruction par oxydation avec du  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### **Avantages pour l'environnement**

- suppression du HCN/ $\text{CN}^-$  des gaz rejetés
- valeurs d'émission atteintes : voir tableau 4.60
- réutilisation des flux d'eaux résiduaires
- aucune formation d'AOX
- aucun résidu solide contaminé.

#### **Effets croisés**

- consommation d'énergie et de produits chimiques
- sécurité de l'utilisation du  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

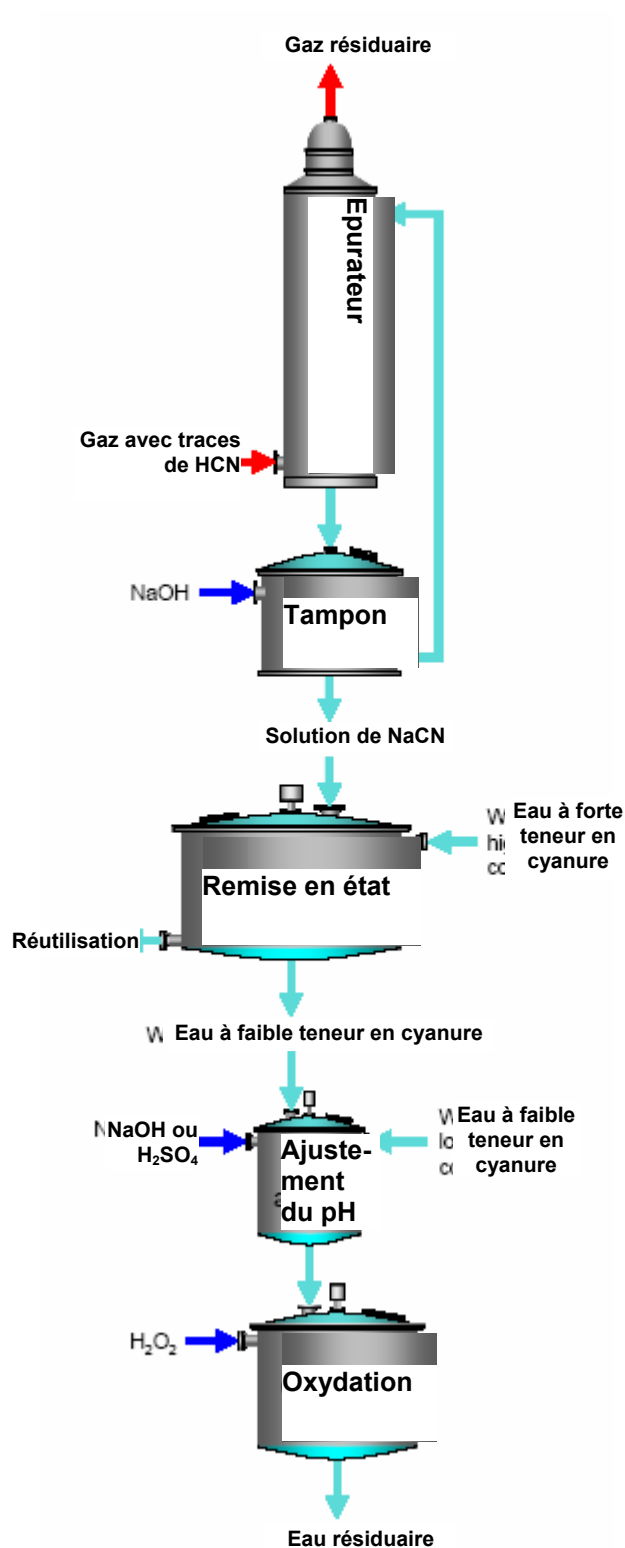
#### **Données d'exploitation**

Pour la capacité et l'efficacité de traitement, voir tableau 4.61.

#### **Applicabilité**

Applicable de manière générale.

Lorsque les cyanures sont présents dans les flux d'eaux résiduaires avec des DCO élevées, les options de prétraitement oxydant pour éliminer les charges organiques peuvent aussi servir à détruire les cyanures (par exemple, l'oxydation humide avec  $\text{O}_2$ , voir également section 4.3.7.4).



**Figure 4.66 : destruction des cyanures à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Autres exemples :

Sur le site de \*097I\*, les flux d'eaux résiduaires contenant des cyanures jusqu'à 50 g/l sont traités par hydrolyse (par exemple, en chauffant à 180 °C) pour atteindre des niveaux inférieurs à 1 mg/l. Les flux d'eaux résiduaires contenant moins de cyanure (jusqu'à 5 g/l) sont traités avec du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour atteindre des niveaux inférieurs à 0,03 mg/l.

Sur le site de \*036L\*, les effluents des procédés contenant des cyanures sont traités avec des alcalis (pH = 11) et une réaction au formaldéhyde. La cyanhydrine qui en résulte est envoyée à une STEP biologique

adaptée et peut être dégradée. Si la surveillance montre une présence de CN supérieure à 30 mg/l, le prétraitement est répété.

	Concentration	Débit massique	Référence
Gaz rejeté	1 mg/m <sup>3</sup>	3 g/h	[62, commentaires D1, 2004]
Flux d'eaux résiduaires	1,1 mg/l	2,3 g/h	

**Tableau 4.60 : valeurs d'émission obtenues après la destruction des cyanures**

			Référence
<b>Capacité de traitement</b>	Flux de gaz	3 400 m <sup>3</sup> /h 50 mg/m <sup>3</sup> de HCN	[62, commentaires D1, 2004]
	eau résiduaire très concentrée en CN <sup>-</sup>	1 m <sup>3</sup> /h 5 % de CN <sup>-</sup>	
	eau résiduaire contenant peu de cyanure	15 m <sup>3</sup> /h 700 mg/m <sup>3</sup> de HCN	
<b>Efficacité globale</b>	99,9%		

**Tableau 4.61 : données d'exploitation pour la destruction des cyanures à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

#### Aspect économique

Réduction du coût de traitement de l'eau résiduaire.

#### Moteur de la mise en œuvre

Suppression des composés toxiques dans les rejets gazeux et aqueux.

#### Littérature et installations de référence

[62, commentaires D1, 2004]



### 4.3.7 Gestion et traitement des flux d'eaux résiduaire

#### 4.3.7.1 Prétraitement des flux d'eaux résiduaire par séparation

	Distillation	Stripping	Adsorption	Extraction	Procédés membranaires
Description	Retrait de la fraction d'eau résiduaire à point d'ébullition bas, par distillation fractionnée.	Retrait d'un composé volatil du flux d'eau résiduaire à l'aide d'un gaz inerte de stripping, suivi d'une condensation ou d'une incinération.	Retrait de composants du flux d'eau résiduaire par adsorption sur du charbon actif. Désorption du charbon actif chargé, à l'aide de vapeur chaude ou d'une combustion.	Retrait des composants à l'aide d'un solvant d'extraction insoluble dans l'eau. La différence de densité entraîne une séparation de phase, suivie de : (1) l'incinération du solvant d'extraction contenant le composant retiré. (2) l'évaporation du solvant et l'incinération du résidu (3) le traitement biologique de la phase aqueuse	Le composant cible est retenu par une membrane semi-perméable (osmose inverse ou nanofiltration).
Avantages pour l'environnement	Retrait des composés organiques volatils et des charges élevées ou réfractaires d'AOX et de DCO avant traitement biologique. Possibilité de récupération de matière.	En particulier, retrait des composés chlorés volatils avant traitement biologique du flux d'eau résiduaire. Possibilité de récupération de matière.	Retrait efficace des phénols, composés halogénés (AOX) avant traitement biologique. Efficacité de la rétention [15, Köppke, 2000] : phénols : >92% AOX : >91%	Retrait des charges élevées ou réfractaires d'AOX et de DCO avant traitement biologique.	Augmentation de la concentration ou dessalage des flux d'eaux résiduaire à l'aide de charges élevées ou réfractaires de DCO ou d'AOX avant traitement ultérieur (généralement l'incinération).

	Distillation	Stripping	Adsorption	Extraction	Procédés membranaires
Données d'exploitation	Dépend de la tâche de séparation.	Dépend de la tâche de séparation.	Désorption du charbon actif chargé, sur ou hors du site.	Exemples de solvants : pétrole brut léger, toluène, pentane, hexane.	Dépend de la tâche de séparation.
Effets croisés	Grande consommation énergétique si une distillation primaire de plus grandes quantités d'eau est nécessaire pour atteindre les concentrations cibles.	Les effets croisés dépendent du traitement du gaz de stripping (par exemple, condensation, incinération).	Les options d'élimination doivent être prises en compte pour le charbon actif chargé ou la matière désorbée.	Dépendent du traitement du solvant d'extraction (par exemple, incinération ou évaporation/incinération).	Dépendent du traitement d'un flux d'eau résiduaire concentré.
Applicabilité	Adaptée aux composés volatils, non appropriée si de plus grandes quantités d'eau doivent être distillées en tête.	Limité aux composés volatils.	D'autres contaminants sont adsorbés eux aussi, ce qui réduit l'efficacité. L'adsorption est donc aussi utilisée comme étape de polissage après traitement biologique.	Non adaptée aux faibles concentrations de contaminant.	Appropriés pour augmenter la concentration et dessaler. Faible sélectivité des AOX.
Aspect économique	<b>Exemple : augmentation de la concentration avant incinération (1995)</b> charge organique : 25% pds débit : 15t/j  Elimination de 5% de la charge et de 78% vol. par distillation afin de réduire les coûts globaux de 10%.	<b>Exemple : intermédiaire pour herbicide (1995)</b> débit : 4 m <sup>3</sup> /h concentration : 70 mg d'AOX/l réduction à moins d'un mg d'AOX/l		Les coûts dépendent du prix du solvant et de l'utilisation éventuelle de sa valeur calorique	Coûts énergétiques inférieurs à ceux des méthodes thermiques
		120 EUR (230 DEM)/kg d'AOX, y compris l'oxydation catalytique consécutive	750 EUR (1 400 DEM)/kg d'AOX	<b>Extraction de composés aromatiques chlorés à l'i-décanol :</b> débit : 20 m <sup>3</sup> /h AOX : 150 à 1 500 mg/l Coûts incluant l'évaporation, l'incinération des résidus et le traitement biologique : 5,75 EUR (11,24 DEM)/m <sup>3</sup> (2000)	

	Distillation	Stripping	Adsorption	Extraction	Procédés membranaires
<b>Moteur de la mise en œuvre</b>	Protection de l'étape de traitement biologique par suppression des charges de DCO/AOX ayant une faible biodégradabilité ou des effets inhibiteurs/toxiques.				
<b>Réf.</b>	Trop de références pour les énumérer.	*047B*, *082A, I*, *020A, I*	*009A, B, D*	*069B*, *047B*	
	[33, DECHEMA, 1995] ; [31, Commission Européenne, 2003] ; [15, Köppke, 2000] et références internes				

#### 4.3.7.2 Prétraitement des flux d'eaux résiduelles par oxydation

	Incinération de l'eau résiduaire	Oxydation chimique	Oxydation humide dans un milieu acide	Oxydation humide à basse pression	Oxydation humide dans un milieu alcalin
<b>Description</b>	Oxydation totale de la charge organique par incinération avec un combustible d'appoint. Des conditions autothermiques sont possibles avec une DCO supérieure à 50 à 100 g/l.	Oxydation totale ou partielle des contaminants organiques à l'aide d'ozone ou de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> soutenu par un rayonnement UV ou des catalyseurs (par exemple, le réactif de Fenton).	Oxydation à l'air des contaminants organiques, habituellement suivie d'un traitement biologique.	Oxydation partielle des contaminants organiques, à l'aide d'air, de O <sub>2</sub> et d'un catalyseur, habituellement suivie d'un traitement biologique.	Oxydation des contaminants organiques, à l'aide de O <sub>2</sub> ou d'air, habituellement suivie d'un traitement biologique.
<b>Avantages pour l'environnement</b>	Retrait total de la charge organique faiblement dégradable ou toxique.	Retrait de la charge organique faiblement dégradable ou toxique ou amélioration de la biodégradabilité.	Retrait de la charge organique faiblement dégradable ou toxique.	Amélioration de la biodégradabilité de la charge organique : élimination de la DCO : 80% élimination des AOX : 90%	Retrait de la charge organique faiblement dégradable ou toxique.
<b>Données d'exploitation</b>	1 200 °C si des composés halogénés sont brûlés.	A titre d'exemple, voir section 4.3.8.2.	<ul style="list-style-type: none"> <li>température : 175 à 325 °C</li> <li>pression : 20 à 200 bars</li> <li>milieu acide</li> </ul>	Colonne à bulles : Température : 120 à 220 °C Pression : 3 à 25 bars Catalyseurs : sels de Fe, quinones	Température : 250 à 320 °C Pression : 100 à 150 bars Milieu alcalin

	Incinération de l'eau résiduaire	Oxydation chimique	Oxydation humide dans un milieu acide	Oxydation humide à basse pression	Oxydation humide dans un milieu alcalin
Effets croisés	<ul style="list-style-type: none"><li>consommation d'énergie si le procédé n'est pas autothermique</li><li>exigence éventuelle de traitement du gaz de combustion</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>consommation de produits chimiques</li><li>perte de Fe dans l'eau résiduaire</li><li>consommation d'énergie</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>consommation d'énergie</li><li>potentiel de formation de dioxines</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>consommation d'énergie</li><li>potentiel de formation de dioxines</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>consommation d'énergie</li></ul>
Applicabilité	Adaptée (autothermique) à des DCO supérieures à 50 à 100 g/l, sinon précédée d'une étape pour augmenter la concentration ou réalisée avec du combustible de soutien		La teneur en sel élevée peut nécessiter une étape de dessalage (membrane ou extraction). La corrosion peut constituer un problème.	Entrée : Teneur en chlorure jusqu'à 5% DCO> 10 g/l	Aucun problème de corrosion n'apparaît jusqu'à une teneur en sel de 8,5% pds
Aspect économique	<b>Coûts habituels :</b> 530 EUR (1 000 DEM)/t d'eau résiduaire (1995)	<b><u>Exemple d'oxydation totale (1995) :</u></b> Rapport DCO/AOX : 20 pour 1 Consommation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 2,125 kg/kg de DCO 42,5 kg/kg d'AOX à 1,1 EUR (2 DEM)/kg de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (100%)  Consulter la section 4.3.8.2 pour d'autres estimations des coûts.	Des matériaux de construction spéciaux, par exemple le titane, peuvent peser sur les coûts [62, commentaires D1, 2004]  <b>Coûts habituels :</b> 530 EUR (1 000 DEM)/t d'eau résiduaire (1995) (sans dessalage)	Coûts inférieurs à ceux de l'oxydation humide, en raison de matériaux plus simples.	0,6 à 0,7 EUR/kg de DCO, y compris la dépréciation.
	<b>Comparaison des combinaisons (1995)</b> 40 tonnes d'eau résiduaire par jour				
	Distillation + incinération 67 EUR (125 DEM)/m <sup>3</sup>	Oxydation partielle + traitement biologique 41 EUR (76 DEM)/m <sup>3</sup>			

	Incinération de l'eau résiduaire	Oxydation chimique	Oxydation humide dans un milieu acide	Oxydation humide à basse pression	Oxydation humide dans un milieu alcalin
<b>Moteur de la mise en œuvre</b>	Protection de l'étape de traitement biologique par suppression des charges de DCO/AOX ayant une faible biodégradabilité ou des effets inhibiteurs/toxiques.				
<b>Références</b>	*001A, I*, *019A, I*, *023A, I*, *047B*, *079D*, *080I*, *033L*, *036L*, *081A, I*, *042A, I*, *043A, I*, *091D, I*, *092B, I*	*044D, O*, *068B, D, I*, *108B, I*, *109A, V*, *110B*, *111A, I*, 112L, voir également section 4.3.8.2	*015D, I, O, B*	*014V, I*, *033L*, *034A, I*, *035D*, *042A, I*, *046I, X*, *050D*	*078L*, *087I*, *088I, X*
	[90, 3V Green Eagle, 2004] ; [92, Collivignarelli, 1999] ; [33, DECHEMA, 1995] ; [39, Bayer Technology Services, 2003] ; [31, Commission Européenne, 2003] ; [15, Köppke, 2000] et références internes				

### 4.3.7.3 Options de prétraitement des flux d'eaux résiduaires sur une installation de PCOF

#### Description

\*010A, B, D, I, X\* a établi diverses options de prétraitement pour gérer les différents types de flux d'eaux résiduaires. La figure 4.67 en donne un aperçu. Les options normales comprennent le traitement biologique, l'adsorption sur du charbon actif et l'incinération de l'eau résiduaire. Des étapes supplémentaires sont suivies si l'effluent contient des cyanures (traitement au  $H_2O_2$ ) ou des métaux lourds (précipitation/filtration). Le tableau 4.62 donne des exemples classiques d'attribution des flux d'eaux résiduaires (le paramètre ou la cause décisive est indiquée en gras).

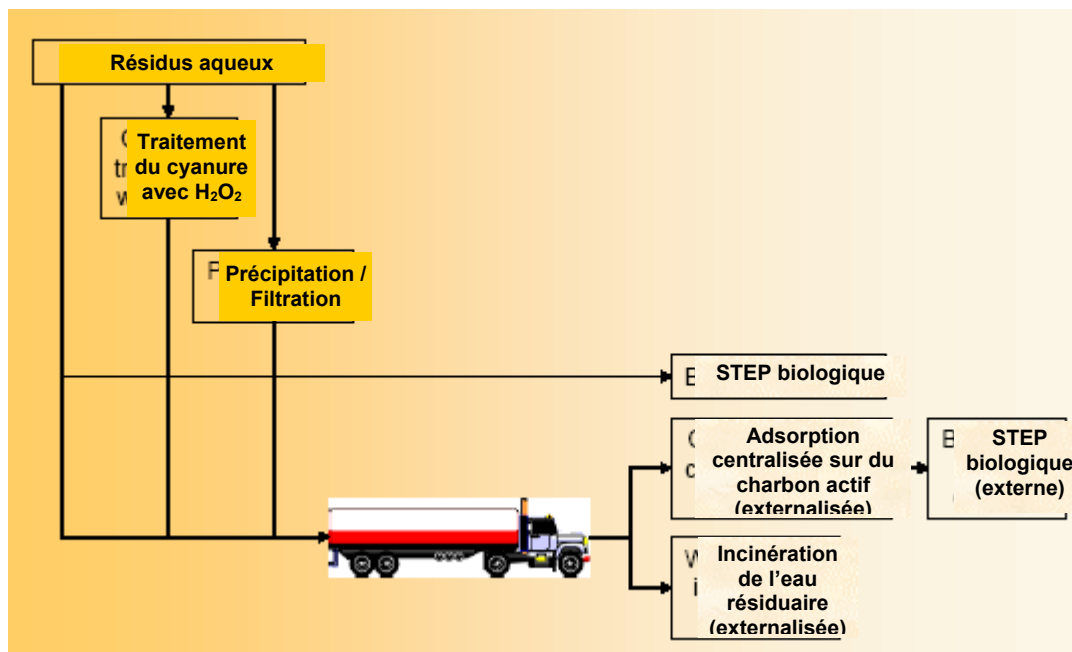


Figure 4.67 : options de prétraitement/traitement établies par \*010A, B, D, I, X\*

Options de (pré)traitement		Unité	Avant (pré)traitement	Après (pré)traitement	Volume prétraité	Commentaire
Traitement biologique	DCO	mg/l	2 880	22	4 m³/j	<b>99% d'élimination</b>
	COT		855	11		
Adsorption sur du charbon actif	DCO		21 630	1 081	20 m³/j	
	COD		12 600	2 016		
	<b>AOX</b>		<b>1 100</b>	<b>99</b>		
	DCO		18 000	55	11 m³/j	
	COD		9 700	11		
	<b>AOX</b>		<b>2 900</b>	<b>10</b>		
Traitement du cyanure	DCO		28 700	24 200	16 m³/j	<b>Aspects de santé et de sécurité</b>
	COD		12 500	11 450		
	AOX		1 650	1 540		
	<b>CN<sup>-</sup></b>	ppm	<b>280</b>	<b>5</b>		
Précipitation/filtration	<b>Ni</b>	mg/l	<b>950</b>	<b>9,9</b>		

Tableau 4.62 : exemples classiques d'attribution des flux d'eaux résiduaires aux options de traitement (le paramètre ou la cause décisive est en gras)

#### Avantages pour l'environnement

- les options de prétraitement ou de traitement établies permettent à l'opérateur de gérer les flux d'eaux résiduaires selon leurs propriétés

- la STEP biologique est délestée.

**Effets croisés**

Les techniques appliquées consomment de l'énergie et des produits chimiques.

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Applicable de manière générale. Diverses autres combinaisons d'options de traitement sont appliquées avec succès sur les sites de PCOF.

**Aspect économique**

Aspect économique des options de traitement appliquées. Des coûts d'investissement élevés ont été évités grâce à des solutions d'externalisation, ce qui permet également un changement futur de stratégie.

**Moteur de la mise en œuvre**

- traitement adéquat des flux d'eaux résiduelles
- déstase de la STEP biologique.

**Littérature et installations de référence**

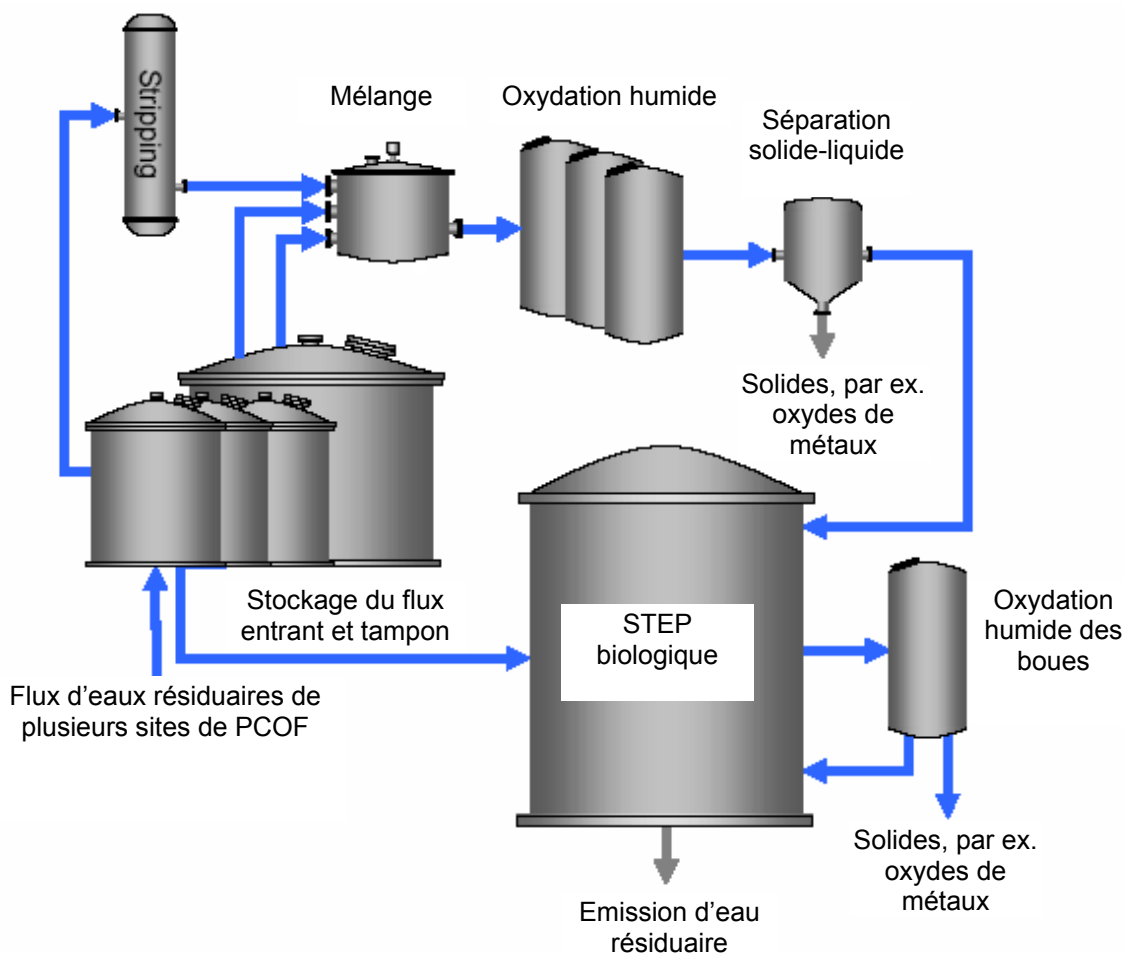
[91, Serr, 2004], \*010A, B, D, I, X\*

#### 4.3.7.4 Prétraitement commun des flux d'eaux résiduaires par oxydation humide avec $O_2$

##### Description

\*088I, X\* exploite une plate-forme de traitement des eaux usées offrant les options d'oxydation humide des flux d'eaux résiduaires concentrées, de traitement biologique et d'oxydation humide des boues (voir figure 4.68). Si nécessaire, les solvants peuvent être retirés des flux d'eau résiduaire individuels afin de permettre l'oxydation humide. Le mélange permet une vaste gamme de flux entrants et l'oxydation humide fonctionne sans apport de chaleur externe en fonctionnement normal. L'oxydation humide des flux d'eaux résiduaires élimine environ 80% de la charge de DCO, la charge de DCO restante étant très biodégradable (composés organiques à faible masse moléculaire). La conversion de composés critiques (par exemple des principes actifs) est très élevée (généralement plus de 99%). Pour finir, toutes les eaux usées sont traitées dans la STEP biologique. Après l'oxydation humide, les métaux lourds sont séparés en tant qu'oxydes métalliques. Dans l'ensemble (oxydation humide et traitement biologique), on élimine en moyenne plus de 99% de la DCO. Les boues du traitement biologique sont elles aussi traitées par oxydation humide, mais dans des conditions moins sévères (moins d'eau). Les effluents de l'oxydation humide des boues sont renvoyés à la biologie.

Le tableau 4.63 présente des exemples sélectionnés de flux d'eaux résiduaires prétraités par oxydation humide.



**Figure 4.68 : prétraitement commun par oxydation humide avec  $O_2$**

Les critères principaux lorsque l'on envisage d'appliquer l'oxydation humide à un flux d'eau résiduaire sont :

- le flux d'eau résiduaire contient des principes actifs dus à la fabrication d'un PAP ou d'un biocide/produit phytosanitaire
- le flux d'eau résiduaire empêche la nitrification dans la STEP biologique (l'inhibition est considérée comme un problème à partir de 20%)
- le flux d'eau résiduaire contient une charge organique faiblement dégradable



- le flux d'eau résiduaire contient une DCO élevée. Indépendamment de la biodégradabilité, les DCO élevées sont traitées de manière plus efficace (et plus rentable) par l'oxydation humide.
- le flux d'eau résiduaire contient des métaux lourds
- le flux d'eau résiduaire contient des cyanures. Les cyanures ne posent pas de problème, étant donné que l'oxydation humide est réalisée à un pH de 12 ou 13.

La figure 4.69 donne des exemples de l'évaluation des flux d'eaux résiduaires et des décisions prises.

	Echantillon original	Oxydation humide	
		Avant	Après
	mg/l		
Eaux de lavage jaunes issues de la production de biocide			
Trifluorures de benzényle nitrés et chlorés	9 700		<15
DCO	23 600	21 991	3 435
Chlorure	7 090	4 727	4 963
Solvants	470	470	470
Production d'antibiotiques			
DCO	70 388	32 214	3 856
DBO <sub>5</sub>		582	2 642
DBO <sub>5</sub> /DCO		0,02	0,69
N Kjeldahl		39 060	32 970
Matières en suspension		16 160	4 556
Solvants	284	209	199
Production d'antibiotiques			
DCO	1 570	1 486	191
DBO <sub>5</sub>	580	549	162
DBO <sub>5</sub> /DCO	0,37	0,37	0,85
Solvants	52	48	18
Production de PAP			
DCO	54 000	25 700	6 000
COT	30 000	15 000	830
DBO <sub>5</sub>	2 000	1 000	150
DBO <sub>5</sub> /DCO	0,04	0,04	0,03
Cyanures	35 000	17 500	<1
Chlorures	85 000	42 500	42 500
Nitrate	<1	<1	7 500

Tableau 4.63 : exemples et résultats de flux d'eaux résiduaires traités par oxydation humide avec O<sub>2</sub>

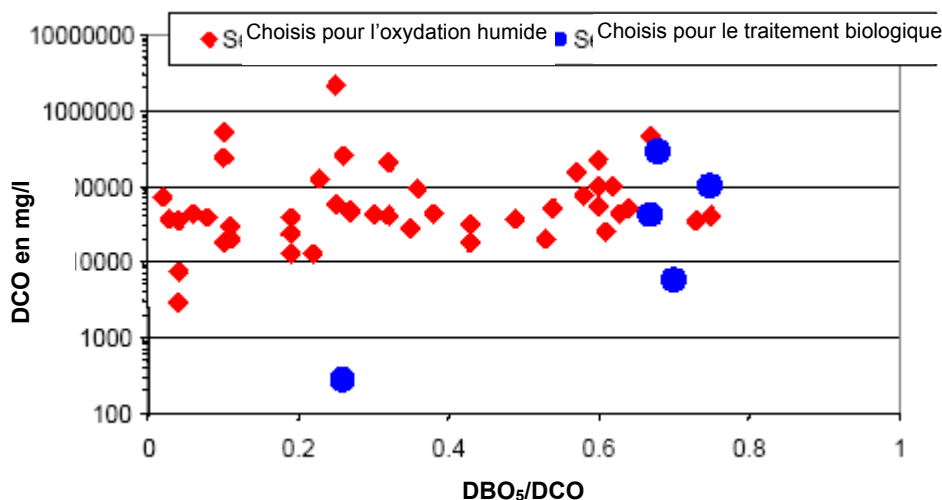


Figure 4.69 : résultats de l'évaluation de flux d'eaux résiduaires d'origine extérieure

Avantages pour l'environnement

- association très efficace du prétraitement et du traitement biologique des flux d'eaux résiduaires
- élimination très efficace des principes actifs, des charges organiques faiblement dégradables, des métaux lourds, des AOX et des CHC
- résolution du problème des boues.

#### Effets croisés

- consommation de  $O_2$
- consommation de produits chimiques pour ajustement du pH
- consommation d'énergie pour le pompage.

#### Données d'exploitation

Le tableau 4.64 donne un aperçu des données d'exploitation de l'oxydation humide des flux d'eaux résiduaires.

#### Applicabilité

L'installation est très souple et assure une possibilité de prétraitement à un large éventail de flux d'eaux résiduaires. Il est possible de n'utiliser qu'une seule unité entre 2 et 25 m<sup>3</sup>/heure. Les coûts d'investissement relativement élevés se justifient davantage sur les grands sites polyvalents ou pour un prétraitement commun, comme dans cet exemple. Les faibles coûts de traitement de l'oxydation humide avec  $O_2$  en font une alternative intéressante au traitement biologique des flux d'eaux résiduaires à forte DCO. Aucun problème de corrosion n'apparaît avant une teneur en sel de 8,5% pds.

Autres exemples dans lesquels l'oxydation humide avec  $O_2$  est appliquée ou prévue :

- \*042A, I\*: voir section 4.3.7.11
- \*102X\* : plate-forme de traitement commun en construction.

Oxydation humide avec O <sub>2</sub>			
Critère d'entrée	DCO	10 à 150 g/l	Le mélange est de plus possible
	DCO moyenne à l'entrée	40 g/l	
	Composés organiques volatils (solvants)	Jusqu'à 2 g/l	Le stripping est proposé
	Chlorure, bromure	Jusqu'à 85 g/l	Le mélange est de plus possible
Conditions de procédé	Mode	Continu, autothermique	
	Production	18 m <sup>3</sup> /h	
	pH	12 - 13	
	Température	Environ 300 °C	
	Pression	Environ 100 à 150 bars	
Solvants strippés	Elimination externe		
Effluent gazeux	Température	60 °C	
	Traitement	Epuration, oxydation thermique avec récupération de l'énergie	
Flux sortant	Retrait moyen de DCO	80	
	Biodégradabilité moyenne	>95 %	

**Tableau 4.64 : données d'exploitation de l'oxydation humide avec O<sub>2</sub> sur le site \*088I, X\***

#### Aspect économique

- coût d'investissement élevé
- faibles coûts d'exploitation
- oxydation humide : 0,2 à 0,25 EUR/kg de DCO.

#### Moteur de la mise en œuvre

Besoin d'un prétraitement efficace en plus du traitement biologique.

#### Littérature et installations de référence

[90, 3V Green Eagle, 2004], [91, Serr, 2004], [92, Collivignarelli, 1999], \*088I, X\*, \*087I\*

#### 4.3.7.5 Prétraitement des biocides/produits phytosanitaires sur les sites de production

##### Description

La production des biocides et produits phytosanitaires peut entraîner des concentrations élevées de principes actifs dans les eaux résiduaires rejetées et une toxicité élevée pour les poissons et les daphnies (voir section 4.3.8.18). Les charges résiduelles mesurées quotidiennement ont varié pour \*047B\* entre 5 et 500 g/jour par substance, tandis que les autres principes actifs produits se situaient sous la limite de détection. Les eaux usées de la formulation du produit peuvent avoir un impact similaire sur les STEP biologiques, même si ces eaux sont éliminées par l'intermédiaire d'entreprises spécialisées et sont évacuées par celles-ci après traitement. Par conséquent, les eaux résiduaires de la production de biocides/produits phytosanitaires sont actuellement prétraités particulièrement au moyen de stripping, extraction, hydrolyse sous pression, oxydation humide ou adsorption sur du charbon actif. Le tableau 4.66 en présente des exemples.

##### Avantages pour l'environnement

- protection des STEP biologiques
- protection des eaux réceptrices contre les effets toxiques et les substances persistantes.

##### Effets croisés

Consommation d'énergie et de produits chimiques pour le prétraitement.

##### Données d'exploitation

Le tableau 4.65 présente des données d'exploitation et de performance de l'étape d'ozonolyse.

<b>Ozonolyse</b>	2,5 m <sup>3</sup> /h, 15 000 m <sup>3</sup> /an	
	<b>Avant traitement</b>	<b>Après traitement</b>
AOX	50 mg/l	<20 mg/l
Dégradabilité	60 %	90 %
COT	Plus ou moins inchangé	

**Tableau 4.65 : données d'exploitation et de performance de l'ozonolyse**

#### **Applicabilité**

Applicable de manière générale.

#### **Aspect économique**

Coûts d'investissement de l'ozonolyse : 1 000 000 EUR (2001).

#### **Moteur de la mise en œuvre**

Réglementation concernant les AOX dans les effluents.

#### **Littérature et installations de référence**

[53, UBA, 2004], [67, UBA, 2004], \*047B\*

<b>Exemples</b> [67, UBA, 2004], [68, Anonyme, 2004]										
	<b>Production de</b>	<b>Procédés unitaires</b>	<b>Flux de déchet</b>	<b>Extraction</b>	<b>Stripping</b>	<b>Ozonolyse</b>	<b>Oxydation humide</b>	<b>Adsorption sur du charbon actif</b>	<b>Incinération</b>	<b>Précipitation / filtration</b>
1	Esters d'acide phosphoreux		Tous les flux de déchets	X	X					Incinération de l'extrait, extraction avec le même solvant que celui utilisé pour la réaction, traitement biologique final sur le site et hors du site.
2	Un intermédiaire pour un insecticide		Tous les flux de déchets		X	X				Suivi d'un traitement biologique sur le site.
3	Un insecticide		Tous les flux de déchets				X		X	
4	Un agent de protection des cultures	Estérification, couplage, réarrangement	Liqueur-mère : 28 m <sup>3</sup> DCO : 18,5 g/l (500 kg/j) AOX : 1,4 g/l (40 kg/j)				X	X		La liqueur-mère contient du cyanure et le prétraitement est suivi d'un traitement biologique. Elimination globale de 93% de la DCO et des AOX. Récupération du solvant par distillation en deux temps.
5	Un produit phytosanitaire	Substitution	Liqueur-mère							X Suivi d'un traitement biologique et de l'incinération du précipité.
6	Un produit phytosanitaire	Déshydratation, cyclisation	Liqueur-mère de la séparation de phase	X						Suivi d'un traitement biologique et d'une extraction en plusieurs étapes avec récupération partielle du principe actif extrait.
7	Un herbicide dérivé de l'urée	Ajout	Liqueur-mère excédentaire					X		La majeure partie de la liqueur-mère est recyclée.
8	Un herbicide	Ajout, substitution	Eau de pluie si AOX > 5 mg/l ou herbicide > 10 µg/l					X		

Tableau 4.66 : prétraitement des flux d'eaux résiduelles issus de la production de biocides/produits phytosanitaires

#### 4.3.7.6 Gestion des flux d'eaux résiduaires (1)

##### Description

La décision de transférer directement ou non un flux d'eau résiduaire à la STEP est une question cruciale sur un site polyvalent. Les critères de choix importants sont les effets toxiques sur les boues activées et la capacité d'élimination biologique de la charge organique.

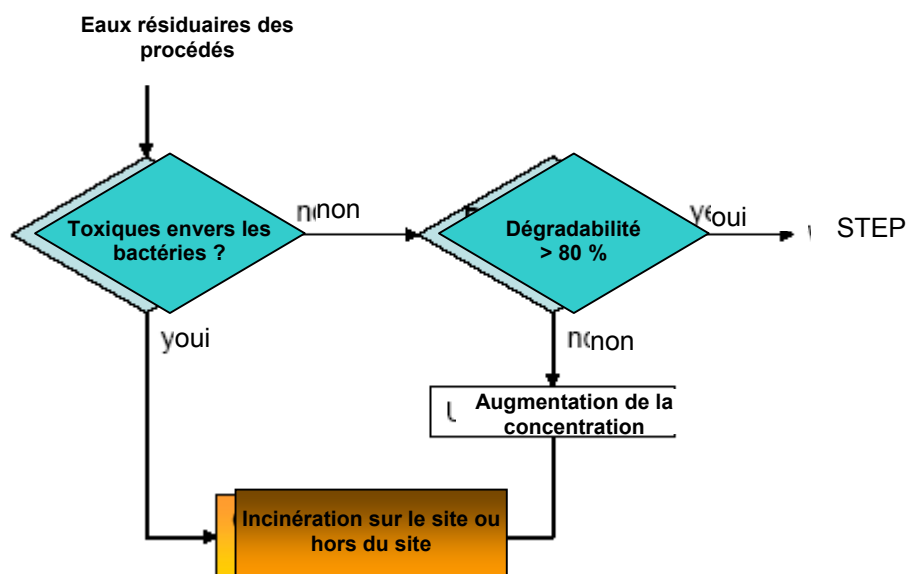


Figure 4.70: gestion des flux d'eaux résiduaires sur les installations de référence

##### Avantages pour l'environnement

- critères de décision importants pour gérer les flux d'eaux usées d'un site de PAP
- assurance d'une stabilité opérationnelle élevée de la STEP biologique
- suppression d'une entrée non dégradable dans la STEP
- possibilité d'éliminer plus de 95% de la DCO (moyenne annuelle en 2003)
- élimination de 99,8% de la DBO (moyenne annuelle).

##### Effets croisés

Consommation d'énergie pour l'incinération.

##### Données d'exploitation

La dégradabilité est déterminée par l'essai de Zahn-Wellens.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale. L'incinération n'est pas la seule option de prétraitement. Les sections 4.3.7.1 et 4.3.7.2 donnent d'autres exemples.

##### Aspect économique

Stockage, coûts d'augmentation de la concentration et de l'incinération.

##### Moteur de la mise en œuvre

- stabilité de la STEP
- VLE pour les rejets de charge organique hors de la STEP.

## Littérature et installations de référence

\*015D, I, O, B\*, \*023A, I\*, \*027A, I\*, \*028A, I\*, \*029A, I\*, \*030A, I\*, \*031A, I\*, \*032A, I\*

### 4.3.7.7 Gestion des flux d'eaux résiduaires (2)

#### Description

La décision de transférer directement ou non un flux d'eau résiduaire à la STEP est une question cruciale sur un site polyvalent. Les critères de choix importants sont les effets toxiques sur les boues activées et la part réfractaire de la charge organique (COR). En règle générale, \*068B, D, I\* envoie en prétraitement tous ses flux d'eaux résiduaires ayant une capacité d'élimination biologique inférieure à 80%.

Les autres critères sont :

- inhibition des bactéries
- substances prioritaires
- substances cancérogènes
- métaux lourds.

Les options suivantes de prétraitement sont disponibles sur le site :

- floculation, filtration/oxydation chimique
- destruction des complexes de métaux lourds
- précipitation, filtration pour les métaux lourds.

La figure 4.71 montre les décisions prises dans l'installation de référence. Les exceptions supérieures à 80% de capacité d'élimination biologique se produisent lorsque l'un des autres critères est applicable, ce qui entraîne un prétraitement. Les exceptions au-dessous de 80% de capacité d'élimination biologique se produisent lorsque l'oxydation chimique n'amène pas de résultats suffisants (élimination du COT ou amélioration de la biodégradabilité).

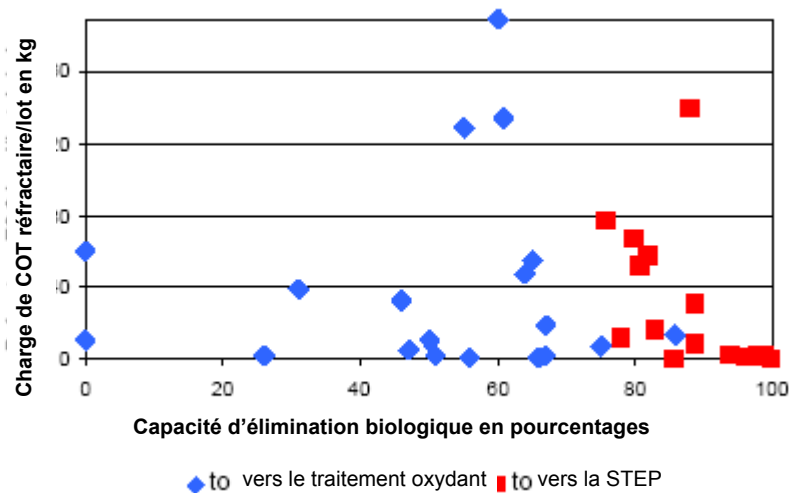


Figure 4.71 : décision prise dans l'installation de référence

#### Avantages pour l'environnement

- critères de décision importants pour gérer les flux d'eaux usées d'un site de PCOF
- assurance d'une stabilité opérationnelle élevée de la STEP biologique
- élimination du COT faiblement dégradé avant traitement biologique
- amélioration de la biodégradabilité du flux organique entrant dans la STEP.

Le tableau 4.67 montre l'effet du prétraitement sur la capacité d'élimination biologique de la charge organique de l'effluent total.

Année	Biodégradabilité de flux d'eaux résiduaires sélectionnés pour le prétraitement		Capacité d'élimination biologique de l'effluent total avant traitement biologique
	Avant prétraitement	Après prétraitement	
2001	60%	81%	91%
2002	64%	78%	92%

**Tableau 4.67 : dégradabilité/capacité d'élimination d'un effluent total après prétraitement des flux individuels d'eau résiduaire**

#### Effets croisés

Consommation d'énergie et de produits chimiques pour le prétraitement.

#### Données d'exploitation

La biodégradabilité des flux d'eaux usées est déterminée par un essai de dépistage de l'OCDE. La capacité d'élimination biologique de l'effluent total avant traitement biologique est déterminée par un essai de biodégradabilité inhérente (voir également les sections 2.4.2.4 et 4.3.1.3).

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

#### Aspect économique

Coûts du prétraitement.

#### Moteur de la mise en œuvre

- stabilité de la STEP
- VLE de capacité d'élimination biologique du flux entrant dans la STEP.

#### Littérature et installations de référence

[91, Serr, 2004], \*068B, D, I\*



#### 4.3.7.8 Gestion des flux d'eaux résiduaires (3)

##### Description

La décision de transférer directement ou non un flux d'eau résiduaire à la STEP est une question cruciale sur un site polyvalent. Les critères de choix importants sont les effets toxiques sur les boues activées et plus précisément la part réfractaire de la charge organique. En règle générale, \*0089A, I\* élimine tous ses flux d'eaux résiduaires ayant une capacité d'élimination biologique inférieure à 90% dans l'essai de Zahn-Wellens.

Toute charge réfractaire inférieure de l'effluent permet à l'installation d'employer efficacement un filtre final à charbon actif en guise de protection contre les AOX.

##### Avantages pour l'environnement

- critères de décision importants pour gérer les flux d'eaux usées d'un site de PCOF
- assurance d'une stabilité opérationnelle élevée de la STEP biologique
- élimination du COT faiblement dégradable avant traitement biologique.

##### Effets croisés

Effets croisés de la technique d'élimination.

##### Données d'exploitation

La dégradabilité des flux d'eaux usées est déterminée par un essai de Zahn-Wellens.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

Coûts de l'élimination.

##### Moteur de la mise en œuvre

- stabilité de la STEP
- réduction des émissions de la charge organique réfractaire.

##### Littérature et installations de référence

\*068B, D, I\*

#### 4.3.7.9 Flux d'eaux résiduaires obligatoirement envoyés en prétraitement ou éliminés

##### Description

En raison de leurs caractéristiques (par exemple, toxicité élevée), certaines liqueurs-mères (voir tableau 4.68) ne doivent pas être traitées dans une STEP biologique mais être prétraitées (récupération ou réduction) ou éliminées (incinération).

Flux d'eaux résiduaires	Paramètres critiques	Référence
Liqueurs-mères des halogénations	Charges d'AOX élevées dues à des réactions secondaires, toxicité	*001A, I*, *006A, I*, *007I*, *017A, I*, *018A, I*, *019A, I*, *020A, I*, *023A, I*, *024A, I*, *027A, I*, *028A, I*, *029A, I*, *030A, I*, *030A, I*, *031A, I*, *032A, I*
Eaux de procédé, condensats et régénérats issus de la fabrication de principes actifs montrant une certaine toxicité pour les bactéries	Toxicité envers les bactéries, mise en péril ou réduction du fonctionnement d'une STEP biologique	[15, Köppke, 2000]
Flux d'eaux résiduaires issus de la production ou de la formulation des principes actifs	Niveaux de toxicité restant après la STEP biologique, exprimés en DIM <sub>F</sub> , DIM <sub>D</sub> , DIM <sub>A</sub>	[62, commentaires D1, 2004]
Acides usagés, issus par exemple des sulfonations et des nitrations	Habituellement DCO élevée avec faible capacité d'élimination biologique	[15, Köppke, 2000], *026E*, *044E*, *045E*

**Tableau 4.68 : flux d'eaux résiduaires obligatoirement envoyés en prétraitement ou éliminés**

##### Avantages pour l'environnement

- suppression de flux entrants toxiques/inhibiteurs/faiblement dégradables dans la STEP biologique
- réduction des charges d'AOX dans les effluents
- baisse de la toxicité des effluents
- absence de neutralisation de parts extrêmement acides.

##### Effets croisés

Dépend de la technique de prétraitement.

##### Données d'exploitation

Dépend de la technique de prétraitement.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

Augmentation des coûts à cause du prétraitement ou de l'élimination.

##### Moteur de la mise en œuvre

Récupération de matière première ou de produit. Réduction du coût de traitement des eaux résiduaires.

##### Littérature et installations de référence

Voir tableau 4.68.

#### 4.3.7.10 Charges organiques réfractaires (1)

##### Description

La décision de prétraiter ou de transférer directement un flux d'eau résiduaire à la STEP biologique est une question cruciale sur un site polyvalent. Le critère important est la charge organique engendrée par le procédé et sa part réfractaire, car celle-ci traverse le traitement biologique sans être modifiée :

$$\text{charge réfractaire} = \text{charge organique} \times (100 - \text{pourcentage d'élimination})$$

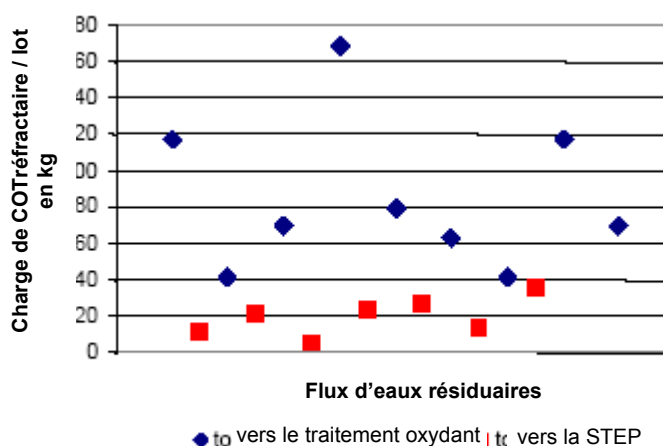
*Le COT réfractaire supérieur à environ 40 kg par lot (ou jour) est traité par oxydation (ou procédés qui atteignent une performance comparable) en amont de la STEP biologique.*

A titre d'exemple, voir le tableau 4.69.

Exemple : couplage oxydant de deux intermédiaires				
Précipitation, filtration, lavage de produit				
	Charge de COT par lot	Elimination (Zahn-Wellens)	Charge de COT réfractaire par lot ou par jour	Destination
<b>Liqueur-mère</b>	180 kg	35%	117 kg	Oxydation humide
<b>Eau de lavage</b>	50 kg	65%	17,5 kg	STEP

**Tableau 4.69 : exemple d'évaluation de la charge organique réfractaire d'un procédé**

La figure 4.72 montre les décisions prises dans les installations de référence.



**Figure 4.72 : décisions prises dans les installations de référence**

##### Avantages pour l'environnement

- critères de décision importants pour gérer les flux d'eaux usées d'un site polyvalent
- outil permettant aux exploitants et aux autorités d'établir des priorités et de se concentrer sur les flux d'eaux usées ayant un fort potentiel de réduction
- stratégie efficace, même sur les sites ayant des mélanges de produits difficiles
- réduction de l'émission de charges organiques réfractaires, par exemple suppression de 98% de la charge réfractaire dans les eaux résiduaires séparées du site \*015D, I, O, B\*.

##### Effets croisés

Se reporter au texte sur chaque technique de prétraitement.

##### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

### Applicabilité

Applicable en particulier aux cas où un mélange de produit ayant de nombreux flux d'eaux résiduaires faiblement dégradables exige l'établissement de priorités, en partant du principe qu'il n'est pas possible de prétraiter toutes les eaux usées.

Dans certains cas, des restrictions techniques peuvent empêcher le prétraitement [62, commentaires D1, 2004]. Par exemple, une liqueur-mère issue de la production d'un intermédiaire pour un colorant présente la charge de COT réfractaire suivante (voir également exemple 3 du tableau 4.34) :

- 70 à 90 kg (10 à 30 % d'élimination selon l'essai de Zahn-Wellens).

*Malgré ces valeurs, la liqueur-mère est uniquement traitée dans la STEP biologique.* Le prétraitement n'est pas appliqué, parce que :

- l'oxydation humide sur site est impossible à cause de précipités huileux dans l'étape d'augmentation de la concentration
- l'incinération s'est montrée inefficace en raison de la réelle concentration de COT
- l'élimination sous forme d'acide usagé est impossible en raison de la concentration de  $H_2SO_4$  entre 20 et 25% et de la concentration réelle de COT.

### Aspect économique

Coûts supplémentaires dus à l'application d'une technique de prétraitement particulière, même si quelques avantages en résultent. Il n'est pas viable du point de vue économique d'établir des options de prétraitement pour des flux d'eaux résiduaires occasionnels (production discontinue rare). Dans le cas de \*015D, I, O, B\*, les flux d'eaux usées ne sont envoyés en prétraitement que si la charge réfractaire dépasse 2 tonnes de COT par an [99, commentaires D2, 2005].

### Moteur de la mise en œuvre

Il est nécessaire de définir un critère d'interruption.

### Littérature et installations de référence

\*014V, I\*, \*015D, I, O, B\*

#### 4.3.7.11 Charges organiques réfractaires (2)

##### Description

En raison des coûts inférieurs et d'un recouvrement de l'investissement sur 5 ou 6 ans, \*042A, I\* envisage de remplacer progressivement l'incinération des eaux usées hors site par une oxydation humide sur site. Les flux concernés par ce prétraitement sont les eaux résiduaires très chargées ou toxiques.

A des fins de planification, les flux d'eaux résiduaires classiques (jusqu'à présents envoyés à l'incinération) ayant les propriétés suivantes sont employés :

- COT : 15 g/l ou plus
- volume : 20 m<sup>3</sup>.

##### Avantages pour l'environnement

- critères de décision importants pour gérer les flux d'eaux usées d'un site polyvalent
- outil permettant aux exploitants et aux autorités d'établir des priorités et de se concentrer sur les flux d'eaux usées ayant un fort potentiel de réduction
- stratégie efficace, même sur les sites ayant des mélanges de produits difficiles
- réduction de l'émission des charges organiques réfractaires.

##### Effets croisés

Se reporter au texte sur chaque technique de prétraitement.

##### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

Coûts supplémentaires dus à l'application d'une technique de prétraitement particulière, même si quelques avantages en résultent.

##### Moteur de la mise en œuvre

Il est nécessaire de trouver un critère d'interruption.

##### Littérature et installations de référence

[91, Serr, 2004], \*042A,I\*

#### 4.3.7.12 Charges organiques réfractaires (3)

##### Description

Le site \*082A, I\* envisage l'incinération des eaux usées comme technique délestant la STEP biologique d'eaux résiduaires à charge réfractaire élevée selon les critères suivants :

- capacité d'élimination biologique <80%
- charge réfractaire (COT) : 7,5 à 28 kg ou plus.

##### Avantages pour l'environnement

- critères de décision importants pour gérer les flux d'eaux usées d'un site polyvalent
- outil permettant aux exploitants et aux autorités d'établir des priorités et de se concentrer sur les flux d'eaux usées ayant un fort potentiel de réduction
- stratégie efficace, même sur les sites ayant des mélanges de produits difficiles
- réduction de l'émission des charges organiques réfractaires.

##### Effets croisés

Se reporter au texte sur chaque technique de prétraitement.

##### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

Coûts supplémentaires dus à l'application d'une technique de prétraitement particulière, même si quelques avantages en résultent.

##### Moteur de la mise en œuvre

Il est nécessaire de trouver un critère d'interruption.

##### Littérature et installations de référence

[91, Serr, 2004], \*082A,I\*

#### 4.3.7.13 Charges organiques réfractaires (4)

##### Description

Le site \*001A, I\* envisage l'incinération des eaux usées comme technique délestant la STEP biologique d'eaux résiduaires à charge réfractaire élevée selon les critères suivants :

- capacité d'élimination biologique >80%
- charge réfractaire (COT) : <40 kg.

La figure 4.73 représente les décisions prises sur le site \*001A, I\* (2002). L'exception à la règle est une liqueur-mère ayant une charge de COT réfractaire d'environ 95 kg/lot mais jouissant d'une capacité élevée d'élimination biologique.

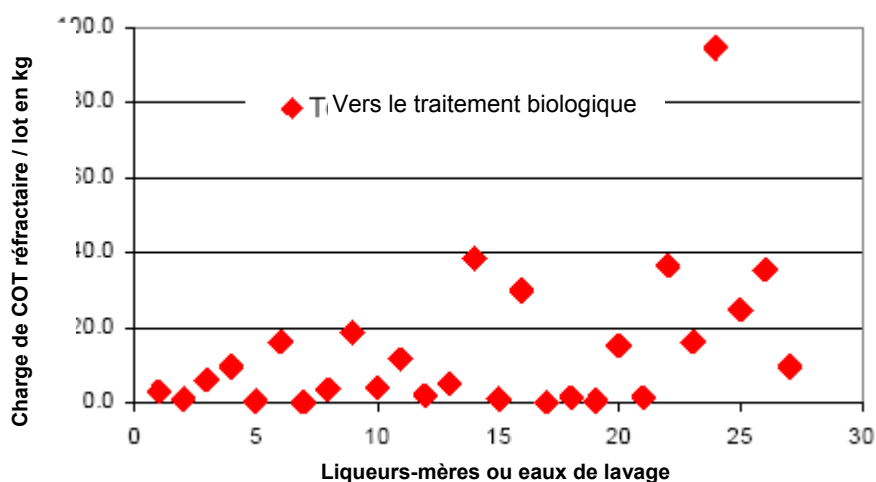


Figure 4.73 : décisions prises dans l'installation de référence

**Remarque :** seules les données des liqueurs-mères/eaux de lavage traitées de manière biologique ont été fournies. Les eaux de procédé ayant une charge organique réfractaire supérieure sont envoyées à l'incinération.

##### Avantages pour l'environnement

- critères de décision importants pour gérer les flux d'eaux usées d'un site polyvalent
- outil permettant aux exploitants et aux autorités d'établir des priorités et de se concentrer sur les flux d'eaux usées ayant un fort potentiel de réduction
- stratégie efficace, même sur les sites ayant des mélanges de produits difficiles
- réduction de l'émission des charges organiques réfractaires.

##### Effets croisés

Se reporter au texte sur chaque technique de prétraitement.

##### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

Coûts supplémentaires dus à l'application d'une technique de prétraitement particulière, même si quelques avantages en résultent.

### Moteur de la mise en œuvre

Il est nécessaire de trouver un critère d'interruption.

### Littérature et installations de référence

\*001A,I\*

#### 4.3.7.14 Elimination des AOX dans les flux d'eaux résiduaires (1)

##### Description

Les AOX sont un paramètre de dépistage bien établi pour l'évaluation des composés organiques halogénés en solution aqueuse ; ils servent de base au développement de stratégies d'amélioration. Les principales sources d'eau résiduaire très chargée en AOX sont les procédés/opérations impliquant :

- des solvants halogénés
- des intermédiaires, produits et sous-produits halogénés.

L'élimination des AOX dans ces flux d'eaux résiduaires est principalement réalisable au moyen de techniques de prétraitement des charges organiques réfractaires ou au moyen de techniques de traitement spécifiques. Le tableau 4.70 donne l'exemple de l'installation \*014V, I\*.

	Exemples de flux chargés d'AOX	STEP	
		Flux d'AOX entrant	Flux d'AOX sortant
		Moyenne 2000	
Oxydation humide à basse pression	120 mg d'AOX par litre 16 m <sup>3</sup> /j	2 710 kg 1,1 mg/l	339 kg 0,13 mg/l
	60 mg d'AOX par litre 50 m <sup>3</sup> /j		
	Et autres		
Hydrolyse avec NaOH	145 mg d'AOX par litre 5 m <sup>3</sup> /j	2003 : 0,9 mg/l	2003 : 0,11 mg/l
	130 mg d'AOX par litre 2 m <sup>3</sup> /j		
	Et autres		

**Tableau 4.70 : élimination des AOX et rejets consécutifs au traitement biologique de l'eau résiduaire**

##### Avantages pour l'environnement

- délestage de la STEP biologique
- réduction des émissions de composés organiques halogénés.

D'autres exemples de flux entrant et de niveaux d'émission dans et hors des STEP biologiques sont donnés dans le tableau 4.71 et représentés sur la figure 4.74.

##### Effets croisés

Les techniques appliquées consomment de l'énergie et des produits chimiques.

##### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale. L'hydrolyse n'est efficace qu'avec les composés organiques halogénés de chaîne latérale [99, commentaires D2, 2005].

	STEP biologique	
	Entrée	Rejet
Produits de chimie organique fine		



		Moyenne annuelle des AOX en mg/l	
*009A, B, D* (2000)	Installation centrale de charbon actif	1,1	0,16
*009A, B, D* (2002)		1,8	0,15
*010A, B, D, I, X* (2000)	Stripping de Cl-CHC, distillation des flux d'eaux résiduaires	14 <sup>a)</sup>	0,9 <sup>a)</sup>
*010A, B, D, I, X* (2003)		3,8	0,68
*011X* (2000)	Distillation des flux d'eaux résiduaires	1,5	0,25
*011X* (2003)			0,14
*012X* (2000)	Oxydation humide avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		0,3
*012X* (2003)			0,34
*013A, V, X*	Stripping de flux d'eaux résiduaires fortement concentrés en AOX séparables		0,4
*015D, I, O, B*	Oxydation humide à haute pression, adsorption/extraction	8,5	1,7
*055A, I*	Stripping des CHC, adsorption sur du charbon actif, incinération	1,5	
*059B, I*	Adsorption sur du charbon actif	4 à 8	
*068B, D, I*	Oxydation chimique		1,5
*069B*	Extraction	8	
*082A, I*	Association du stripping, de la rectification et de l'extraction pour retirer les CHC des eaux résiduaires	1,17	
*100A, I*	Occasionnellement, ajout de charbon actif aux boues activées, séparation et élimination (incinération)	0,8 <sup>b)</sup>	0,3 <sup>b)</sup>
008A, I (1997)	Prétraitement individuel : extractions, adsorption sur du charbon actif, précipitation / filtration, changements de procédés, association du bioréacteur et de l'adsorption sur charbon actif, séparation et élimination (incinération)	1,44	0,84
008A, I (1998)		0,75	0,42
008A, I (1999)		0,64	0,54
008A, I (2000)		0,95	0,81
008A, I (2001)		0,89	0,45
008A, I (2002)		0,70	0,4
008A, I (2003)		0,57	0,18

<sup>a)</sup> La valeur la plus élevée (14 mg/l) en tant que flux entrant est due à des eaux résiduaires exceptionnellement bien dégradables issues de la production d'acétaldéhyde (93,4%).

<sup>b)</sup> Méthode d'analyse différente, résultat exprimé en tant qu'EOX.

Tableau 4.71 : autres exemples d'élimination des AOX

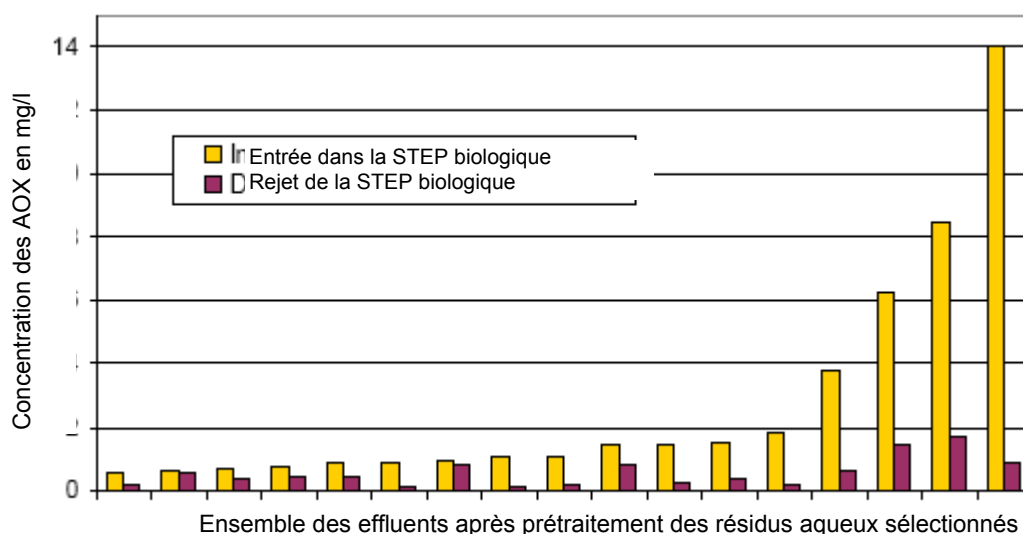


Figure 4.74 : concentrations des AOX dans les flux entrants et sortants des STEP biologiques

## Aspect économique

Aspect économique des techniques de traitement appliquées.

**Moteur de la mise en œuvre**

Législation.

**Littérature et installations de référence**

[84, Meyer, 2004], voir tableau 4.71, \*014V, I\*

4.3.7.15 Elimination des AOX dans les flux d’eaux résiduaires (2)

Description

Les AOX sont un paramètre de dépistage bien établi pour l’évaluation des composés organiques halogénés en solution aqueuse ; ils servent de base au développement de stratégies d’amélioration. Les principales sources d’eau résiduaire très chargée en AOX sont les procédés/opérations impliquant :

- des solvants halogénés
- des intermédiaires, produits et sous-produits halogénés.

L’élimination des AOX dans ces flux d’eaux résiduaires est principalement réalisable au moyen de techniques de prétraitement des charges organiques réfractaires ou au moyen de techniques de traitement spécifiques. La figure 4.75 est un exemple tiré de \*055A, I\*. Le tableau 4.72 illustre l’effet du prétraitement sur la concentration des AOX à l’entrée de la STEP biologique.

Les premiers critères pour envoyer un flux d’eau résiduaire en prétraitement sont sa capacité d’élimination biologique et une concentration en AOX supérieure à 30 mg/l. Lorsque la production se limite à quelques lots, la charge d’AOX est également prise en compte.

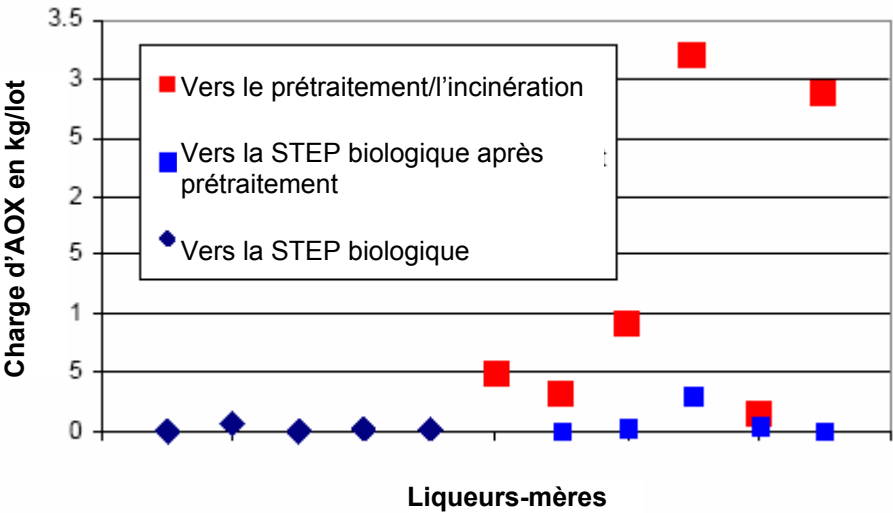


Figure 4.75 : traitement des flux d’eaux résiduaires contenant des AOX

*055A, I* : cinq flux d’eaux résiduaires contenant des AOX					
Charge d’AOX sans prétraitement (kg)	0,31	0,91	3,19	0,14	2,78
Charge d’AOX après prétraitement (kg)	0,005	0,03	0,3	0,055	0,004
Niveau d’AOX ajoutés à un effluent total de 2 000 m <sup>3</sup> avant traitement biologique					
Sans prétraitement	3,67 mg d’AOX/l				
Avec prétraitement	0,2 mg d’AOX/l				

Tableau 4.72 : effet du prétraitement sur les AOX entrant dans la STEP biologique

Avantages pour l’environnement

- délestage de la STEP biologique
- 2002 : entrée de 1,53 mg d’AOX par litre dans la STEP biologique (environ 2 000 m<sup>3</sup>/jour)
- réduction des émissions de composés organiques halogénés
- 75 à 80% de capacité d’élimination biologique des AOX dans la STEP biologique.

Effets croisés

Les techniques appliquées consomment de l’énergie et des produits chimiques.

Données d’exploitation

Le prétraitement fait appel aux procédés suivants :

- stripping
- adsorption sur du charbon actif
- réactions spécifiques
- élimination (incinération).

### **Applicabilité**

Applicable de manière générale.

### **Aspect économique**

Aspect économique des techniques de traitement appliquées.

### **Moteur de la mise en œuvre**

Législation.

### **Littérature et installations de référence**

[33, DECHEMA, 1995], [91, Serr, 2004], \*055A, I\*

### 4.3.7.16 Elimination des AOX dans les flux d'eaux résiduaires (3)

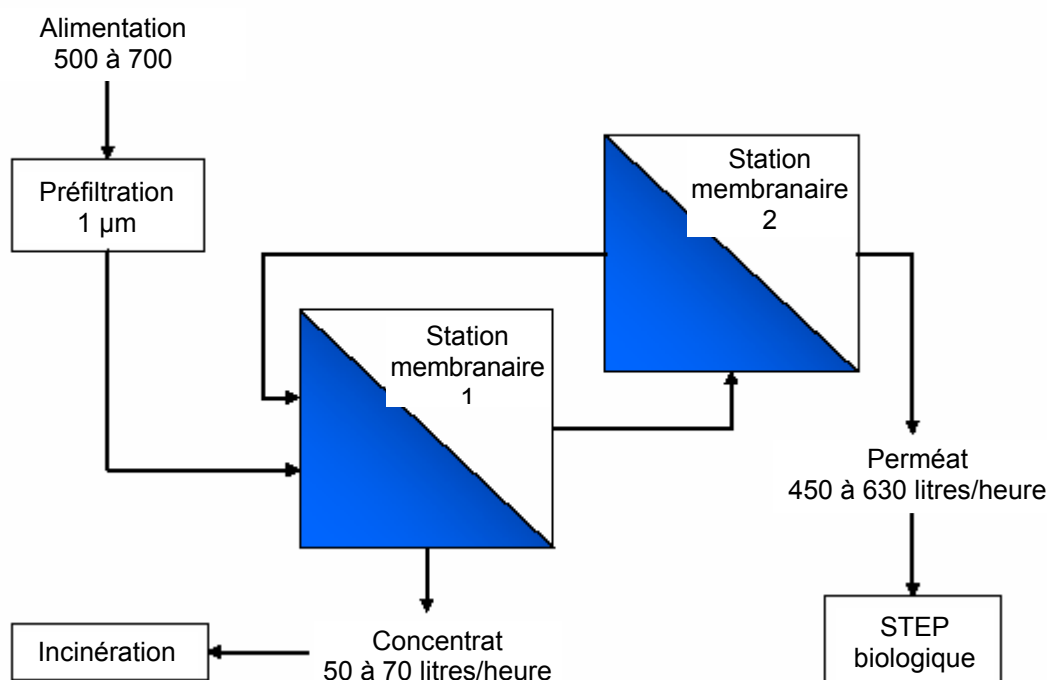
#### Description

Sur le site \*082A, I\*, les flux d'eaux résiduaires issus de la fabrication de principes très actifs sont prétraités par osmose inverse (voir figure 4.76). Le paramètre permettant de suivre les composés halogénés est celui des AOX. Le tableau donne une vue d'ensemble des propriétés habituelles des flux d'eaux résiduaires envoyés en prétraitement.

	Unité	Min.	Max.	Moyenne
DCO	mg/l	1 000	25 000	5 000
AOX	mg/l	4	50	30
Principe actif	mg/l	500	2 000	1 000
pH		3	8	7
Température	°C	20	50	30

**Tableau 4.73 : propriétés classiques des flux d'eaux résiduaires du cas considéré**

Le système membranaire se compose de deux étapes à membranes différentes. La charge organique du perméat n'est pas biodégradable et elle est rejetée dans la STEP biologique. Dans ce cas, le concentrat ne peut pas être réutilisé dans le procédé et il est éliminé (incinération).



**Figure 4.76 : installation membranaire à deux étapes supprimant les AOX des flux d'eaux résiduaires**

#### Avantages pour l'environnement

- niveau d'AOX pouvant être atteint dans le perméat : 0,5 mg/l (suppression de 99,99% de l'entrée moyenne)
- la masse d'eau réceptrice est délestée des AOX
- l'augmentation de la concentration réduit de 90% la quantité à éliminer (incinération).

#### Effets croisés

Consommation d'énergie.

#### Données d'exploitation

- installation en deux étapes, polyamide, composite actif
- étape 1 : modules DVA 003 de 8 pouces de type « espacement large »
- étape 2 : modules ROM 103 de 8 pouces de type « espacement standard »
- surface membranaire d'environ 160 m<sup>2</sup>.

**Applicabilité**

Le type de membrane et sa configuration dépendent de la tâche de séparation. Dans l'exemple donné, la membrane a été exploitée pendant 4 000 heures sans perte de performance.

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Protection de la masse d'eau réceptrice.

**Littérature et installations de référence**

[82, Baumgarten, 2004], \*082A, I\*

#### 4.3.7.17 AOX : retrait par nanofiltration des composés iodés présents dans les eaux résiduaires

##### Description

Les eaux de lavage de la production des milieux de contraste radiologiques contiennent environ 1 000 ppm d'iode, car les dérivés du 2,4,6-acide benzoïque tri-iodé sont fréquemment utilisés. Les composés importants peuvent être ioniques ou non, présentent une masse moléculaire entre 600 et 1 600 g/mol et sont faiblement biodégradables.

Sur le site \*082A, I\*, ces eaux de lavage sont collectées séparément et retirées du flux d'eau résiduaire au moyen d'une nanofiltration en deux étapes. Dans la première étape, les composés iodés sont concentrés jusqu'à 60 g/l ; dans la seconde étape, le perméat est concentré à moins de 1 ppm d'AOX.

##### Avantages pour l'environnement

Suppression d'une charge organique faiblement dégradable sinon envoyée à la STEP biologique et à la masse d'eau réceptrice.

##### Effets croisés

Consommation d'énergie.

##### Données d'exploitation

- membrane en NFM1, polyamide, surface négative
- alimentation : 1 m<sup>3</sup>/h (pic de débit de 36 m<sup>3</sup>/j possible), 20 bars, 20 °C, concentration jusqu'à 3 g/l
- étape 1 : modules de 8 pouces à « espacement large », 100 m<sup>2</sup>
- étape 2 : modules de 8 pouces à « espacement normal », 64 m<sup>2</sup>
- élimination de l'iode à 99,97 %.

##### Applicabilité

Le type de membrane et sa configuration dépendent de la tâche de séparation.

##### Aspect économique

Les coûts sont inférieurs de 6% à ceux de l'incinération d'eau résiduaire (procédé alternatif).

##### Moteur de la mise en œuvre

La masse d'eau réceptrice est délestée, les limites d'émission respectées.

##### Littérature et installations de référence

[82, Baumgarten, 2004], \*082A, I\*

#### 4.3.7.18 Suppression des CHC et des solvants présents dans les flux d'eaux résiduelles

##### Description

Sur le site \*082A, I\*, tous les flux d'eaux résiduelles contenant des (mélanges de) solvants sont traités par stripping, rectification et extraction, ou par des combinaisons de ces techniques, afin de retirer les solvants. Le tableau 4.74 donne une vue d'ensemble des niveaux à l'entrée et à la sortie. Les solvants récupérés sont ensuite purifiés afin de resservir en interne ou en externe ou sont employés comme combustible de substitution pour l'incinérateur du site.

	Entrée en g/l	Sortie en g/l	Retrait de	Teneur en CHC
<b>Stripping à l'air</b>	2 à 12		CHC	<1 mg/l
<b>Rectification</b>	10 à 200	0,1 à 1		<1 mg/l
<b>Rectification extractive</b>	50 à 200	1 à 10	Alcools	<1 mg/l
<b>Extraction</b>	100 à 250	0,8 à 25 0,5 à 10 0,3 à 20	DMF Alcools	<1 mg/l

**Tableau 4.74 : suppression des solvants contenus dans les eaux résiduelles du site \*082A, I\***

En raison du retrait optimal des solvants (qui sont habituellement facilement dégradables), le taux d'élimination de la DCO est plus bas (environ 90%) dans la STEP biologique centrale.

##### Avantages pour l'environnement

- réduction de la perte des solvants de valeur dans la STEP
- intensification de l'utilisation de la STEP biologique
- les eaux résiduelles prétraitées contiennent moins de 1mg/l de CHC
- réduction des émissions des CHC dans l'effluent
- réduction des émissions diffuses de la STEP.

##### Effets croisés

Consommation d'énergie.

##### Données d'exploitation

- colonne de rectification : 3 à 4 m<sup>3</sup>/h
- extraction : 1 m<sup>3</sup>/h
- stripping : à l'air : 1 à 2 m<sup>3</sup>/h.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

La récupération du méthanol n'est pas souvent viable du point de vue économique en raison du faible prix du marché. Cela se vérifie en particulier pour les flux d'eaux usées peu concentrés en méthanol. Ainsi que le décrit la section 4.3.5.9, une concentration en méthanol supérieure à 14,5 g/l modifie la situation économique et favorise le stripping et l'oxydation thermique à la place de la dégradation dans une STEP biologique.

Exemple issu de \*055A, I\* :

- cible pour le toluène : 0,5 g/l
- cible pour le THF/DMF : 0,3 g/l.

Exemple issu de \*016A, I\* :

Cible pour les solvants (somme) : 1 g/l.

Outre le bilan économique ou énergétique, le retrait des solvants contenus dans les eaux résiduelles peut également être nécessaire afin de protéger les installations de prétraitement en aval, comme l'adsorption sur du charbon actif [99, commentaires D2, 2005].



**Aspect économique**

Coûts de traitement : environ 67 EUR/m<sup>3</sup> (2003).

**Moteur de la mise en œuvre**

Récupération de solvants de valeur.

**Littérature et installations de référence**

[83, Gebauer, 1995], \*055A, I\*, \*016A, I\*, \*082A, I\*

#### 4.3.7.19 Suppression des CHC présents dans les flux d'eaux résiduaires (2)

##### Description

Sur le site \*055A, I\*, tous les flux d'eaux résiduaires contenant une charge importante d'hydrocarbures chlorés, en particulier les solvants chlorés comme le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (R40) et le  $\text{HCCl}_3$  (R22, R38, R40, R48/20/22) sont collectés séparément et prétraités par une combinaison de stripping et de distillation. La figure 4.77 représente l'effet de ces prétraitements.

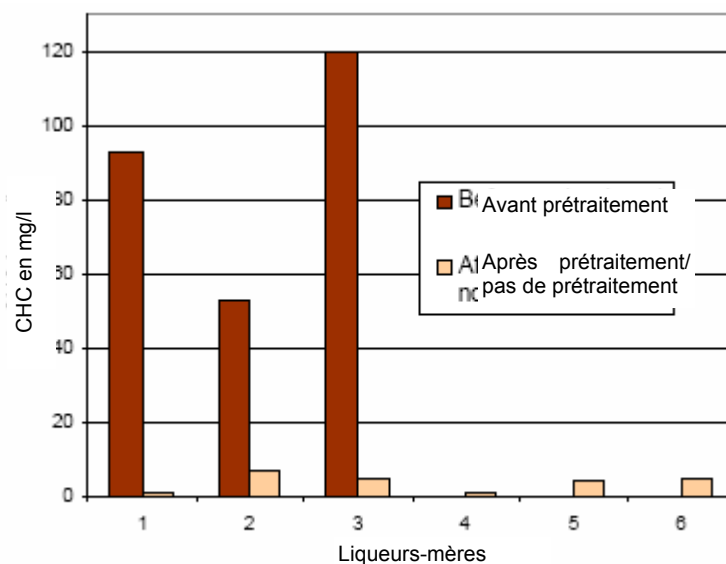


Figure 4.77 : prétraitement des CHC

##### Avantages pour l'environnement

- réduction des émissions des CHC dans l'effluent
- entrée des CHC dans la STEP biologique : 0,13 mg/l (2002)
- réduction des émissions diffuses de la STEP.

##### Effets croisés

Consommation d'énergie.

##### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

Aucune information fournie.

##### Moteur de la mise en œuvre

Protection du voisinage et des eaux réceptrices.

**Littérature et installations de référence**

\*055A, I\*, \*043A, I\*, \*088I, X\*, [33, DECHEMA, 1995], [91, Serr, 2004]

**4.3.7.20 Suppression des CHC présents dans les flux d'eaux résiduaires (3)****Description**

Sur le site \*014V, I\*, les gaz rejetés par une cuve de solution tampon et par les deux étapes biologiques de la STEP, et qui contiennent du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  strippé, sont traités par adsorption sur du charbon actif.

**Avantages pour l'environnement**

Réduction des émissions diffuses de la STEP.

**Effets croisés**

Effets croisés de l'adsorption sur du charbon actif.

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Réduction des émissions diffuses.

**Littérature et installations de référence**

\*014V, I\*

#### 4.3.7.21 Retrait du nickel présent dans les eaux de procédé

##### Description

Le nickel est fréquemment utilisé sous forme de catalyseur au nickel de Raney pour l'hydrogénation. A l'achèvement de la réaction, on retire le catalyseur afin de le régénérer et de le réutiliser. Selon les conditions, une partie importante du nickel demeure dans la solution et exige un traitement supplémentaire dans un échangeur d'ions en deux étapes, le second échangeur d'ions étant présent en soutien. La figure 4.78 donne un aperçu de l'installation exploitée sur le site \*018A, I\*.

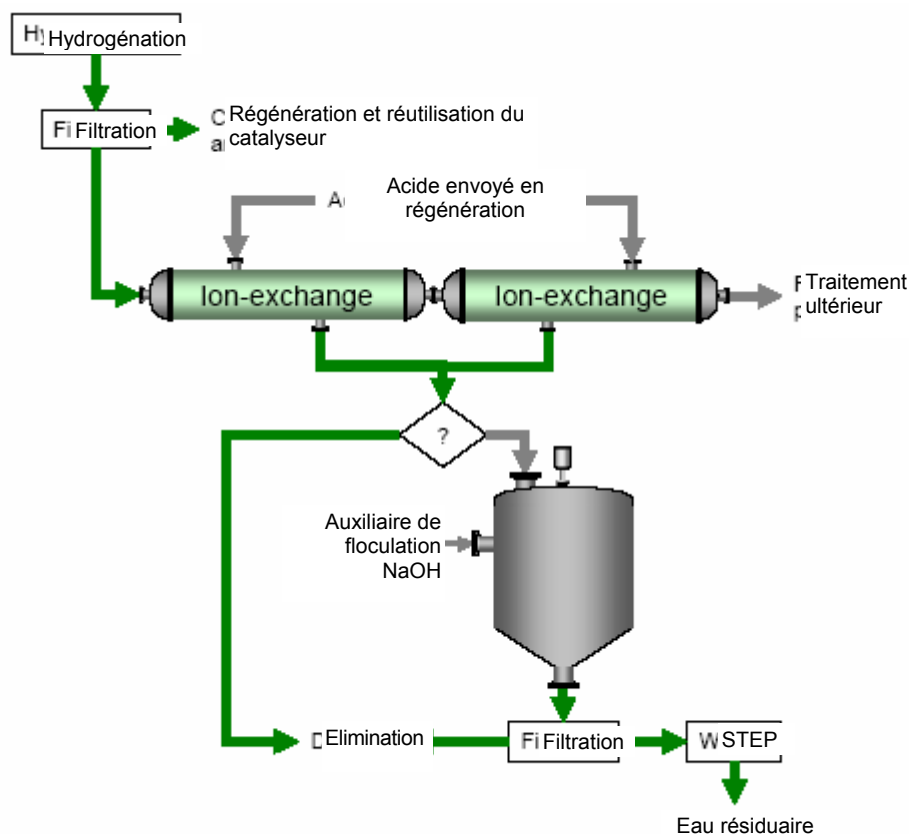


Figure 4.78 : retrait du nickel présent dans les eaux de procédé

##### Avantages pour l'environnement

- absence de diffusion du Ni dans d'autres étapes de procédé
- réduction de la concentration de Ni à moins de 0,5 mg/l
- réduction de la charge de Ni dans les boues de la STEP
- augmentation de l'efficacité de la STEP, car le Ni réduit la performance des boues activées.

##### Effets croisés

- augmentation de la consommation d'acide
- consommation d'un auxiliaire de floculation
- passage de la charge de Ni de l'eau usée vers une voie de déchets.

##### Données d'exploitation

- Ni présent dans le régénérat : 2 600 à 13 500 mg/l
- volume par lot : 700 litres.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale aux métaux lourds ayant des installations semblables, selon les conditions.

Dans d'autres cas, la séquence de précipitation chimique suivie d'un échange d'ions peut être plus efficace [62, commentaires D1, 2004].

L'élimination des métaux lourds présents dans les eaux de procédé peut être entravée par la matrice organique, par exemple par la formation d'un complexe, ou par la faible efficacité de l'échangeur d'ions [62, commentaires D1, 2004].

- **précipitation d'hydroxyde** : des solutions de nickel ou de nombreux autres ions de métal commun sont précipitées presque quantitativement par de l'hydroxyde de sodium ou de la soude caustique ou un mélange des deux à des valeurs de pH comprises entre 7 et 9,5. Les adjuvants de filtration et les flocculants sont très utiles [62, commentaires D1, 2004].
- **précipitation de sulfure** : jusqu'à la zone des ppb, la purification des métaux lourds est possible avec les sulfures, polysulfures et, dans le cadre des meilleures pratiques, avec le trimercapto-triazine de sodium, TMT, hydrosoluble et non toxique. Pour la précipitation du nickel au TMT, les meilleures conditions sont par exemple : 1 g de Ni co-précipité avec 20 ml d'une solution de Na<sub>3</sub>TMT à 15% et d'une solution d'aluminium à 0,5% de pH 12. Après une agitation rapide pendant une minute, suivie d'une agitation lente pendant 15 minutes, le filtrat contient moins de 0,4 mg par litre [62, commentaires D1, 2004].
- **généralités** : tous ces procédés de traitement de l'eau fonctionnent également en association [62, commentaires D1, 2004].

### Aspect économique

Etant donné que les échangeurs d'ions sont inévitables au cours des étapes de procédé ultérieures, seuls les coûts de traitement/élimination du régénérat sont comparés dans le tableau 4.75.

Elimination externe	EUR (2001)	Précipitation et filtration	EUR (2001)
Coût d'investissement d'un réservoir de stockage	216 000 - 254 000	Unité sur chariot et filtres	178 000 ±10 %
Coûts d'élimination	185 000 par an	Ingénierie	25 000
		Traitement consécutif dans la STEP	

**Tableau 4.75 : comparaison des coûts d'élimination et des coûts de précipitation et de filtration du régénérat**

**La monnaie a été convertie d'IEP en EUR sur la base du taux de change 1 EUR = 0,787564 IEP.**

Avantages économiques :

- augmentation de la performance de la STEP
- baisse des coûts d'élimination des boues de la STEP.

### Moteur de la mise en œuvre

- suppression du Ni dans le traitement ultérieur
- VLE des métaux lourds.

### Littérature et installations de référence

[15, Köppke, 2000], \*018A, I\*

4.3.7.22 Suppression des métaux lourds présents dans les flux d’eaux résiduaire

Description

Les principales sources d’eau résiduaire très chargée en métaux lourds sont :

- les métallisations, oxydations et réductions utilisant des métaux lourds comme réactifs ou
- les procédés dans lesquels les métaux lourds servent de catalyseurs.

Le tableau 2.17 donne des exemples de flux d’eaux résiduaire. Le site \*068B, D, I\* utilise à grande échelle les métaux lourds, par exemple dans les métallisations, et les flux d’eaux résiduaire créés contiennent également des complexes de métaux lourds. Ces flux d’eaux résiduaire sont traités individuellement afin d’en ôter les métaux lourds, ce qui inclut une étape de destruction des complexes métalliques si nécessaire.

La figure 4.79 explique la sélection des flux d’eaux résiduaire contenant des métaux lourds et destinés au traitement individuel des métaux lourds. Le tableau 4.76 donne les valeurs de l’effluent total avant et après la STEP biologique. Tous les flux d’eaux résiduaire transmis à la station d’épuration biologique sans traitement des métaux lourds contiennent moins de 5 mg de Cu, Cr, Ni ou Zn.

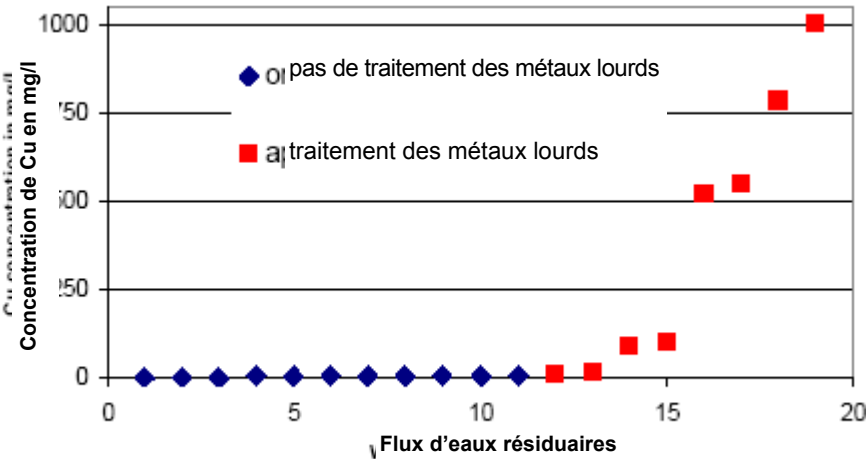


Figure 4.79 : sélection des flux d’eaux résiduaire envoyés au traitement des métaux lourds

		Métaux lourds de *068B, D, I* avant la STEP	Métaux lourds évacués de la STEP
<div>Précipitation et filtration</div> <div>Destruction des complexes de métaux lourds avec Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, précipitation, filtration</div>		Moyenne annuelle en mg/l	
	Cu	0,41	0,02
	Cr	0,31	0,03
	Ni	0,08	0,03
	Zn	0,49	
	Pb	0,1	
	Cd	0	
	Hg	0,004	

Tableau 4.76 : suppression des métaux lourds présents dans les flux d’eaux résiduaire et niveau d’émission consécutif

Noter qu’après chaque traitement de métal lourd, les eaux usées sont mélangées aux autres eaux usées (dilution)

Avantages pour l’environnement

- délestage de la STEP biologique
- réduction des émissions de métaux lourds dans l’eau.

D’autres exemples sont donnés dans le tableau 4.77.

			Métaux lourds de l'installation de référence avant la STEP	Métaux lourds évacués de la STEP
			Moyenne annuelle en mg/l	
Précipitation, filtration	015D, I, O, B <sup>1</sup>	Cr	0,13	0,05
		Cu	0,29	0,14
	014V, I <sup>2</sup>	Ni	0,07	0,03
	010A, B, D, I, X (2003)	Cr	0,05	0,004
		Cu	0,1	0,007
		Ni	0,1	0,04
		Zn		0,017
	009A, B, D (2002)	Cr	0,04	0,003
		Cu	0,03	0,007
		Ni	0,03	0,02
		Zn	0,15	0,04
	013A, V, X	Ni		0,03

Noter qu'après le traitement des métaux lourds, les eaux résiduaires sont mélangées aux autres eaux résiduaires (dilution).

<sup>1</sup> \*015D, I, O, B\* : destruction des complexes de Cu (oxydation humide).

<sup>2</sup> \*014V, I\* supprime les métaux lourds (en particulier le Zn) des gaz rejetés avant l'épuration.

**Tableau 4.77 : autres exemples de suppression des métaux lourds et niveaux d'émission consécutifs**

### Effets croisés

Les techniques de traitement appliquées consomment de l'énergie et des produits chimiques.

### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

### Applicabilité

Dans l'installation de référence 068B, D, I, les métaux lourds sont utilisés à grande échelle et les niveaux de métaux lourds atteints avant l'entrée dans la STEP biologique montrent le pire des cas.

S'il peut être établi que le traitement biologique des eaux résiduaires permet de parvenir à des taux d'élimination équivalents à ceux qui seraient obtenus en combinant le prétraitement et le traitement biologique des eaux résiduaires, il est possible de se contenter du traitement biologique pour extraire les métaux lourds de l'effluent total, à condition que le traitement biologique soit effectué sur le site et que les boues de traitement soient incinérées [117, commentaires TWG 2, 2005].

### Aspect économique

Aspect économique des techniques de traitement appliquées.

### Moteur de la mise en œuvre

Législation, suppression des charges en métaux lourds envoyées à la STEP biologique et présentes dans les boues.

### Littérature et installations de référence

[91, Serr, 2004], \*014V, I\*, \*015D, I, O, B\*, \*068B, D, I\*



### 4.3.7.23 Récupération d'iode dans les flux d'eaux résiduaires

#### Description

Sur le site de \*015D, I, O, B\*, des composés alkyl iodés sont utilisés dans l'alkylation. Etant donné que l'iode ne fait pas partie de la molécule cible, il reste de manière stœchiométrique sous la forme de I<sup>-</sup> dans l'eau résiduaire après la séparation de phase. L'iode est récupéré dans la liqueur-mère lors de la première étape de séparation de phase, car ce flux d'eau résiduaire contient la charge la plus importante.

Flux d'eau résiduaire	Concentration de I <sup>-</sup>	Charge de I <sup>-</sup>	Récupération de I <sup>-</sup> ?
Liqueur-mère	92 g/l	550 kg/lot	Oui
Eau de lavage 1	16 g/l	48 kg/lot	Non
Eau de lavage 2	1,5 g/l	4,5 kg/lot	Non

**Tableau 4.78 : exemples de flux d'eaux résiduaires contenant de l'iode**

L'iode est récupéré sous forme de CuI par ajustement du pH, oxydation avec NaSO<sub>3</sub>, ajout de CuSO<sub>4</sub> et filtration du précipité.

#### Avantages pour l'environnement

Récupération d'une substance de valeur pour réutilisation/vente au lieu de la rejeter dans l'eau.

#### Effets croisés

Consommation de produits chimiques.

#### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

#### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

#### Moteur de la mise en œuvre

Récupération d'une substance de valeur.

#### Littérature et installations de référence

\*015D, I, O, B\*

#### 4.3.7.24 Elimination de flux d'eaux résiduelles très chargés en P

##### Description

Les eaux résiduelles très chargées en phosphore sont séparées et éliminées séparément sur le site de \*055A, I\* afin de délester la STEP biologique et l'eau réceptrice. Le tableau 4.79 présente quelques exemples de ce type de liqueurs-mères.

	P total	Volume par lot	Charge de P par lot	Teneur en $H_3PO_4$
Liqueur-mère 1	130 g/l	0,5 m <sup>3</sup>	65 kg	34 % pds
Liqueur-mère 2	181 g/l	1,5 m <sup>3</sup>	271,5 kg	

**Tableau 4.79 : liqueurs-mères contenant du phosphore destiné à l'élimination**

##### Avantages pour l'environnement

Suppression de charges de P élevées autrement destinées à la STEP biologique et à l'eau réceptrice.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

##### Moteur de la mise en œuvre

Délestage de la STEP biologique et de l'eau réceptrice.

##### Littérature et installations de référence

\*055A, I\*

### 4.3.8 Traitement de l'effluent total et niveaux d'émission correspondants

#### 4.3.8.1 Valeurs de métaux lourds pouvant être atteintes dans l'effluent total

##### Description

Les données échantillonnées et fournies pour [31, Commission Européenne, 2003] par l'Allemagne montraient que les sites chimiques classiques atteignent les valeurs suivantes dans l'effluent total (sans dilution de l'eau résiduaire par la pluie ou par de l'eau de refroidissement). Des valeurs un peu plus élevées pour les métaux lourds, en particulier Zn, Cu et Ni sont possibles dans les installations plus petites en dépit d'un prétraitement approprié, spécialement dans la production de produits de chimie organique fine (voir tableau 4.80).

Paramètre	Valeurs d'émission pouvant être atteintes (mg/l)			
	Cr	Cu	Ni	Zn
Utilisation intentionnelle du métal lourd (en appliquant un prétraitement)	0,05	0,1	0,05	0,1

**Table 4.80 : valeurs de métaux lourds pouvant être atteintes dans l'effluent total**

Les valeurs obtenues ne tiennent compte de l'extraction du métal dans les STEP biologiques que s'il n'y a pas de passage dans un autre milieu (par exemple, utilisation des boues de traitement des eaux usées en tant qu'engrais).

##### Avantages pour l'environnement

Protection de l'eau réceptrice contre des charges de métaux lourds.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

##### Moteur de la mise en œuvre

Protection de l'eau réceptrice contre des charges de métaux lourds.

##### Littérature et installations de référence

[50, UBA, 2001]

#### 4.3.8.2 Prétraitement de l'effluent total par oxydation chimique avec $H_2O_2$

##### Description

\*004D,O\* est une PME qui produit des colorants organiques (principalement des colorants azoïques) et des azurants optiques (de type stilbène) dans une installation polyvalente. En raison de leur faible capacité d'élimination biologique (et de leur couleur intense), toutes les eaux de procédé sont stockées et prétraitées avant évacuation dans les égouts municipaux par oxydation continue avec réactif de Fenton ( $H_2O_2$ /catalyseur). Le prétraitement est réalisé dans un réacteur agité standard.

##### Avantages pour l'environnement

- oxydation chimique d'une charge organique faiblement biodégradable
- jusqu'à 95% de suppression de la DCO avant le traitement biologique
- on suppose que la DCO restante est plus facilement biodégradable.

##### Effets croisés

- consommation de produits chimiques
- consommation d'énergie.

##### Données d'exploitation

- production : 40 000 m<sup>3</sup> par an (environ 150 m<sup>3</sup> par jour)
- teneur en sel à l'entrée : 10%
- conditions : 110 °C et 1 bar
- DCO à l'entrée du prétraitement : 5 000 mg/l (750 kg par jour)
- retrait de la DCO par prétraitement : dépend du temps de séjour et du dosage de  $H_2O_2$ , jusqu'à 95 %, en réalité 80%
- charge de DCO après le prétraitement : 38 kg par jour (suppression à 95 %)  
150 kg par jour (suppression à 80 %).

##### Applicabilité

- applicable lorsqu'un traitement biologique ne permettrait pas une extraction suffisante
- lorsque l'effluent total inclut les eaux de lavage, de nettoyage et de rinçage à faible charge organique, le prétraitement n'est efficace que s'il est appliqué aux flux d'eaux résiduelles ayant une charge réfractaire élevée (voir également 4.3.7.10)
- la section 4.3.7.7 donne un exemple de traitement par oxydation chimique avec  $H_2O_2$  de flux d'eaux résiduelles sélectionnés.

Installation de référence	Production en m <sup>3</sup> /heure (max.)	Entrée de DCO en ppm (max.)	Sortie de DCO en ppm	Polluants	Consommation moyenne de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en kg/m <sup>3</sup> liée à une oxydation à 100%	Coûts d'investissement en EUR	Coûts d'exploitation en EUR/m <sup>3</sup>
*108B, I*	8	15 000	5 000	Aniline, pyridine, thiofène, autres composés organiques toxiques	15	500 000	10
*109A, V*	5	5 000	1 500	Composés non dégradables, solvants organiques	7	500 000	5
*110B*	2	5 000	500	Glyphosate, autres composés organiques toxiques	10	450 000	8
*112X*	100	3 500	2 500	Mercaptobenzothiazol et autres	2	1 900 000	1,3

**Tableau 4.81 : exemples d'application de l'oxydation chimique avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

#### Aspect économique

Coûts d'exploitation : 1 à 1,5 EUR/kg de DCO retirée. Voir également tableau 4.81.

#### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des charges de DCO. Délestage de la STEP biologique municipale prévue.

#### Littérature et installations de référence

\*004D,O\*, [58, Serr, 2003], [99, commentaires D2, 2005]

### 4.3.8.3 STEP biologique sur le site au lieu d'une STEP externe

#### Description

\*016A, I\* dispose de deux sites de production pharmaceutique en Suède. Les effluents aqueux étaient auparavant évacués vers la station d'épuration municipale, mais des investigations ont montré que l'action biologique de la station municipale était périodiquement perturbée par l'effluent de \*016A, I\*. Certaines substances organiques n'étaient pas dégradées et se retrouvaient dans l'effluent qui se jetait dans le cours d'eau récepteur. \*016A, I\* a décidé d'améliorer le traitement et de concevoir un procédé sur mesure pour ses propres flux d'eaux résiduaires, dans le but de produire un effluent de qualité acceptable, pouvant être évacué directement dans le cours d'eau récepteur.

#### Avantages pour l'environnement

- remplacement d'un co-traitement faiblement performant par un traitement spécifique sur le site
- le traitement sur le site permet une maîtrise, une gestion et une surveillance efficaces des flux d'eaux résiduaires provenant de sites polyvalents, ainsi qu'une performance correspondante, et il évacue ses rejets dans les eaux réceptrices
- suppression des risques liés aux composés volatils introduits avec les effluents industriels dans les réseaux d'égouts.

#### Effets croisés

- le traitement sur le site peut impliquer l'ajout de substances nutritives et peut nécessiter un volume de tampon supplémentaire pour équilibrer le débit et les charges
- dans certains cas, des composés difficiles peuvent n'être dégradables qu'au-dessous du seuil de la concentration inhibitrice (disponible en co-traitement).

#### Données d'exploitation

Dépend du cas précis.

#### Applicabilité

Dans les installations existantes ayant des arrangements externes (y compris sous-traitance, configuration de l'installation), le passage à une STEP sur site constitue un obstacle majeur.

#### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

#### Moteur de la mise en œuvre

Aucune perturbation de la STEP municipale et suppression des problèmes consécutifs de qualité d'effluent de la STEP. Réduction des rejets de DCO dans les eaux réceptrices.

#### Littérature et installations de référence

[52, Berlin, 2000], \*016A, I\*

#### 4.3.8.4 Traitement commun avec l'eau usée municipale

##### Description

Selon une première approximation, un traitement commun de l'eau usée municipale et de l'eau résiduaire d'un site de PCOF n'a aucun effet synergique ni antagoniste. Autrement dit, les charges résiduelles peuvent tout simplement s'additionner. Le traitement commun peut cependant présenter des avantages et des inconvénients (voir **Avantages pour l'environnement** et **Applicabilité**). Afin de réduire les risques, il est essentiel d'étudier soigneusement les flux d'eaux résiduaires envoyés dans l'installation de traitement des effluents pour y déceler d'éventuels facteurs empêchant la nitrification et, s'il y a lieu, améliorer les flux partiels critiques par un prétraitement ou les doser à l'entrée.

A des fins d'économie d'eau et pour minimiser les émissions d'azote pendant la décomposition due à la nitrification, il est fréquemment opportun de prétraiter de manière physico-chimique les flux d'eaux résiduaires pollués à l'ammonium, tout en recyclant l'ammoniaque si nécessaire.

En cas de traitement commun de l'eau résiduaire, il faut toujours s'assurer que l'élimination de l'azote n'est pas inférieure dans l'ensemble à celle d'un traitement séparé de l'eau résiduaire.

Dans un cas particulier de traitement commun, il est utile d'introduire des eaux résiduaires chimiques de manière régulée dans des stations d'épuration municipales. Il s'agit par exemple de l'introduction mesurée de flux partiels concentrés facilement dégradables dans l'étape anaérobie (tour de digesteur) ou lors de la dénitrification.

##### Avantages pour l'environnement

- amélioration des conditions nutritives
- optimisation de la température d'eau résiduaire et donc de la cinétique de dégradation
- égalisation des charges d'alimentation, si les structures des courbes quotidiennes des deux flux d'eaux résiduaires correspondent ou si elles peuvent être associées
- suppression des effets toxiques et inhibiteurs des composants de l'eau résiduaire par diminution des concentrations sous les seuils critiques d'activité toxique.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

Dépend du cas précis.

##### Applicabilité

Une évaluation individuelle est nécessaire. Non applicable dans les cas suivants :

- dans les municipalités dont les eaux usées sont principalement drainées par le réseau d'égouts combiné, et en cas d'averses relativement importantes, des surcharges hydrauliques peuvent augmenter l'évacuation de polluant et éliminer les nitrificateurs et d'autres bactéries ayant un temps de reproduction relativement long hors de la station d'épuration commune
- la réduction des taux d'épuration due aux défauts de fonctionnement liés à la production entraîne, en cas d'installation commune de traitement, une augmentation de la pollution aquatique, car la part d'eau résiduaire municipale est alors elle aussi traitée de manière inappropriée
- de nombreux produits chimiques, certains à de faibles concentrations, peuvent entraver la nitrification. Après un échec de la nitrification, il faut parfois plusieurs semaines avant de pouvoir assurer de nouveau une élimination suffisante de l'azote.

Le traitement commun avec l'eau résiduaire municipale n'est pas applicable aux effluents complexes ayant beaucoup de métabolites et de sous-produits inconnus. Pour ces effluents, une STEP biologique sur le site est préférable [99, commentaires D2, 2005].

En général, plus l'installation est grande, plus le procédé de traitement biologique est stable, et meilleur est le résultat pouvant être atteint [117, commentaires TWG 2, 2005].

**Aspect économique**

Le traitement commun de l'eau résiduaire et des boues d'épuration peut, dans certains cas, réduire les coûts d'investissement et d'exploitation.

**Moteur de la mise en œuvre**

Réduction des coûts

**Littérature et installations de référence**

[62, commentaires D1, 2004], et de nombreux exemples du secteur des PCOF.



#### 4.3.8.5 Preuve de l'efficacité du traitement des eaux résiduaires à l'extérieur du site

##### Description

Les eaux résiduaires de \*001A,I\* sont traitées de manière finale dans une STEP biologique municipale. La dégradation/élimination est démontrée pour les paramètres importants (notamment DCO/COT, AOX, P total) grâce à une collecte et un mélange d'échantillons et à des essais de dégradation/élimination sur ces échantillons avec simulation des conditions de la STEP municipale.

##### Avantages pour l'environnement

Permet d'évaluer la performance d'une STEP externe au site.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

- fréquence : trimestrielle
- simulation de traitement aérobie : essai de Zahn-Wellens (voir également section 4.3.1.3).

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

Coûts supplémentaires de la prise d'échantillons et des essais.

##### Moteur de la mise en œuvre

Prouver la performance du traitement externe des eaux résiduaires.

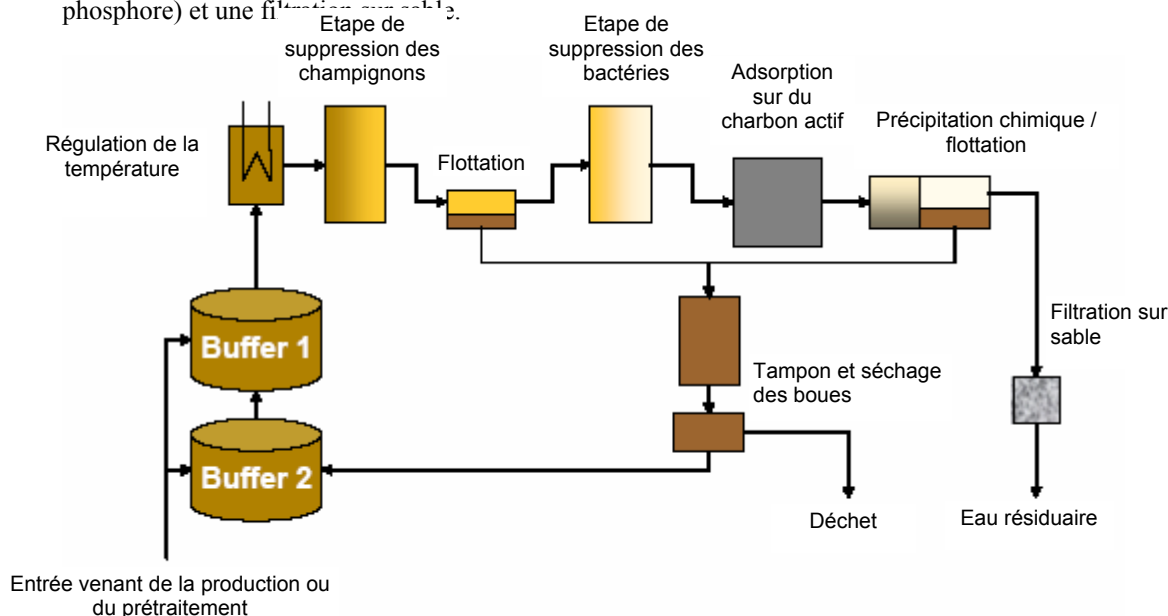
##### Littérature et installations de référence

\*001A, I\* (avec modifications : \*007I\*, \*021B, I\*)

#### 4.3.8.6 Traitement de l'effluent total

##### Description

L'étape principale de réduction de la charge organique de l'eau résiduaire est le traitement de l'effluent total. Les mesures intégrées et le prétraitement de flux d'eaux résiduaires sélectionnés produisent un effluent total propre à être traité de manière biologique. A cause de la production polyvalente, le flux entrant change et l'étape biologique doit faire face aux changements de charges et de propriétés (toxicité, biodégradabilité). La figure 4.80 représente une configuration fiable pour relever ce défi (en particulier dans le secteur des PCOF) avec de bons résultats. Cette configuration comprend deux étapes de traitement biologique, une adsorption sur du charbon actif, une précipitation chimique (élimination du phosphore) et une filtration sur sable.



**Figure 4.80 : traitement de l'effluent total avec deux étapes biologiques et une étape de charbon actif**

##### Avantages pour l'environnement

- élimination de la charge organique : 97 % (2001)
- élimination de l'azote : 80%
- élimination du phosphore : 98,5 % (2001)
- réduction de la forte toxicité, grande stabilité opposée aux pics de toxicité
- efficacité même pour les substances faiblement dégradables restantes.

##### Effets croisés

Pas d'effets supplémentaires par rapports aux autres installations de traitement biologique. Le charbon actif doit être recyclé ou éliminé.

##### Données d'exploitation

- capacité : 2000 m<sup>3</sup>/j
- température d'entrée : 29 à 30 °C
- temps de séjour : 30 heures
- volume du tampon : 2 x 4 000 m<sup>3</sup>
- étape de suppression des champignons : biofilm, pH 4 / 75% d'élimination de la charge organique
- étape de suppression des bactéries : biofilm, pH 8 / 90% d'élimination de la charge organique du flux entrant.

Prétraitement par adsorption des flux d'eaux résiduaires faiblement dégradables avant les étapes biologiques.

##### Applicabilité

Lorsque le traitement est associé à un prétraitement approprié des flux d'eaux résiduaires faiblement dégradables ou toxiques, le traitement de l'effluent total devrait être largement applicable.

L'exemple donné n'est pas la seule configuration fiable possible. Pour davantage de renseignements, voir [31, Commission Européenne, 2003] et en particulier les exemples décrits dans ses annexes 7.6.1 et 7.6.2.

Autres exemples appliquant une adsorption sur du charbon actif à l'effluent total après traitement biologique :

- \*009A, B, D\*
- \*082A, I\*
- \*089A, I\* en tant que protection contre les AOX.

#### **Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

#### **Moteur de la mise en œuvre**

Faible performance du co-traitement au sein d'une STEP municipale.

#### **Littérature et installations de référence**

\*016A, I\*

#### 4.3.8.7 Protection et performance des STEP biologiques (1)

##### Description

On suppose que lorsque des mesures appropriées sont prises pour empêcher les flux d'eaux résiduaires toxiques de perturber la dégradation biologique et que l'on tire entièrement parti du potentiel de biodégradation de la STEP biologique, on obtient des taux d'élimination de la DBO<sub>5</sub> supérieurs à 99%. Le tableau 4.82 représente les valeurs d'émission pouvant être atteintes pour la toxicité et les matières en suspension.

Paramètre		Valeur d'émission pouvant être atteinte	Unité
Matières en suspension		10 à 20	mg/l
Toxicité envers	les poissons : DIM <sub>P</sub>	2	Dilution inoffensive minimale <sup>1</sup>
	les daphnies : DIM <sub>D</sub>	4	
	les algues : DIM <sub>A</sub>	8	
	les bactéries luminescentes : DIM <sub>B</sub>	16	

<sup>1</sup> Voir « DIM » dans le glossaire

**Tableau 4.82 : valeurs d'émission pouvant être atteintes après la STEP biologique**

La protection de l'installation de traitement biologique est assurée par :

- la séparation et le prétraitement ou l'élimination (incinération) des flux d'eaux résiduaires toxiques
- la surveillance de l'eau résiduaire non traitée, par exemple à l'aide d'un équipement d'essai biologique automatisé (« toximètre »), la mesure de l'activité des boues ou la vérification des paramètres caractéristiques des procédés de production intelligents
- la fourniture d'un volume de tampon suffisant pour éviter les fluctuations de qualité en termes de charge organique, charge d'azote ou concentration en sel (en particulier s'il se produit des concentrations en sel supérieures à 10 g/l)
- la mise à disposition d'un volume de rétention pour séparer les eaux usées contaminées imprévues qui risquent d'attaquer l'environnement biotique de l'installation de traitement biologique
- l'application de procédures de communication perfectionnées entre la production et les installations de la STEP (par exemple, information des rejets imprévus des procédés).

Exemples de niveaux d'émission atteints pour les matières en suspension (moyennes annuelles) :

- 014V, I 10 mg/l
- 011X >10 mg/l
- 008A, I 10,4 mg/l
- 081A, I 17 à 20 mg/l
- 036L 20 mg/l

##### Avantages pour l'environnement

- protection de la STEP biologique
- protection de l'eau réceptrice contre la demande en oxygène, les matières en suspension et la toxicité.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

Dépend du cas précis.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

Outre la toxicité aiguë, il peut exister d'autres aspects importants, tels que la toxicité chronique, la bioaccumulation et la perturbation endocrinienne. Des protocoles sont en cours d'élaboration pour la bioaccumulation et la perturbation endocrinienne [99, commentaires D2, 2005].

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Protection de la STEP biologique et de l'eau réceptrice contre la demande en oxygène, les matières en suspension et la toxicité.

**Littérature et installations de référence**

[50, UBA, 2001]

#### 4.3.8.8 Protection et performance des STEP biologiques (2)

##### Description

\*100A,I\* modernise sa STEP biologique sur site afin de garantir une performance stable, en particulier pour le retrait de l'azote. Le système futur sera un système A/B. A l'étape A, l'influent sera détoxifié grâce au retrait de la DCO et à l'ammonisation de l'azote organique. A l'étape B, le  $\text{NH}_4\text{-N}$  sera retiré par nitrification/dénitrification et ajout d'une source de carbone rapidement biodégradable. Le tableau 4.83 montre l'installation actuelle et les niveaux d'émissions de N obtenus.

Dans les conditions actuelles, la performance est - malgré le tampon et le prétraitement - affectée par :

- a) la variation du flux de N entrant, qui est fortement corrélée avec les productions discontinues spécifiques
- b) la toxicité du flux entrant.

La figure 4.1 représente les niveaux d'émissions obtenus au cours de trois périodes données à titre indicatif.

Au cours de la **période 1**, le système actuel a émis en moyenne 10 à 20 mg/l de N inorganique. Dans cette période, qui a connu des charges assez stables et faibles,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  étaient pratiquement absents (données non représentées). La moyenne de concentration de  $\text{NH}_4\text{-N}$  était de 14,8 mg/l.

Au cours de la **période 2**, le taux de charge de N a grimpé en flèche et une concentration moyenne de 73,7 mg/l de  $\text{NH}_4\text{-N}$  a été atteinte pendant plus d'un mois. En raison de la toxicité d'un ou plusieurs produits présents dans l'eau résiduaire, la population microbienne n'a pas pu s'adapter à l'augmentation des taux de charge de N.

La **période 3** montre l'effet d'un pic d'azote entraînant la multiplication par 10 du taux de charge des boues, en raison d'une campagne de production particulière. Bien qu'il puisse exister une toxicité résiduelle, on ne s'y attend pas, car le système a rapidement récupéré.

Influent	2 000 m <sup>3</sup> /jour N total : 20 à 120 mg/l N inorganique : 10% du N total		
Tampon	2 800 m <sup>3</sup>		
Neutralisation			
1. Clarification			
Lits bactériens	3 160 m <sup>3</sup>		
2. Clarification			
Boues activées	8 000 m <sup>3</sup>		
3. Clarification			
Taux de charge des boues	0,1 kg de DCO/kg de MVSj 6 g de N/kg de MVSj		
	Données de mi 2002 à mi 2004		
	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N
	mg/l		
Moyenne	33,8	12,2	4,4
75 <sup>e</sup> centile	59	15,6	1
90 <sup>e</sup> centile	84.6	51.4	8.8

**Tableau 4.83 : installation et niveaux d'émission de N de la STEP biologique actuelle avant modernisation**

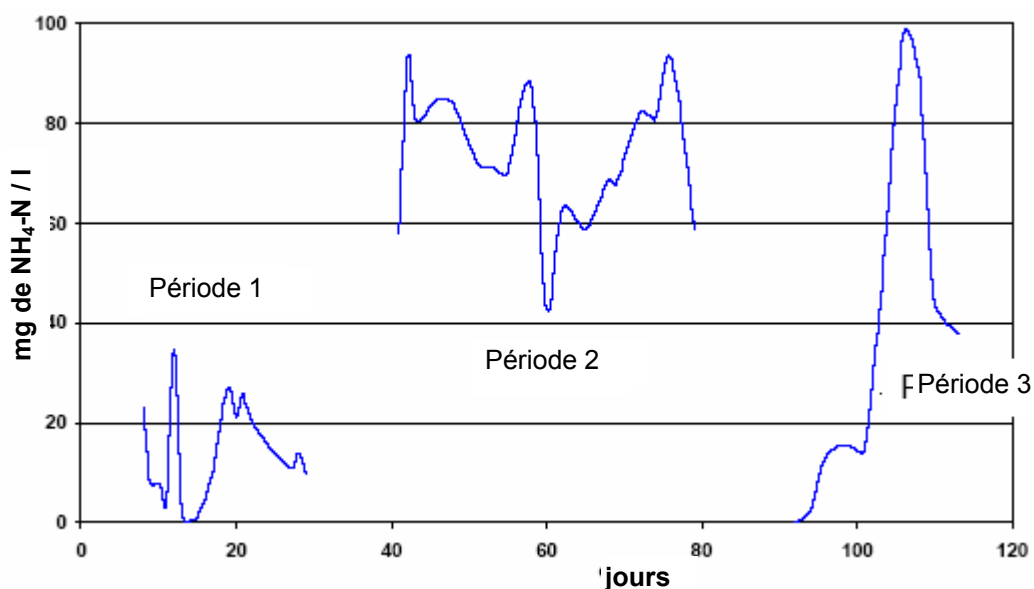


Figure 4.81 : niveaux d'émission de  $\text{NH}_4\text{-N}$  sur trois périodes sélectionnées entre 2002 et 2004

#### Avantages pour l'environnement

- stabilité de la performance de la STEP biologique
- prévision après la modernisation : 10 à 20 mg/l de N inorganique (moyenne).

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

#### Aspect économique

Coût de la modernisation.

#### Moteur de la mise en œuvre

Instabilité de fonctionnement de la STEP biologique.

#### Littérature et installations de référence

\*100A, I\*

#### 4.3.8.9 Taux d'élimination de la DCO : flux d'eaux résiduaires

##### Description

Grâce à la séparation (voir également sections 4.3.7.10, 4.3.7.11, 4.3.7.12) puis à un prétraitement précédant ou remplaçant le traitement dans la STEP biologique, on obtient des taux d'élimination de DCO supérieurs à 95% pour des flux d'eaux résiduaires à charge réfractaire élevée.

Les techniques de prétraitement adéquates incluent :

- une installation d'adsorption sur du charbon actif (exemple : \*009A, B, D\*)
- l'oxydation humide à haute pression (exemple : \*015D, I, O, B\*)
- l'oxydation humide à basse pression (\*014V, I\*)
- l'évaporation et l'incinération des flux d'eaux résiduaires (\*040A, B, I\*).

##### Avantages pour l'environnement

Réduction efficace des rejets de DCO dans les eaux réceptrices.

##### Effets croisés

Dépend de la technique de prétraitement appliquée.

##### Données d'exploitation

Dépend de la technique de prétraitement appliquée.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

##### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des rejets de DCO dans les eaux réceptrices.

##### Littérature et installations de référence

[50, UBA, 2001]



#### 4.3.8.10 Compréhension des niveaux d'émission de DCO et des taux d'élimination

##### Description

L'effluent total d'un site de PCOF est habituellement traité sur le site ou hors du site dans une STEP biologique avant d'être rejeté dans une masse d'eau réceptrice. Le traitement de l'effluent total à l'aide d'autres techniques est l'exception (voir tableau 4.84).

Autre possibilité de traitement de l'effluent total		
	Technique appliquée	Raison
<b>067D, I</b>	Oxydation humide	Charge organique non dégradable
<b>045E</b>	Evaporation	Les conditions météorologiques locales et le faible débit volumétrique (60 m <sup>3</sup> /jour) permettent l'évaporation
<b>024A, I</b>	Incinération	Les conditions locales favorisent une solution très coûteuse

**Tableau 4.84 : autre possibilité de traitement de l'effluent total**

Les STEP biologiques atteignent généralement 93 à 97% d'élimination de la DCO en moyenne sur l'année (voir figure 4.82). Il importe de bien comprendre que le taux d'élimination de la DCO n'est pas un paramètre isolé, mais qu'il doit être considéré dans son contexte. Certains facteurs importants et leurs effets sur les taux d'élimination de la DCO sont donnés dans le tableau 4.85. Les observations aberrantes de la figure 4.82, avec des taux d'élimination de 75 à 77%, sont provoquées par le facteur (e), en dépit d'une séparation et d'un prétraitement poussés (le taux d'élimination global intégrant le prétraitement est beaucoup plus élevé, voir également le tableau 3.3).

En outre, le mode d'exploitation (lots, campagnes, spectre de production varié) de l'installation de PCOF crée des variations. Les figures 4.83, 4.84 et 4.85 représentent ces variations de débit volumétrique entrant, de charge organique entrante/sortante et de taux d'élimination. C'est pour cette raison que les taux d'élimination de DCO sont habituellement donnés sous forme de moyenne annuelle.

Les exemples fournis pour ce document indiquent des niveaux d'émission de DCO de 12 à 390 mg/l. La figure 4.82 montre qu'il n'existe aucune corrélation entre la concentration de sortie et le taux d'élimination de DCO. En supposant que l'étape biologique fonctionne efficacement (forte élimination de DBO), la charge réfractaire restante ne peut être réduite qu'en approfondissant la séparation et le prétraitement. L'ensemble de données de \*017A, I\* illustre très bien cela :

- entrée de DCO : 9 000 mg/l (niveau d'entrée relativement élevé)
- élimination de DCO : 96% (semble bon)
- élimination de la DBO : 99,6 % (également bon).

mais présente le niveau d'émission le plus élevé parmi tous les ensembles de données fournis (390 mg/l).

Facteur			Effet
de séparation et de prétraitement	(a)	Séparation et élimination poussées de la DCO faiblement dégradable avant traitement biologique	Taux d'élimination supérieurs
	(b)	Moins de séparation et d'élimination de la DCO faiblement dégradable avant traitement biologique	Taux d'élimination inférieurs
	(c)	Extraction approfondie des solvants	Taux d'élimination inférieurs
	(d)	Moins d'extraction des solvants	Taux d'élimination supérieurs
Spectre de production	(e)	Le spectre de production entraîne des charges de DCO faiblement dégradables dans la plupart des flux d'eaux résiduelles	Taux d'élimination inférieurs, malgré le prétraitement
	(f)	Le spectre de production entraîne des charges de DCO faiblement dégradables dans plusieurs flux d'eaux résiduelles	Taux d'élimination élevés

Tableau 4.85 : facteurs influençant les taux d'élimination de DCO dans les STEP biologiques

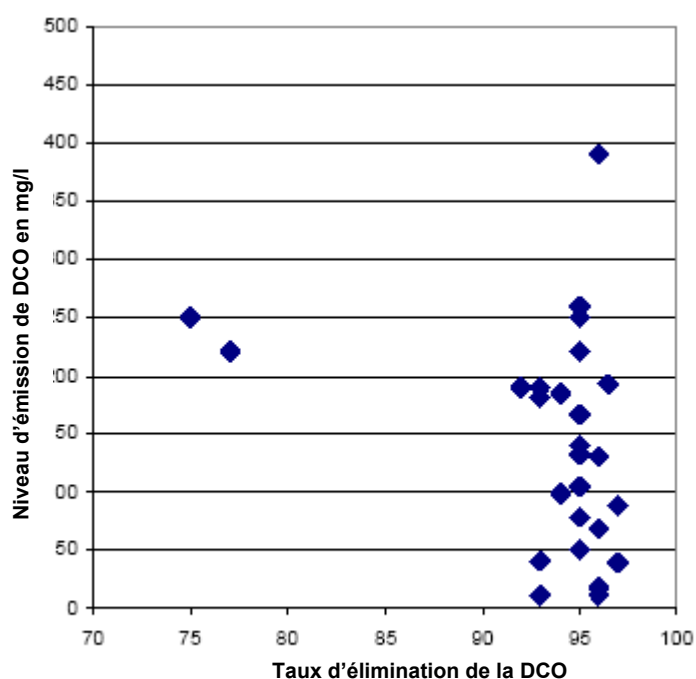
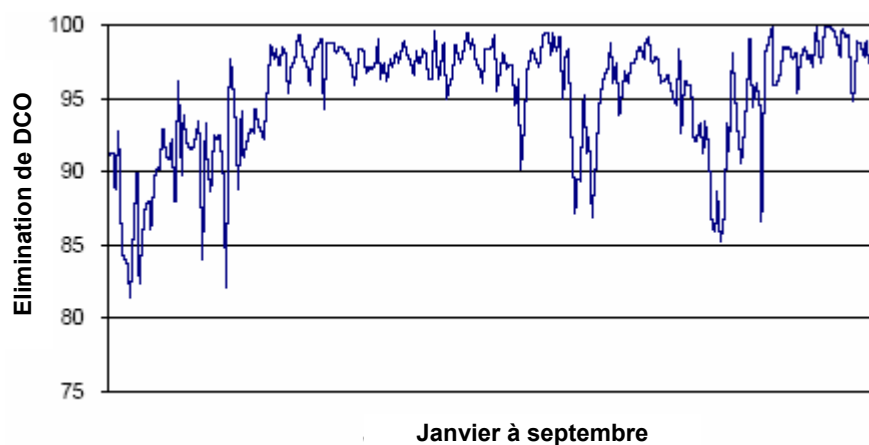


Figure 4.82 : taux d'élimination et niveaux d'émission de DCO des STEP biologiques sur les sites de PCOF

Figure 4.83 : courbe d'élimination de DCO pour le traitement biologique d'un effluent total  
La courbe se base sur les valeurs quotidiennes des concentrations d'entrée/de sortie et sur le volume traité.

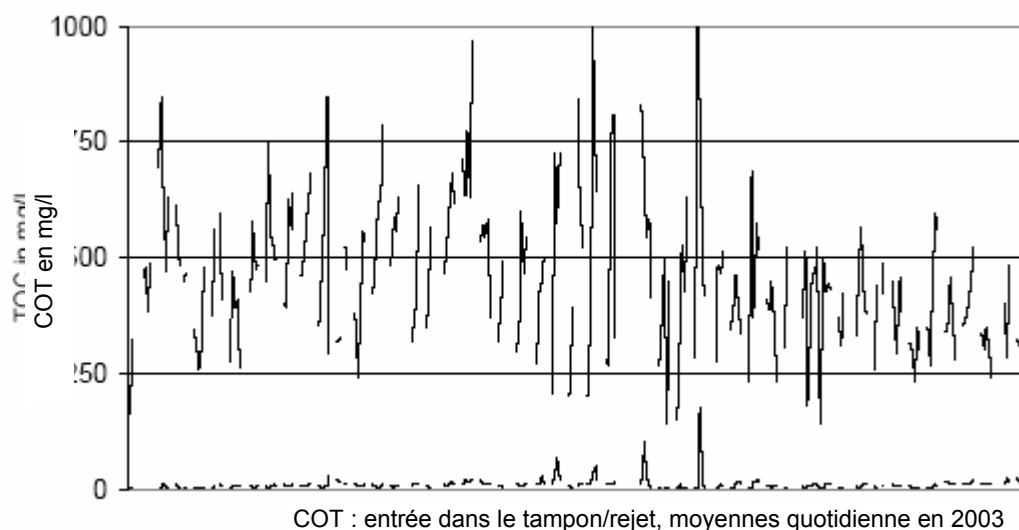


Figure 4.84 : flux entrant et rejet d'une STEP biologique sur un site polyvalent

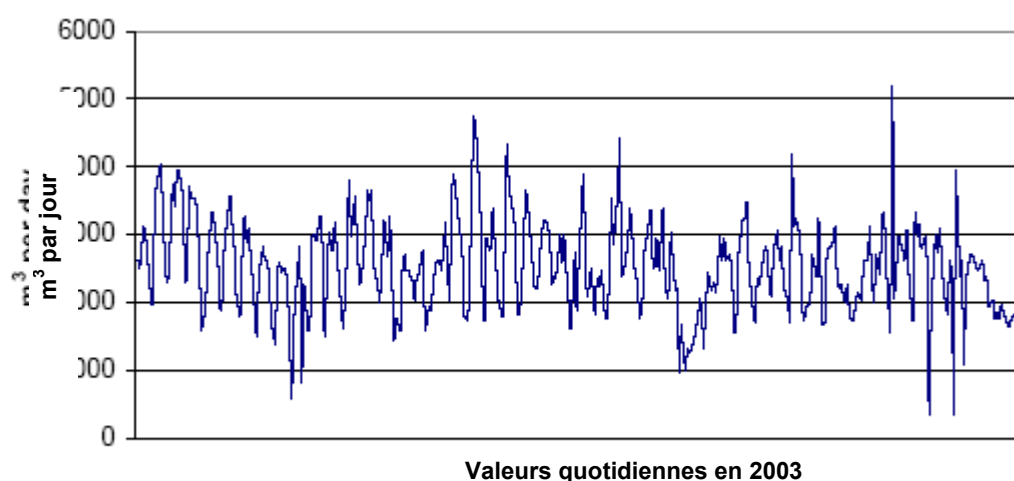


Figure 4.85 : débit volumétrique entrant dans la STEP biologique de \*043A, I\*

#### Avantages pour l'environnement

La compréhension des données de performance est la base de l'élaboration des stratégies d'optimisation.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

#### Applicabilité

Applicable de manière générale.

#### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

#### Moteur de la mise en œuvre

La compréhension des données de performance est la base de l'élaboration des stratégies d'optimisation.

**Littérature et installations de référence**

Voir tableau 3.3 pour les données et les installations de référence.

#### 4.3.8.11 Taux d'élimination et niveaux d'émission de la DBO

##### Description

L'effluent total d'une usine de PCOF est habituellement traité de manière finale dans une STEP biologique. L'élimination et les niveaux d'émission de la DBO indiquent la progression du procédé de dégradation biologique de la charge organique facilement dégradable.

Les données fournies montrent des niveaux d'entrée de DBO dans les STEP biologiques compris entre 370 et 3 491 mg/l. La figure 4.86 représente les taux d'élimination de la DBO en fonction de ses niveaux d'émission. Tous les niveaux d'émission atteints se situent au-dessous de 20 mg/l et les taux d'élimination vont de 98,4% à 99,8%. Le taux d'élimination le plus bas correspond à une faible concentration d'entrée (370 mg/l) et à l'un des niveaux d'émission de DBO les plus faibles fournis (6 mg/l). Tous les niveaux proviennent d'essais sur l'échantillon non filtré.

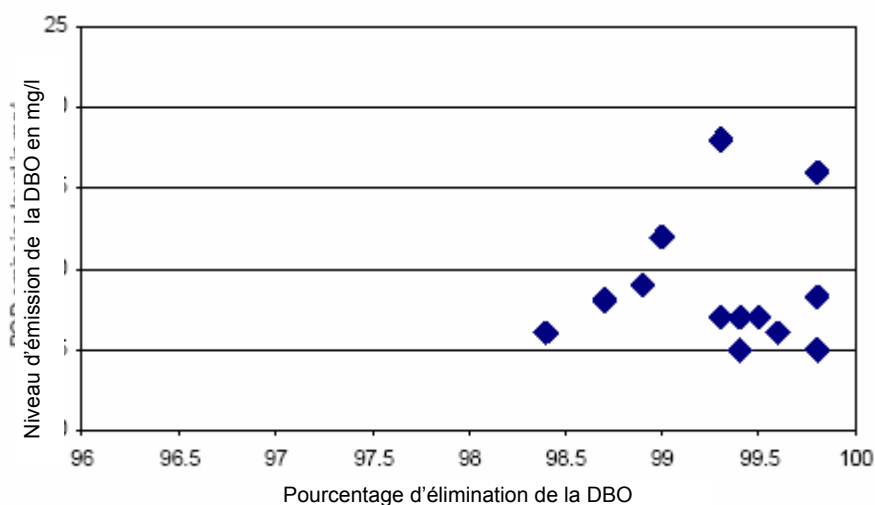


Figure 4.86 : taux d'élimination de la DBO en fonction du niveau d'émission de DBO atteint

##### Avantages pour l'environnement

- la dégradation complète de la charge organique facilement dégradable soulage la masse d'eau réceptrice
- de faibles niveaux d'émission de DBO indiquent une stabilité opérationnelle des étapes biologiques.

##### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

##### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

Aucune information fournie.

##### Moteur de la mise en œuvre

Voir **Avantages pour l'environnement**.

**Littérature et installations de référence**

Voir les installations de référence citées dans le tableau 3.3.

#### 4.3.8.12 Taux d'élimination et niveaux d'émission des AOX

##### Description

L'effluent total d'une usine de PCOF est habituellement traité de manière finale dans une STEP biologique. L'élimination et les niveaux d'émission des AOX indiquent la progression du procédé de dégradation biologique des composés organohalogénés. Les données fournies montrent des taux d'élimination allant de 15 à 94% et des niveaux d'émission compris entre 0,06 et 1,7 mg/l. La figure 4.87 représente les taux d'élimination des AOX en fonction des niveaux d'émission atteints. Consulter la section 4.3.7.14 pour les concentrations à l'entrée.

Sachant que les données des AOX proviennent des mêmes installations de référence, les taux d'élimination des AOX sont systématiquement inférieurs à l'élimination de la DCO. Cela illustre bien que les halogènes font partie des groupes fonctionnels qui réduisent la biodégradabilité [33, DECHEMA, 1995].

Le paramètre des AOX n'est qu'un outil de dépistage des composés organiques. Les stratégies visant à diminuer les émissions d'AOX se fondent également sur la séparation et le prétraitement des flux d'eaux résiduelles.

A titre d'exemple, aucun prétraitement lié aux AOX n'est effectué dans le cas de \*023A, I\*, et le niveau d'émission est de 5 mg/l.

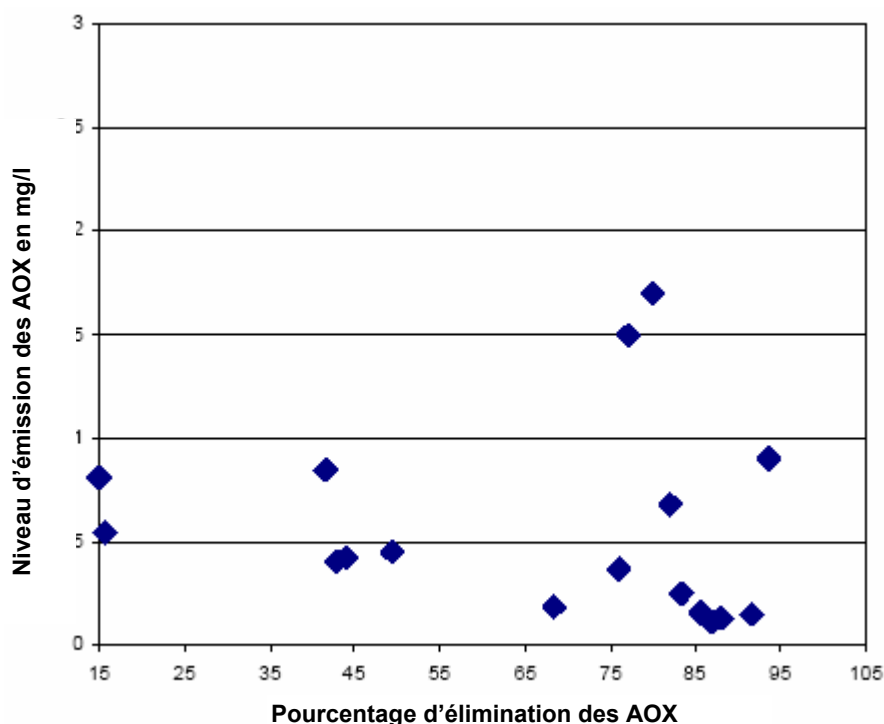


Figure 4.87 : taux d'élimination et niveaux d'émission des AOX

##### Avantages pour l'environnement

- la masse d'eau réceptrice est délestée des AOX
- on dispose d'un paramètre de dépistage pour élaborer des stratégies d'amélioration.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Voir **Avantages pour l'environnement**.

**Littérature et installations de référence**

Voir les installations de référence citées dans le tableau 3.5.



#### 4.3.8.13 Niveaux d'émission correspondant à la DIM

##### Description

L'effluent total d'une usine de PCOF est habituellement traité de manière finale dans une STEP biologique. L'évaluation de l'effluent (EGE) indique la toxicité restante vis-à-vis des algues, des bactéries luminescentes, des daphnies et des poissons, ainsi que la génotoxicité. La figure 4.88 représente les niveaux d'émission fournis correspondant à la DIM (voir également tableau 3.5).

L'augmentation des niveaux de toxicité restante (exprimée sous la forme de la DIM ou de la  $CE_{50}$ ) après le traitement biologique indique un potentiel d'amélioration. Les options sont notamment :

- l'approfondissement de la séparation ou du prétraitement des flux d'eaux résiduelles ayant une charge organique toxique
- l'amélioration du tampon ou de l'égalisation du flux entrant dans la STEP biologique.

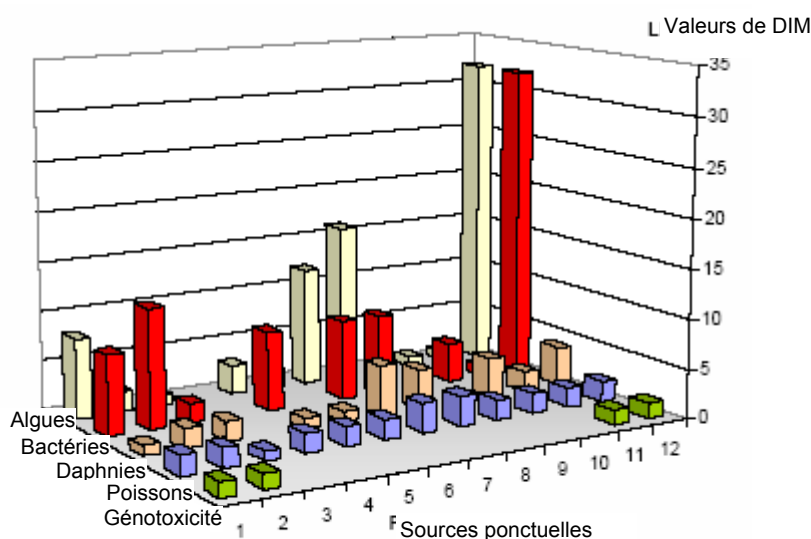


Figure 4.88 : valeurs de toxicité issues de l'évaluation de l'effluent total

##### Avantages pour l'environnement

- protection de la masse d'eau réceptrice
- indication d'un potentiel d'amélioration.

##### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

##### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

Coût de la surveillance supplémentaire et des mesures qui en découlent.

##### Moteur de la mise en œuvre

Voir **Avantages pour l'environnement**.

**Littérature et installations de référence**

Voir les installations de référence citées dans le tableau 3.5.

#### 4.3.8.14 Niveaux d'émission de l'azote

##### Description

L'effluent total d'une usine de PCOF est habituellement traité de manière finale dans une STEP biologique. La dégradation des composés azotés inorganiques (sous forme de N inorganique, en tant que somme de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) passe habituellement par des étapes de nitrification et de dénitrification. La figure 4.89 représente les données d'émission fournies, y compris (s'ils sont disponibles) les niveaux d'émission du N total. Les niveaux de N inorganique vont de 1 à 34 mg/l. Les niveaux d'émission du N total sont généralement plus élevés parce que l'azote à liaison organique y est inclus. Les STEP biologiques rejetant les niveaux de N organique les plus élevés (50 et 34 mg/l) ont été modernisées en 2004 afin d'ajuster la capacité de traitement ou d'améliorer la performance. Dans un cas, les valeurs élevées sont provoquées par des charges élevées de  $\text{NH}_4^+$  provenant d'une grande unité de fermentation, l'autre cas est décrit dans la section 4.3.8.8. Les valeurs les plus basses sont atteintes lorsque la capacité de la STEP permet de longs temps de séjour, notamment dans le cas de \*096A, I\* avec une émission d'azote inorganique de 1 mg/l et un temps de séjour de sept jours.

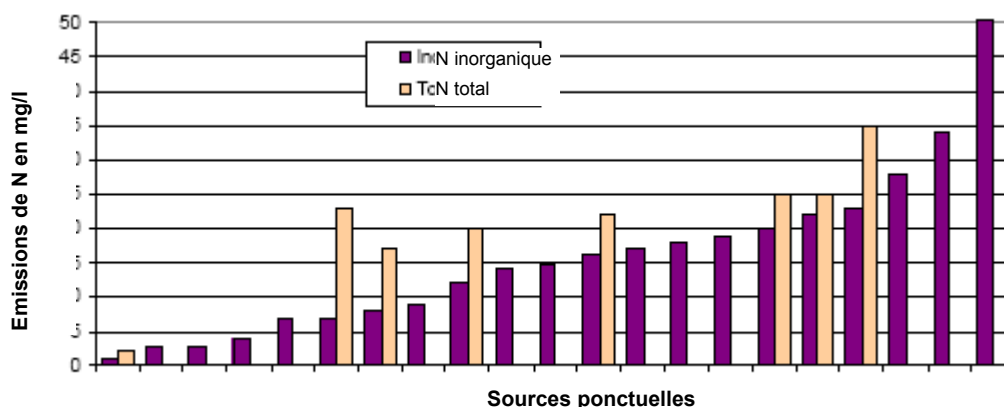


Figure 4.89 : niveaux d'émission d'azote après la STEP biologique

##### Avantages pour l'environnement

La masse d'eau réceptrice est protégée.

##### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

##### Données d'exploitation

Aucune information fournie.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

Aucune information fournie.

##### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des rejets de composés azotés inorganiques dans les eaux réceptrices.

##### Littérature et installations de référence

Voir les installations de référence citées dans le tableau 3.4.

#### 4.3.8.15 Elimination de l'azote inorganique dans les eaux résiduares

##### Description

La nitrification/dénitrification au sein d'une STEP biologique permet d'obtenir des valeurs moyennes d'émission annuelle d'azote inorganique comprises entre 10 et 20 mg/l.

##### Avantages pour l'environnement

Réduction efficace des rejets de composés azotés inorganiques dans les eaux réceptrices.

##### Effets croisés

Consommation d'énergie pour faire fonctionner l'étape de traitement supplémentaire.

##### Données d'exploitation

Les temps de séjour doivent être suffisants pour assurer une dégradation optimale.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

*Aucune information fournie.*

##### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des rejets de composés azotés inorganiques dans les eaux réceptrices.

##### Littérature et installations de référence

[50, UBA, 2001], [31, Commission Européenne, 2003]

**4.3.8.16 Elimination du phosphore dans les eaux résiduelles****Description**

L'élimination biologique et, si nécessaire, le traitement chimique ou mécanique au sein d'une STEP biologique, permettent d'obtenir des valeurs moyennes d'émission annuelle de P total comprises entre 1 et 1,5 mg/l.

**Avantages pour l'environnement**

Réduction efficace des rejets de composés phosphorés dans les eaux réceptrices.

**Effets croisés**

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

**Données d'exploitation**

*Aucune information fournie.*

**Applicabilité**

Applicable de manière générale.

**Aspect économique**

*Aucune information fournie.*

**Moteur de la mise en œuvre**

Réduction des rejets de composés phosphorés dans les eaux réceptrices.

**Littérature et installations de référence**

*Aucune information fournie.*

#### 4.3.8.17 Niveaux d'émission du phosphore

##### Description

L'effluent total d'une usine de PCOF est habituellement traité de manière finale dans une STEP biologique. Les composés phosphorés sont partiellement consommés en tant que substance nutritive à l'étape biologique et la part restante est extraite par traitement chimique ou mécanique avant le rejet. La figure 4.90 représente les niveaux d'entrée/sortie fournis pour les STEP biologiques des sites de PCOF.

Les niveaux d'entrée vont de 3,5 à 48 mg/l et les niveaux d'émission (lorsqu'un traitement chimique ou mécanique est appliqué) sont compris entre 0,2 et 1,5 mg/l. Dans le cas de \*086A, I\*, aucune étape chimique/mécanique n'est appliquée pour extraire spécifiquement le phosphore ; le niveau d'émission s'élève à 10,8 mg/l.

Voici les exemples d'émissions plus élevées :

- \*011X\* : l'optimisation de l'étape biologique a fait baisser les niveaux d'émission de P (2000 : 1,5 mg/l ; 2003 : 0,5 mg/l)
- \*047B\* : malgré les efforts d'optimisation de l'étape biologique, les niveaux d'émission de P restent à 1,3 mg/l. Ce site produit des composés organiques phosphorés.

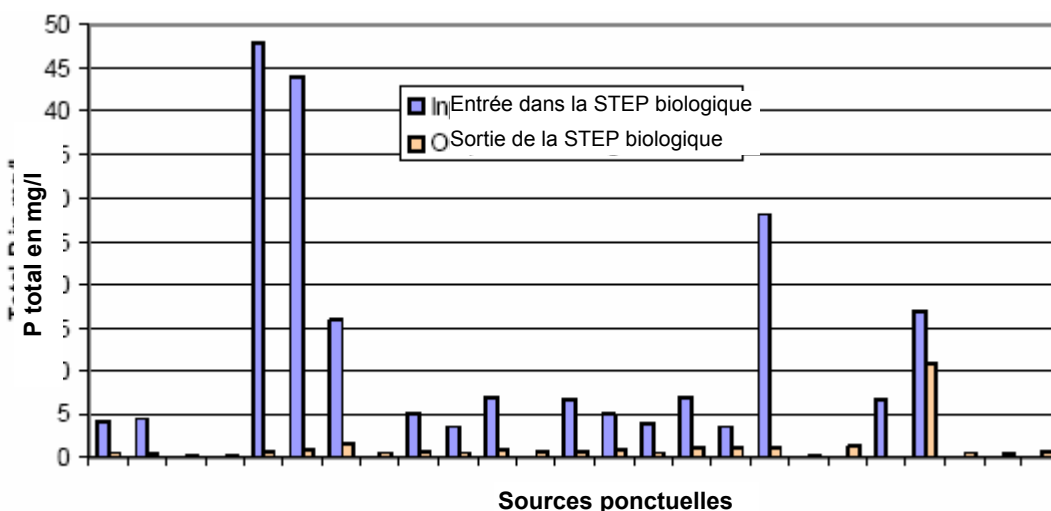


Figure 4.90 : niveaux totaux d'entrée et de sortie du phosphore pour les STEP biologiques des sites de PCOF

##### Avantages pour l'environnement

La masse d'eau réceptrice est protégée.

##### Effets croisés

Aucune interaction n'est jugée probable.

##### Données d'exploitation, applicabilité

Aucune information fournie.

##### Aspect économique

Applicable de manière générale.

##### Moteur de la mise en œuvre

Réduction des rejets de composés phosphorés dans les eaux réceptrices.

##### Littérature et installations de référence

Voir les installations de référence citées dans le tableau 3.4.

#### 4.3.8.18 Suivi biologique des effluents issus de la production des principes actifs

##### Description

Le site de \*040A, B, I\* produit des PAP et des biocides. Le suivi biologique (toxicité pour les poissons, daphnies, algues et bactéries luminescentes exprimée en DIM) sert à évaluer la toxicité aiguë résiduelle de l'effluent restant après la STEP biologique (voir également section 4.3.8.13). L'expérience de quelques années montrent que :

- généralement, les informations issues des quatre espèces cobayes différentes se complètent
- même sur des sites complexes de production plus grands, il est techniquement possible d'identifier la cause de la toxicité aiguë résiduelle et d'en réduire les effets
- la fréquence d'échantillonnage devrait correspondre à la fréquence des changements du spectre de production (dans l'exemple donné, 20 échantillons ont été testés par an).

La figure 4.91 représente les résultats du suivi biologique entre 1985 et 1996 sur le site de \*040A, B, I\*. Progressivement, l'installation a réalisé la séparation et l'élimination des flux d'eaux résiduelles (incinération) et l'amélioration de certaines étapes de production. Finalement, les valeurs moyennes de DIM suivantes ont été obtenues :

- $DIM_P$  : 1
- $DIM_D$  : 2
- $DIM_B$  : 3
- $DIM_A$  : 1.

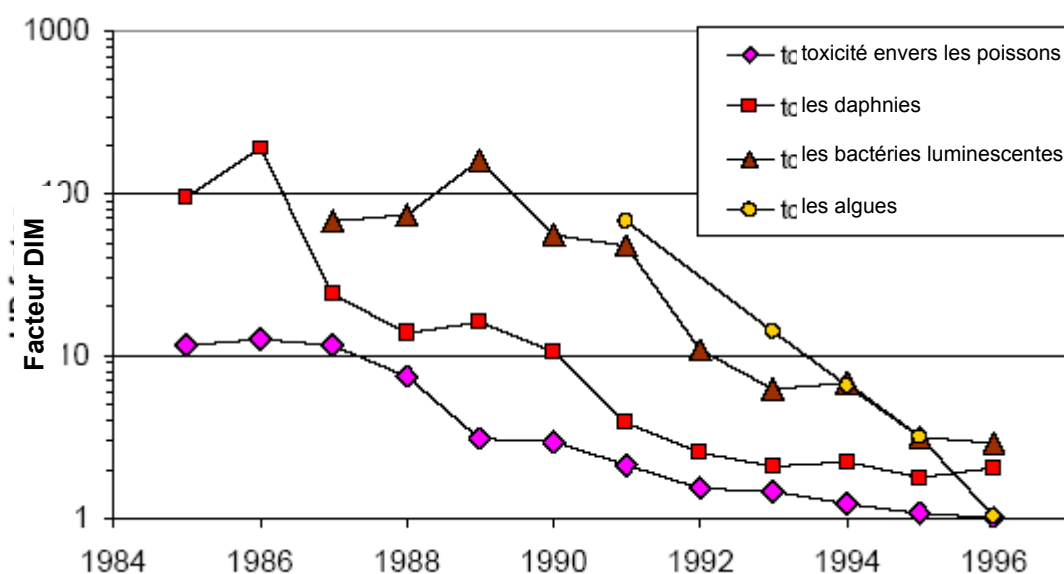


Figure 4.91 : toxicité aiguë résiduelle et moyenne dans l'effluent de \*040A, B, I\*  
Chaque valeur annuelle se base sur 20 mesures.

##### Avantages pour l'environnement

Les données du suivi biologique sont un outil précieux pour évaluer la toxicité aiguë résiduelle et les effluents complexes.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

La fréquence du suivi doit correspondre aux changements de spectre de production.

##### Applicabilité



Applicable en particulier lorsque d'autres paramètres indiquent des variations de performance de la STEP biologique ou lorsque la toxicité est déjà identifiée comme étant un gros problème en raison du spectre de production (par exemple, principes bioactifs).

Généralement applicable afin de déterminer les situations dans lesquelles un site de production présente un problème de toxicité inhérente difficilement identifiable à la lueur des autres paramètres.

#### **Aspect économique**

- coûts de l'échantillonnage et des mesures
- grande valeur des informations obtenues.

#### **Moteur de la mise en œuvre**

Toxicité aiguë résiduelle dans les effluents due à la production de principes actifs.

#### **Littérature et installations de référence**

[88, Falcke, 1997], \*040A, B, I\*

#### 4.3.8.19 L'EGE, un outil de gestion du traitement des flux d'eaux résiduaires

##### Description

L'efficacité du traitement des flux d'eaux résiduaires peut être évaluée à l'aide de l'EGE (évaluation globale des effluents) (voir également section 2.4.2.4). Les aspects écotoxicologiques - recouvrant la toxicité, la persistance et la bioaccumulation - sont étudiés à l'aide d'essais biologiques réalisés sur les flux d'eaux résiduaires ou sur l'effluent total ; ils déterminent l'effet des eaux résiduaires sur l'environnement. Lorsque l'impact sur l'environnement est jugé important, il faut améliorer le traitement des flux d'eaux résiduaires. Les modifications de traitement de ces flux sont évaluées en fonction de leur performance environnementale.

##### Avantages pour l'environnement

Moins d'effets négatifs sur l'environnement aquatique.

##### Effets croisés

Dépend de la technique de prétraitement.

##### Données d'exploitation

Les effluents des installations de prétraitement peuvent être échantillonnés et évalués. Les informations recueillies peuvent servir d'outil de gestion pour réduire l'impact sur l'environnement.

##### Applicabilité

Applicable en particulier lorsque d'autres paramètres indiquent des variations de performance de la STEP biologique ou lorsque la toxicité est déjà identifiée comme étant un gros problème en raison du spectre de production (par exemple, principes bioactifs).

Généralement applicable afin de déterminer les situations dans lesquelles un site de production présente un problème de toxicité inhérente difficilement identifiable à la lueur des autres paramètres.

La boîte à outils EGE propose plusieurs essais solides, la plupart concernant la toxicité aiguë et la bioaccumulation. Il convient cependant de se pencher davantage sur la persistance et la toxicité chronique, mais on espère que ces points seront finalisés au cours des deux prochaines années.

##### Aspect économique

L'effort nécessaire à la réalisation des essais de l'EGE est comparable à une analyse globale de chaque substance dans un effluent complexe.

##### Moteur de la mise en œuvre

La masse d'eau réceptrice est protégée.

##### Littérature et installations de référence

[99, commentaires D2, 2005], [73, Gartiser, 2003]

#### 4.3.8.20 Surveillance en continu de la toxicité et du COT

##### Description

A cause de la production polyvalente, le flux entrant change et l'étape biologique doit faire face aux modifications de charges et de propriétés, par exemple à la toxicité. Un flux toxique entrant dans une STEP biologique peut inhiber le procédé de dégradation et mettre en péril la stabilité du fonctionnement.

La surveillance en continu de la toxicité mesure l'inhibition de respiration des micro-organismes (par exemple les bactéries nitrifiantes) lorsque ceux-ci sont exposés à l'effluent de la STEP biologique, par comparaison avec un échantillon de référence (voir figure 4.92). L'augmentation de l'inhibition (20 à 30% et plus) entraîne des mesures de correction, telles que :

- dosage supplémentaire de charbon actif
- recyclage de l'effluent vers les réservoirs de solution tampon.

En association avec les données provenant des mesures de COT en continu, il est également possible de relier l'effet d'inhibition au procédé de production responsable.

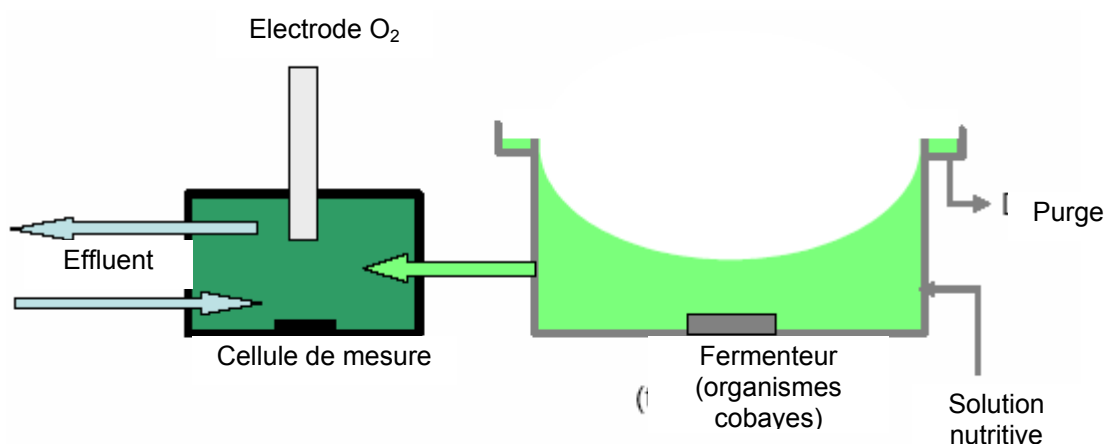


Figure 4.92 : principe de la surveillance de toxicité en continu

##### Avantages pour l'environnement

Outil de protection et de surveillance d'une STEP biologique en continu si un problème de toxicité aiguë résiduelle se pose.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

- temps de réponse < 3 minutes
- mesure représentative si les bactéries nitrifiantes de la STEP biologique intégrée au site sont utilisées comme organismes cobayes
- le rapport entre l'eau usée et les organismes cobayes est ajustable.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

Installation semblable :

- \*009A, B, D\*: mesure en continu de la toxicité (entrée dans la solution tampon) et du COD
- \*010A, B, D, I, X\*: mesure en continu de la toxicité (entrée dans la solution tampon) et du COT

##### Aspect économique

- investissement : 40 000 à 50 000 EUR
- exploitation : 4 000 à 5 000 EUR par an.

**Moteur de la mise en œuvre**

Protection de la STEP biologique si un problème de toxicité aiguë résiduelle se pose.

**Littérature et installations de référence**

[91, Serr, 2004], \*016A, I\*

#### 4.3.8.21 Surveillance de l'effluent total avant et après le traitement biologique

##### Description

Les données provenant d'une surveillance structurée peuvent constituer une base d'informations importante pour la prise de décision sur les sites chimiques, particulièrement lors de l'introduction de nouveaux procédés ou de l'émergence de problèmes. Il devient possible d'identifier des tendances à long terme, ainsi que les effets d'événements isolés comme une campagne de production spéciale (par exemple, des essais), l'introduction de nouveaux intermédiaires ou le remplacement de l'équipement.

En outre, les données de surveillance propres à l'entreprise peuvent démontrer le respect des VLE et créer un climat de confiance.

Le tableau 4.86 présente le programme de surveillance de l'eau résiduaire établi dans les installations de référence.

##### Avantages pour l'environnement

Base de données importante pour la prise de décision.

##### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

##### Données d'exploitation

- les mesures n'ont pas lieu si l'on s'attend à ce qu'un paramètre n'apparaisse pas dans l'eau résiduaire, en étant soit totalement absent soit au-dessous des limites de détection
- les fréquences de mesure sont plus basses si un paramètre peut être calculé de manière fiable à partir du de la matière première entrante.

##### Applicabilité

Applicable de manière générale.

##### Aspect économique

- coûts de l'échantillonnage et des mesures
- grande valeur des informations obtenues.

##### Moteur de la mise en œuvre

Etablissement d'une base de données pour la prise de décision et la démonstration de la conformité.

##### Littérature et installations de référence

\*001A, I\*, \*014V, I\*, \*015D, I, O, B\*

Surveillance de	Paramètre	Fréquence
Entrée et sortie des unités de traitement (performance)	Paramètres pertinents	Quotidiennement/dans tout le lot
<b>STEP biologique</b>		
Entrée	Volume pH	En continu En continu
Entrée et sortie du bioréacteur (par exemple étape anaérobie, biologie sous pression)	DCO ou COT	Quotidiennement
Entrée dans l'étape biologique	DCO ou COT NH <sub>4</sub> -N P total	Quotidiennement Quotidiennement Quotidiennement
Bassin d'aération	Teneur en oxygène pH Température Indice de boue NO <sub>3</sub> -N après dénitrification	En continu En continu En continu Quotidiennement Quotidiennement
Etape de clarification	Visibilité	Quotidiennement
<b>Point d'échantillonnage avant rejet dans les égouts ou dans l'eau réceptrice</b>		
	pH Température Matières en suspension DBO <sub>5</sub> DCO ou COT NH <sub>4</sub> -N NO <sub>3</sub> -N NO <sub>2</sub> -N Cr <sup>VI</sup> Cl <sub>2</sub> CN <sup>-</sup> P total F <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> S <sup>2-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Al <sup>3+</sup> As Métaux lourds AOX Substances répertoriées	En continu En continu Quotidiennement Une fois par semaine Quotidiennement Deux fois par semaine Deux fois par semaine Deux fois par semaine Deux fois par semaine Deux fois par semaine Une fois par mois Une fois par mois Une fois par mois Une fois par mois Une fois par mois Une fois par mois Deux fois par mois Deux fois par mois Deux fois par mois
<b>Inspection du point de rejet dans l'eau réceptrice</b>		
Caractéristiques distinctives comme l'odeur, la couleur, l'accumulation de boue		Une fois par mois
<ul style="list-style-type: none"> <li>les mesures n'ont pas lieu si l'on s'attend à ce qu'un paramètre n'apparaisse pas du tout dans l'eau résiduaire</li> <li>des fréquences de mesure plus basses sont appliquées si un paramètre peut être calculé de manière fiable à partir de l'entrée de matière</li> </ul>		

Tableau 4.86 : programme de surveillance appliqué dans les installations de référence

## 4.4 Outils de gestion de l'environnement

### Description

On obtient habituellement les meilleures performances environnementales en installant la meilleure technologie et en l'utilisant de la manière la plus efficace et la plus rentable. Par « techniques », la directive IPPC entend « aussi bien les techniques employées que la manière dont l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et mise à l'arrêt ».

Les exploitants des installations IPPC disposent d'un outil, le Système de Management Environnemental (SME), qui leur permet d'aborder, systématiquement et d'une manière pouvant être démontrée, ces questions de conception, construction, entretien, exploitation et mise à l'arrêt. Les SME englobent la structure organisationnelle, les responsabilités, les pratiques, les procédures, les procédés et les ressources concourant à l'élaboration, à la mise en œuvre, à l'examen périodique et au suivi de la politique appliquée en matière de protection de l'environnement. Les SME atteignent leur efficacité et leur rentabilité maximales lorsqu'ils sont intégrés à la gestion d'ensemble et à l'exploitation d'une installation.

Au sein de l'Union Européenne, de nombreuses organisations ont décidé d'elles-mêmes la mise en œuvre de systèmes de management environnemental basés sur la norme EN ISO 14001:1996 ou sur le Système de Management Environnemental et d'Audit (SMEA) de l'UE. Le SMEA intègre les exigences du système de management de la norme EN ISO 14001, tout en insistant davantage sur le respect du droit, la performance en environnementale et l'implication des employés ; il exige de plus une vérification externe du système de management et la validation d'une déclaration environnementale publique (dans la norme EN ISO 14001, l'auto-déclaration peut remplacer la vérification externe). Beaucoup d'autres organisations ont décidé de mettre en place des SME non normalisés.

Alors que les systèmes normalisés (EN ISO 14001:1996 et SMEA) ou non (personnalisés) prennent en principe *l'organisation* pour entité, le présent document adopte une approche plus restrictive. Il n'inclut pas toutes les activités de l'organisation, notamment en ce qui concerne leurs produits et services, étant donné que l'entité réglementée par la directive IPPC est *l'installation* (définie à l'article 2).

Le système de management environnemental d'une installation IPPC se décompose plus ou moins de la manière suivante :

- (a) définition d'une politique en matière d'environnement
- (b) planification et établissement d'objectifs et de valeurs cibles
- (c) mise en œuvre et fonctionnement des procédures
- (d) vérification et mesure rectificative
- (e) examen périodique de la gestion
- (f) préparation d'une déclaration environnementale régulière
- (g) validation par un organisme de certification ou par un vérificateur externe de SME
- (h) prise en compte, dès la conception, de la future mise à l'arrêt de l'installation
- (i) élaboration de technologies plus propres
- (j) analyse comparative.

Ces caractéristiques sont expliquées plus en détail ci-dessous. Pour plus de renseignements sur les points (a) à (g), tous partie intégrante du SMEA, le lecteur est invité à consulter la littérature de référence indiquée ci-après.

#### (a) Définition d'une politique en matière d'environnement

Il revient aux cadres supérieurs de définir la politique environnementale de leur installation et de s'assurer qu'elle :

- est adaptée à la nature, l'échelle et les impacts écologiques des activités
- comprend des engagements de prévention et de régulation de la pollution
- comprend l'engagement de respecter l'ensemble des lois et règlements applicables en matière d'environnement, ainsi que d'autres exigences auxquelles l'organisation souscrit
- constitue un cadre approprié à l'établissement et à l'examen périodique des objectifs et valeurs cibles concernant l'environnement
- est documentée et communiquée à tous les employés
- est mise à la disposition du public et de toutes les parties concernées.

## (b) Planification, c'est-à-dire :

- procédures qui identifient les aspects environnementaux de l'installation, afin de déterminer les activités ayant ou pouvant avoir des effets importants sur l'environnement, et procédures qui tiennent ces informations à jour
- procédures permettant d'identifier et de prendre connaissance des exigences légales et autres auxquelles l'organisation souscrit et qui s'appliquent aux aspects environnementaux de ses activités
- établissement et examen périodique des objectifs et valeurs cibles documentés en matière d'environnement, prenant en considération les exigences légales et autres et le point de vue des parties concernées
- établissement et mise à jour régulière d'un programme de management environnemental, incluant la désignation des personnes responsables du respect des objectifs et valeurs cibles à chaque fonction et niveau important ; établissement des moyens et des délais à respecter.

## (c) Mise en œuvre et fonctionnement des procédures

Il est important de pouvoir s'assurer que les procédures sont connues, comprises et respectées. Un management environnemental efficace comprend donc les éléments suivants :

## (i) Structure et responsabilité

- définition, documentation et communication des rôles, responsabilités et fonctions de décision, ce qui inclut la désignation d'un représentant spécifique du management
- fourniture des ressources essentielles à la mise en œuvre et au contrôle du système de management environnemental, notamment les ressources humaines, les compétences spécialisées, la technologie et les ressources financières.

## (ii) Formation, sensibilisation et compétence

- identification des besoins de formation, afin de s'assurer que le personnel dont le travail peut influencer de façon significative les impacts environnementaux de l'activité a reçu une formation adéquate.

## (iii) Communication

- établissement et mise à jour 1) des procédures de communication interne entre les divers niveaux et fonctions de l'installation, 2) des procédures qui nourrissent le dialogue avec les parties externes concernées et 3) des procédures de réception, documentation et, lorsque cela est raisonnable, réponse aux communiqués importants émanant des parties concernées externes.

## (iv) Implication des employés

- implication des employés dans le procédé visant à atteindre un niveau élevé de performance environnementale, grâce à la mise en place de formes appropriées de participation, telles que le système du cahier de suggestions, les groupes de travail centrés sur un projet ou les comités écologiques.

## (v) Documentation

- rédaction et mise à jour d'informations, sous forme papier ou électronique, décrivant les éléments centraux du système de management et leur interaction et fournissant des directives pour la documentation relative.

## (vi) Contrôle efficace des procédés

- contrôle adéquat des procédés dans tous les modes de fonctionnement, c'est-à-dire préparation, démarrage, fonctionnement de routine, arrêt total et conditions anormales
- identification des indicateurs de performance essentiels et des méthodes servant à mesurer et contrôler ces paramètres (par exemple, débit, pression, température, composition et quantité)
- documentation et analyse des conditions anormales de fonctionnement afin d'en identifier l'origine puis y répondre pour en empêcher la répétition (cela peut être facilité par une culture de la tolérance, où l'identification des causes est plus importante que la mise en cause des responsables)

## (vii) Programme d'entretien

- établissement d'un programme d'entretien structuré basé sur les descriptions techniques de l'équipement, les normes, etc., ainsi que sur les dysfonctionnements de l'équipement et leurs conséquences



- soutien du programme d'entretien par des systèmes appropriés de journal et d'épreuves de diagnostic
- attribution claire de la responsabilité de planification et de réalisation de l'entretien.

(viii) Capacité d'intervention et réponse en cas d'urgence

- création et mise à jour de procédures qui identifient les possibilités d'accidents et de situations d'urgence, y répondent, empêchent et réduisent les impacts environnementaux qui peuvent en découler.

(d) Vérification et mesure rectificative, c'est-à-dire :

(i) Surveillance et mesure

- élaboration et mise à jour de procédures documentées pour surveiller et mesurer régulièrement les caractéristiques essentielles des opérations et activités susceptibles d'avoir un impact écologique important, incluant l'enregistrement d'informations qui permettent le suivi de la performance, des contrôles opérationnels importants et du respect des objectifs et valeurs cibles concernant l'environnement (*voir également le document de référence sur la surveillance des émissions*)
- établissement et mise à jour d'une procédure documentée destinée à évaluer périodiquement le respect de la réglementation pertinente en matière d'environnement.

(ii) Mesures de prévention et de rectification

- établissement et mise à jour de procédures qui désignent les personnes responsables et investies de l'autorité pour 1) gérer et rechercher les entorses aux conditions d'autorisation, aux autres exigences légales, aux objectifs et valeurs cibles, 2) prendre des mesures pour limiter la pollution créée, 3) lancer et mener à bien les mesures de prévention et de rectification adaptées à l'amplitude du problème et à l'effet environnemental rencontré.

(iii) Journaux

- établissement et mise à jour de procédures qui identifient, tiennent à jour et déclassent des journaux lisibles, identifiables et traçables enregistrant ce qui a trait à l'environnement, notamment les formations et les résultats des audits et examens périodiques.

(iv) Audit

- élaboration et mise à jour d'un ou de plusieurs programmes et de procédures qui visent à auditer périodiquement le SME et qui incluent des discussions avec le personnel, l'inspection de l'équipement et des conditions d'exploitation ainsi que l'examen des journaux et de la documentation. Ces programmes et procédures s'achèvent par un rapport écrit, rédigé de manière impartiale et objective par des employés (audit interne) ou des parties externes (audit externe) et indiquent la portée des audits, leur fréquence et leur méthodologie, ainsi que les responsabilités et les exigences de réalisation et de compte rendu, afin de déterminer si le SME se conforme aux dispositions prévues et s'il a été correctement mis en œuvre et tenu à jour.
- réalisation de l'audit ou du cycle d'audit, selon les cas, à des intervalles inférieurs à trois ans, en fonction de la nature, de l'échelle et de la complexité des activités, de l'importance des impacts écologiques associés, de l'importance et de l'urgence des problèmes détectés par les audits précédents et de l'historique des problèmes liés à l'environnement – les activités les plus complexes ayant un grand impact sur l'environnement sont auditées plus fréquemment
- mise à disposition de mécanismes appropriés pour garantir que les résultats de l'audit sont suivis d'effets.

(v) Évaluation périodique du respect de la législation

- examen du respect de la législation applicable relative à l'environnement et des conditions de la ou des autorisations détenues par l'installation
- documentation relative à cette évaluation.

(e) Examen périodique de la gestion, c'est-à-dire :

- examen du SME par les cadres supérieurs, à des intervalles déterminés par ces derniers, afin de garantir sa stabilité, son caractère adéquat et son efficacité
- vérification que les informations nécessaires sont recueillies pour permettre aux dirigeants de mener cette évaluation
- documentation relative à cet examen périodique.

## (f) Préparation d'une déclaration environnementale régulière

- préparation d'une déclaration environnementale qui s'intéresse tout particulièrement aux résultats atteints par l'installation au regard de ses objectifs et valeurs cibles en matière d'environnement. Cette déclaration est rédigée régulièrement, une fois par an ou moins souvent, selon le volume des émissions, de la production des effluents, etc. Elle répond aux besoins d'information des parties concernées les plus importantes et elle est mise à la disposition du grand public (par exemple sous forme d'une publication électronique, dans les librairies, etc.).

L'exploitant qui rédige une déclaration peut avoir recours à des indicateurs de performance environnementale déjà existants et pertinents, en s'assurant toutefois que les indicateurs choisis :

- i. donnent une estimation exacte de la performance de l'installation
- ii. sont compréhensibles et sans ambiguïté
- iii. permettent une comparaison d'une année à l'autre afin d'évaluer la progression de la performance environnementale de l'installation
- iv. permettent la comparaison avec des installations de référence du secteur, de l'état ou de la région
- v. permettent la comparaison avec les exigences réglementaires correspondantes.

## (g) Validation par un organisme de certification ou par un vérificateur externe de SME

- l'examen du système de management, de la procédure d'audit et de la déclaration environnementale et leur validation par un organisme de certification accrédité ou un vérificateur externe de SME peut, s'il est réalisé correctement, renforcer la crédibilité du système.

## (h) Prise en compte, dès la conception, de la future mise à l'arrêt de l'installation

- la mise à l'arrêt est plus facile, plus propre et moins coûteuse si l'on a tenu compte, au moment de la conception de l'installation, de l'impact écologique de sa mise à l'arrêt finale
- la mise à l'arrêt présente des risques pour l'environnement, à cause de la contamination de la terre et des eaux souterraines, et produit de grandes quantités d'effluents solides. Les techniques de prévention sont particulières à chaque procédé. En règle générale, il conviendrait de :
  - i. éviter les structures souterraines
  - ii. intégrer des caractéristiques qui facilitent le démantèlement
  - iii. choisir des finis superficiels faciles à décontaminer
  - iv. configurer l'équipement de façon à réduire la rétention involontaire des produits chimiques et faciliter la vidange ou le lavage
  - v. concevoir des unités souples, autonomes qui permettent une fermeture fractionnée
  - vi. utiliser si possible des matériaux biodégradables et recyclables.

## (i) Elaboration de technologies plus propres

- la protection de l'environnement devrait être inhérente à toutes les activités de conception des procédés de l'exploitant, car les techniques intégrées dès le début de la conception sont à la fois plus efficaces et moins chères. L'élaboration de technologies plus propres peut par exemple passer par des activités ou études de R&D. A la place d'activités internes, des dispositions peuvent être prises pour rester au même niveau - le cas échéant - que le travail à façon d'autres exploitants ou des instituts de recherche actifs dans le domaine concerné.

## (j) Analyse comparative, c'est-à-dire :

- comparaison systématique et régulière avec les installations de référence du secteur, de l'état ou de la région, notamment en ce qui concerne l'efficacité énergétique et les activités de conservation d'énergie, le choix des matières premières, les émissions dans l'atmosphère et les rejets dans l'eau (par exemple à l'aide du Registre européen des émissions polluantes, EPER), la consommation d'eau et la production de déchets.

**SME normalisés et non normalisés**

Le SME peut être normalisé ou non (dans ce cas, il est personnalisé). La mise en œuvre et le respect d'un système normalisé reconnu au plan international, comme l'EN ISO 14001:1996 peut renforcer la crédibilité du SME, en particulier s'il est soumis à une vérification externe correctement menée. Le SMEA procure une crédibilité supplémentaire, car un lien se crée avec le public à travers la déclaration

environnementale et le mécanisme de vérification du respect de la législation sur l'environnement. Néanmoins, les systèmes non normalisés peuvent être tout aussi efficaces en principe, à condition d'être correctement conçus et appliqués.

### Avantages pour l'environnement

La mise en œuvre et le respect d'un SME concentre l'attention de l'exploitant sur la performance environnementale de l'installation. La mise à jour et le respect de modes opératoires clairs en situations normales et anormales, ainsi que les chaînes de responsabilité associées, doivent en particulier garantir que les conditions d'autorisation et les autres objectifs et valeurs cibles de l'installation sont constamment respectés.

Les SME assurent généralement l'amélioration continue de la performance environnementale de l'installation. Plus le point de départ est mauvais, plus des améliorations importantes sont possibles à court terme. Si l'installation a déjà une bonne performance environnementale dans l'ensemble, le système de management aide l'exploitant à maintenir ce niveau.

### Effets croisés

Les techniques de management environnemental sont conçues pour répondre à l'impact écologique global, ce qui est cohérent avec l'approche intégrée de la directive IPPC.

### Données d'exploitation

Aucune information spécifique fournie.

### Applicabilité

Les éléments décrits ci-dessus sont habituellement applicables à toutes les installations IPPC. La portée (par exemple, le niveau de détail) et la nature du SME (par exemple, normalisé ou non) dépend généralement de la nature, l'échelle et la complexité de l'installation et de la gamme d'impacts écologiques qu'elle peut avoir.

### Aspect économique

Il est difficile de déterminer avec précision les coûts et avantages économiques d'un bon SME. Un certain nombre d'études sont présentées ci-dessous, mais il ne s'agit que d'exemples et leurs résultats ne sont pas entièrement cohérents. Elles risquent de ne pas être représentatives de tous les secteurs de l'UE et doivent être considérées avec un certain recul.

Une étude suédoise menée en 1999 a interrogé toutes les entreprises certifiées ISO et enregistrées dans le cadre du SMEA en Suède. Avec un taux de réponse de 50%, elle est notamment parvenue à la conclusion que :

- les frais d'introduction et d'exploitation des SME sont élevés mais demeurent raisonnables, sauf dans les très petites entreprises. Ces frais devraient diminuer à l'avenir.
- le renforcement de la coordination et de l'intégration du SME aux autres systèmes de management est considéré comme une solution pour réduire les coûts
- la moitié de tous les objectifs et valeurs cibles en matière d'environnement permettent un recouvrement de l'investissement en un an, grâce à des économies et/ou une augmentation du revenu
- les plus grosses économies ont été faites sur les dépenses énergétiques, le traitement des déchets et les matières premières
- la plupart des entreprises pensent que le SME a renforcé leur position sur le marché. Un tiers des entreprises signale une augmentation de revenu grâce au SME.

Certains Etats membres réduisent les frais de surveillance facturés si l'installation possède une certification.

Un certain nombre d'études<sup>1</sup> montrent qu'il existe un rapport inversement proportionné entre la taille des

<sup>1</sup> Par exemple, Dyllick et Hamschmidt (2000, 73) cité dans Klemisch H. et R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen - Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Papers 01/02, janvier 2002, p 15 ; Clausen J., M. Keil et M. Jungwirth, *The State of EMAS in the*

entreprises et le coût de mise en œuvre d'un SME. Il en va de même pour la période de recouvrement du capital investi. Ces deux éléments impliquent que la mise en œuvre d'un SME dans les PME bénéficie d'un rapport coûts-avantages moins favorable que dans les grandes entreprises.

D'après une étude suisse, le coût moyen d'élaboration et d'exploitation selon la norme ISO 14001 peut varier :

- pour une entreprise de 1 à 49 salariés : 4 400 EUR (64 000 CHF) pour l'élaboration du SME et 11 000 EUR (16 000 CHF) par an pour l'exploiter
- pour un site industriel de plus de 250 salariés : 252 000 EUR (367 000 CHF) pour l'élaboration du SME et 106 000 EUR (155 000 CHF) par an pour l'exploiter.

Ces chiffres moyens ne représentent pas nécessairement le coût réel d'un site industriel précis, car le coût dépend aussi énormément du nombre d'éléments significatifs (polluants, consommation énergétique, etc.) et de la complexité des problèmes à étudier.

Une récente étude allemande (Schaltegger, Stefan et Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis*, février 2002, p. 106) indique les coûts suivants pour un SMEA dans différentes branches. Ces chiffres sont bien inférieurs à ceux de l'étude suisse citée ci-dessus, ce qui confirme la difficulté à déterminer les coûts d'un SME.

#### Coûts d'élaboration (en EUR) :

minimal :	18 750
maximal :	75 000
moyen :	50 000

#### Coûts de validation (en EUR) :

minimal :	5 000
maximal :	12 500
moyen :	6 000

Une étude de l'Institut allemand des entrepreneurs (Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, *Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn.) précise les économies moyennes annuelles réalisées grâce au SMEA et la période moyenne de recouvrement de l'investissement. Par exemple, pour des coûts de mise en œuvre de 80 000 EUR, l'étude a relevé des économies moyennes de 50 000 EUR par an, ce qui correspond à un recouvrement de l'investissement sur un an et demi.

Les coûts externes de vérification du système peuvent être évalués à partir des directives publiées par l'International Accreditation Forum (<http://www.iaf.nu>).

### **Moteur de la mise en œuvre**

Les systèmes de management environnemental présentent un certain nombre d'avantages, par exemple :

- ils donnent une meilleure vision des aspects environnementaux de l'entreprise
- ils facilitent la prise de décision
- ils renforcent la motivation du personnel
- ils offrent des occasions supplémentaires de réduire les coûts d'exploitation et d'améliorer la qualité du produit
- ils améliorent la performance environnementale
- ils améliorent l'image de l'entreprise
- ils diminuent les coûts de responsabilité civile, d'assurance et de non conformité
- ils augmentent l'attractivité vis-à-vis des employés, clients et investisseurs
- ils renforcent la confiance des régulateurs, ce qui peut réduire la surveillance réglementaire
- ils améliorent les relations avec les groupes de protection de l'environnement.

### **Installations de référence**

Les caractéristiques des points (a) à (e) ci-dessus font partie de la norme EN ISO 14001:1996 et du

---

*EU.Eco-Management as a Tool for Sustainable Development - Literature Study*, Institute for Ecological Economy Research (Berlin) et Ecologic - Institute for International and European Environmental Policy (Berlin), 2002, p 15.

système de management environnemental et d'audit (SMEA) de la Communauté d'Européenne, tandis que les caractéristiques (f) et (g) sont spécifiques au SMEA. Ces deux systèmes normalisés sont appliqués dans un certain nombre d'installations IPPC. A titre d'exemple, 357 organisations de l'industrie chimique et de l'industrie des produits chimiques de l'UE (NACE code 24) étaient enregistrées dans le cadre du SMEA en juillet 2002, la plupart exploitant des installations IPPC.

Au Royaume-Uni, l'Environment Agency of England and Wales (agence de protection de l'environnement de l'Angleterre et du Pays de Galles) a mené en 2001 une étude parmi les installations réglementées par l'IPC (régulation intégrée de la pollution), précurseur de l'IPPC. Celle-ci a montré de 32% des entreprises interrogées étaient certifiées ISO 14001 (ce qui correspond à 21% de toutes les installations IPC) et que 7% d'entre elles étaient enregistrées dans le cadre du SMEA. Toutes les cimenteries du R.-U. (une vingtaine) sont certifiées ISO 14001 et plupart sont enregistrées dans le cadre du SMEA. En Irlande, où l'établissement d'un SME (pas nécessairement normalisé) est exigé par les licences IPC, on estime que 100 installations licenciées sur environ 500 ont créé un SME conforme à ISO 14001, les 400 autres ayant choisi un SME non normalisé.

[43, Chimia, 2000] signale l'exemple suivant de mise en œuvre réussie d'un SME sur un site de PCOF.

Divers procédés de production du site de \*039A, I\* produisent de grandes quantités d'eau résiduaire, laquelle est traitée dans la STEP de l'entreprise. Bien que toutes les exigences réglementaires soient actuellement respectées, l'installation a établi de son propre chef un objectif ambitieux afin d'augmenter l'efficacité environnementale dans le cadre de son « programme de gestion responsable ». Au bout de deux ans, les premiers bénéfices nets commencent à apparaître. Sur cette période, la charge de solvant dans les flux d'eaux résiduaires a été réduite de 27%, ce qui a eu des avantages pour l'environnement, mais aussi des avantages économiques mesurables. Il s'agit là du résultat de diverses mesures prises dans les usines de production et soutenues par :

- des équipes dont les membres provenaient de plusieurs services (équipes matricielles), et
- la participation directe des employés aux économies financières obtenues.

### **Littérature de référence**

(Règlement (CE) n° 761/2001 du Parlement européen et du Conseil autorisant la participation volontaire des organisation à un système de management environnemental et d'audit (SMEA), OJ L 114, 24/04/2001, [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>)

## 5 MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES

Afin de comprendre ce chapitre et son contenu, le lecteur est invité à se reporter à la préface de ce document et en particulier à la cinquième section de la préface, « Compréhension et utilisation du présent document ». Les techniques et les niveaux d'émissions et/ou de consommation, ou plages de niveaux, qui y correspondent sont présentés dans ce chapitre ont été évalués selon un processus itératif dont voici les étapes :

- identification des questions essentielles concernant l'environnement dans le secteur des PCOF
- examen des techniques les plus pertinentes pour répondre à ces questions essentielles
- identification des meilleurs niveaux de performance environnementale, à partir des données disponibles dans l'Union européenne et dans le monde
- examen des conditions dans lesquelles ces niveaux de performance ont été atteints, telles que coûts, effets croisés et moteurs principaux de la mise en œuvre des techniques
- sélection des meilleures techniques disponibles (MTD) et des émissions et/ou niveaux de consommation correspondants pour ce secteur au sens large, conformément à l'Article 2, Paragraphe 11, de l'Annexe IV de la Directive.

L'expertise du BEPRIP et du groupe de travail technique (GTT) concerné a joué un rôle essentiel à chacune de ces étapes et a eu une influence déterminante sur la manière dont les informations sont présentées ici.

Cette évaluation sert de base à la présentation des techniques et, dans la mesure du possible, des niveaux d'émission et de consommation associés à l'utilisation des MTD, que l'on juge appropriés pour le secteur dans son ensemble et qui reflètent souvent la performance actuelle de quelques installations du secteur. Lorsque les niveaux d'émission ou de consommation « associés aux meilleures techniques disponibles » sont indiqués, ils représentent la performance environnementale anticipée suite à l'application, dans ce secteur, des techniques décrites, en tenant compte du bilan coûts-avantages inhérent à la définition des MTD. Toutefois, il n'existe pas de limites d'émission ou de consommation et les valeurs données ne doivent pas être entendues en ce sens. Dans certains cas, il peut être techniquement possible d'atteindre de meilleurs niveaux d'émission ou de consommation, mais en raison des coûts ou des effets croisés, ceux-ci ne sont pas considérés comme MTD pour l'ensemble du secteur. Ces niveaux peuvent cependant se justifier dans certaines situations particulières, où ils constituent des moteurs de mise en œuvre.

Il convient d'envisager les niveaux d'émission et de consommation associés à l'utilisation des MTD en fonction des conditions de référence précisées (par exemples périodes de calcul de la moyenne).

Le concept des « niveaux associés aux MTD » décrit ci-dessus se distingue de l'expression « niveau pouvant être atteint » utilisée ailleurs dans ce document. Lorsqu'un niveau est dit « pouvant être atteint » à l'aide d'une technique particulière ou d'une combinaison de techniques, cela signifie que le niveau peut être atteint sur une longue période dans une installation ou un procédé bien entretenu et bien exploité utilisant ces techniques.

Lorsque cela était possible, les coûts ont été indiqués en liaison avec les techniques décrites dans le chapitre précédent. Ils donnent une idée approximative des frais impliqués. Le coût réel de mise en œuvre d'une technique dépend cependant fortement de la situation particulière, notamment de la taxation, des frais et des caractéristiques techniques de l'installation concernée. Il est impossible d'évaluer complètement ces facteurs particuliers dans le présent document. En l'absence de données financières, la viabilité économique des techniques est appréciée à partir d'observations sur les installations existantes.

Il est entendu que l'ensemble des MTD de ce chapitre constituent un point de référence pour juger la performance actuelle d'une installation existante ou évaluer la proposition d'une nouvelle installation. Elles aideront de cette façon à déterminer les conditions « fondées sur les MTD » adaptées à l'installation ou à établir des règles générales contraignantes dans le cadre de l'Article 9, Paragraphe 8. De nouvelles installations peuvent être conçues pour être aussi performantes, voire davantage, que les niveaux généraux des MTD présentés ici. Il est également envisagé que les installations existantes puissent se rapprocher des niveaux généraux des MTD ou les dépasser, en fonction de l'applicabilité technique et économique des techniques au cas par cas.

Les documents de référence des MTD n'établissent pas de normes contraignantes ; ils sont conçus pour fournir des informations guidant l'industrie, les États membres et le public au sujet des niveaux d'émission et de consommation pouvant être atteints lorsque les techniques spécifiées sont utilisées. Les

valeurs limites adaptées à chaque cas doivent être déterminées en tenant compte des objectifs de la Directive IPPC et des conditions locales.

### **Liens avec les autres BREF**

Le BREF sur les « Systèmes de traitement/gestion des eaux résiduaires et des effluents gazeux du secteur chimique » (CWW) décrit les techniques couramment applicables à tout le spectre de l'industrie chimique. Les conclusions de ce BREF sont par conséquent génériques et ne tiennent pas compte des particularités de fabrication des produits de chimie organique fine.

Partant des résultats du BREF sur les CWW, le BREF sur les PCOF évalue plus finement les techniques abordées dans le contexte des PCOF. Il étudie principalement l'effet du mode d'exploitation (production discontinue, campagnes de production, changement fréquent de produit) sur la sélection et l'applicabilité des techniques de traitement, ainsi que les contraintes implicites inhérentes à la gestion d'un site polyvalent. Par ailleurs, des informations et données spécifiques aux PCOF permettent d'évaluer la performance et d'en tirer des conclusions. Dans les installations de PCOF, les résultats du BREF sur les PCOF prennent le pas sur les conclusions générales du BREF sur les CWW. En ce qui concerne les rejets indirects dans l'eau, par exemple le traitement commun dans un parc industriel ou dans une station d'épuration municipale, l'Article 2, Paragraphe 6, de la Directive IPPC exige que soit garanti un niveau équivalent de protection de l'environnement dans son ensemble et que le rejet indirect n'entraîne pas une augmentation de la pollution.

Le BREF sur les CWW [31, Commission européenne, 2003] décrit plus en détail les techniques de récupération ou de réduction.

Les MTD pour le stockage des matières dangereuses ou en vrac sont décrites dans le BREF sur les « Emissions dues au stockage des matières dangereuses ou en vrac » [64, Commission européenne, 2005].

Le BREF sur les "Principes généraux de surveillance" [108, Commission européenne, 2003] présente les bonnes pratiques de surveillance.

La comparaison des conclusions du BREF sur les PCOF avec d'autres BREF sectoriels (que l'on appelle BREF « verticaux »), comme le BREF sur le « Traitement de surface utilisant des solvants », est volontairement évitée, à cause des différences en termes de pollution et de bilan économique.

### **Débit massique et concentrations**

Dans ce chapitre, lorsque les niveaux généraux d'émission associée aux MTD sont exprimés à la fois sous forme de concentration et de débit massique, celui qui représente la quantité la plus importante ponctuellement est considéré comme le niveau de référence pour les MTD. Tous les niveaux d'émission associés aux MTD concernent des émissions de source ponctuelle. Sauf indication contraire, les émissions dans l'air sont exprimées en Nm<sup>3</sup>.



## 5.1 Prévention et minimisation de l'impact sur l'environnement

### 5.1.1 Prévention de l'impact sur l'environnement

#### 5.1.1.1 Intégration des aspects d'environnement, de santé et de sécurité dans l'élaboration des procédés

La probabilité de réussite de la prévention et de la minimisation de l'impact écologique d'un procédé augmente si les questions d'environnement, de santé et de sécurité sont intégrées dès le début dans la chaîne de développement. Cela est d'autant plus vrai lorsque les procédés de production nécessitent des procédures de validation dans le cadre d'autres réglementations, telles que les BPFA ou l'autorisation de l'Agence européenne d'évaluation des médicaments (EMA), du secrétariat américain aux produits alimentaires et pharmaceutiques (FDA) ou d'autres autorités de contrôle des médicaments dans le cas de la production des PAP. Dans ces cas-là, la modernisation d'un procédé engendre des procédés de revalidation longs et coûteux. L'objectif est de cerner les problèmes environnementaux et de laisser une trace vérifiable pour l'évaluation et la prise en compte de ces problèmes. Toutefois, il faut souvent trouver un compromis ou favoriser un aspect au détriment des autres. La Section 4.1.4 donne des exemples de conditions alternatives de synthèse et de réaction. En réalité, la gestion et le traitement d'une grande variété de flux de déchet inévitables restent cruciaux sur un site polyvalent.

**Est considéré comme MTD le fait de produire une trace vérifiable de l'intégration des aspects d'environnement, de santé et de sécurité dans l'élaboration des procédés (voir Section 4.1.2).**

**La démarche MTD consiste à élaborer de nouveaux procédés de la manière suivante (voir Section 4.1.1) :**

- a) améliorer les procédés lors de la conception, afin d'intégrer le plus possible toutes les matières utilisées dans le produit final (voir Sections 4.1.4.3 et 4.1.4.8)
- b) employer des substances faiblement ou non toxiques pour la santé humaine et l'environnement. Les substances devraient être choisies afin de minimiser les possibilités d'accidents, de rejets, d'explosions ou d'incendies (par exemple, pour le choix du solvant, voir Section 4.1.3)
- c) éviter l'emploi de substances auxiliaires (par exemple, les solvants ou les agents de séparation, voir Section 4.1.4.2)
- d) réduire au minimum les besoins énergétiques, en raison de leurs impacts sur l'économie et l'environnement. Il faudrait préférer les réactions à température et pression ambiantes.
- e) utiliser des intermédiaires renouvelables de préférence aux autres, chaque fois que cela est possible du point de vue technique et économique
- f) éviter la dérivation inutile (par exemple, les groupes bloqueurs ou protecteurs)
- g) appliquer des réactifs catalytiques, qui sont généralement supérieurs aux réactifs stœchiométriques (voir par exemple, Sections 4.1.4.4 et 4.1.4.5)



### 5.1.1.2 Sécurité des procédés et prévention des réactions d'emballement

L'évaluation de la sécurité est présentée dans ce document parce qu'elle peut empêcher des accidents ayant un impact potentiellement important sur l'environnement. Néanmoins, ce sujet n'a pas pu être traité ici de manière exhaustive. La sécurité des procédés est un domaine bien plus vaste que ce dont il est ici fait état. La Section 4.1.6.3 donne une liste de références fournissant des informations complémentaires.

#### 5.1.1.2.1 Evaluation de la sécurité

**Relève des MTD le fait de réaliser une évaluation structurée de la sécurité en conditions normales de fonctionnement et de prendre en considération les effets dus à des dysfonctionnements du procédé chimique et de l'exploitation de l'installation (voir Section 4.1.6).**

**Afin de s'assurer qu'un procédé peut être contrôlé de manière adéquate, les MDT consistent à appliquer une ou plusieurs de techniques suivantes en association (sans ordre de priorité, voir Section 4.1.6.1) :**

- a) mesures organisationnelles
- b) concepts impliquant les techniques automatiques
- c) mécanismes d'arrêt de réaction (neutralisation, étouffement, etc.)
- d) refroidissement d'urgence
- e) structure résistant à la pression
- f) décompression.

#### 5.1.1.2.2 Manutention et stockage des substances dangereuses

La manutention et le stockage des substances dangereuses exigent des précautions pour limiter les risques. La manutention de substances toxiques nécessite de la part des opérateurs une connaissance suffisante et adéquate permettant de travailler sans danger en conditions normales et de réagir correctement en cas de dysfonctionnement.

**Il est considéré comme MTD de définir et d'appliquer des procédures et des mesures techniques pour limiter les risques associés à la manutention et au stockage des substances dangereuses (par exemple, voir Section 4.2.30).**

**Les MTD consistent à dispenser une formation suffisante et adéquate aux opérateurs qui manipulent des substances dangereuses (à titre exemple, voir Section 4.2.29).**

## 5.1.2 Minimisation de l'impact sur l'environnement

### 5.1.2.1 Conception de l'installation

Il n'est pas facile de modifier la configuration d'une installation existante, c'est pourquoi une modernisation progressive est dans ce cas souhaitable. Par exemple, l'utilisation de l'écoulement gravitaire après modernisation dépend du bâtiment de production disponible (cinq étages exigés) et reste souvent impossible.

**La démarche retenue comme MTD consiste à concevoir les nouvelles installations de sorte que les émissions sont minimisées, grâce notamment aux techniques suivantes (voir Sections 4.2.1, 4.2.3, 4.2.14, 4.2.15, 4.2.21) :**

- a) utilisation d'un équipement fermé et étanche
- b) fermeture du bâtiment de production et ventilation mécanique de ce dernier
- c) utilisation d'une couverture au gaz inerte pour les équipements de procédé lors de la manutention des COV
- d) raccordement des réacteurs à un ou plusieurs condenseurs pour la récupération des solvants
- e) raccordement des condenseurs au système de récupération/réduction
- f) utilisation de l'écoulement gravitaire à la place de pompes (les pompes peuvent être une source importante d'émissions fugitives)
- g) séparation et traitement sélectif des flux d'eaux résiduaires
- h) automatisation très poussée par application d'un système moderne de contrôle de procédé afin d'assurer un fonctionnement stable et efficace.

### 5.1.2.2 Options de protection du sol et de rétention de l'eau

Les MTD consistent à concevoir, construire, exploiter et entretenir les installations dans lesquelles sont manipulées des substances (généralement liquides) qui représentent un risque de contamination du sol et des eaux souterraines de manière à minimiser les possibilités d'écoulement. Les installations doivent être étanches, stables et présenter une résistance suffisante aux éventuelles contraintes mécaniques, thermiques ou chimiques (voir Section 4.2.27).

Est considérée comme MTD la détection rapide et fiable des fuites (voir Section 4.2.27).

Relève également des MTD le fait de prévoir des volumes de rétention suffisants pour contenir, en toute sécurité, les écoulements et les fuites de substances afin d'en permettre le traitement ou l'élimination (voir Section 4.2.27).

La démarche MTD consiste à prévoir un volume de rétention suffisant pour contenir, en toute sécurité, l'eau d'extinction des incendies et l'eau de surface contaminée (voir Section 4.2.28).

Les MTD consistent à appliquer toutes les techniques suivantes (voir également Section 4.2.27) :

- a) chargement et déchargement de matières uniquement sur les zones désignées, protégées contre les fuites
- b) stockage et recueil des substances attendant l'élimination dans des zones désignées, protégées contre les fuites
- c) installation d'alarmes de niveau haut de liquide sur tous les bassins d'aspiration de pompe ou toutes les autres chambres d'installation de traitement pouvant occasionner des écoulements, ou surveillance régulière des bassins d'aspiration de pompe par le personnel
- d) mise en place de programmes d'essai et d'inspection des réservoirs et canalisations, y compris les brides et vannes
- e) mise à disposition d'un équipement de maîtrise des écoulements, tel que barrages de confinement et matériau absorbant approprié
- f) essai et démonstration de l'intégrité des murets de rétention
- g) équipement des réservoirs avec un dispositif de prévention des trop-pleins.

### 5.1.2.3 Minimisation des émissions de COV

#### 5.1.2.3.1 Isolement des sources

Il s'agit par exemple de séparer les produits solides/intermédiaires et les solvants dans des systèmes fermés. On y parvient en utilisant des déshydrateurs filtres ou en laissant le système fermé au moment du déchargement du gâteau de filtration humide, avant les opérations suivantes (voir Section 4.2.19).

**Il est considéré comme MTD de confiner et d'isoler les sources ainsi que de boucher toutes les ouvertures afin de limiter le plus possible les émissions non contrôlées (voir Section 4.2.14).**

#### 5.1.2.3.2 Séchage en circuits fermés

**La démarche MTD consiste à effectuer le séchage en circuit fermé, avec des condenseurs pour la récupération des solvants (voir Section 4.2.14).**

#### 5.1.2.3.3 Nettoyage de l'équipement à l'aide de solvants

Le nettoyage de l'équipement (par exemple, des cuves) se termine souvent par un rinçage avec un solvant. L'équipement reste fermé et le solvant résiduel est extrait par application d'un vide et/ou chauffage léger et retrait des vapeurs une fois que la cuve est vide (voir section 4.2.13).

**Est considérée comme MTD le fait de laisser l'équipement fermé pendant le rinçage et le nettoyage à l'aide de solvants (voir Section 4.2.14).**

#### 5.1.2.3.4 Recirculation des purges de procédé

**Lorsque les exigences en matière de pureté le permettent, les MTD consistent à faire recirculer les vapeurs de procédé (voir Section 4.2.14).**

### 5.1.2.4 Minimisation des débits et charges volumétriques de gaz rejeté

#### 5.1.2.4.1 Bouchage des ouvertures

A une température donnée (par exemple, réglée par un condenseur), le paramètre décisif pour contrôler le débit massique d'un gaz rejeté est le débit volumétrique.

**Les MTD consistent à boucher toutes les ouvertures inutiles afin d'éviter que l'air ne soit aspiré à travers l'équipement du procédé vers le système de collecte des gaz (voir Sections 4.2.14 et 4.3.5.17).**

#### 5.1.2.4.2 Épreuve d'étanchéité à l'air de l'équipement du procédé

L'étanchéité est contrôlée en fermant hermétiquement toutes les ouvertures jusqu'à ce que l'équipement conserve une certaine pression ou dépression (par exemple, une dépression d'environ 100 mbars pendant au moins 30 minutes).

**Les MTD consistent à assurer l'étanchéité à l'air du dispositif, en particulier des cuves (voir Section 4.2.16).**

#### 5.1.2.4.3 Inertisation

L'étanchéité à l'air de l'équipement est régulièrement testée, ce qui permet l'application d'une inertisation par choc à la place d'une inertisation continue. Cependant, l'inertisation continue doit être admise pour des raisons de sécurité, par exemple dans le cas des procédés qui génèrent du O<sub>2</sub> ou qui nécessitent un nouveau chargement de matières après l'inertisation.

**Les MTD consistent à avoir recours à l'inertisation par choc au lieu de l'inertisation continue (voir Section 4.2.17).**

#### 5.1.2.4.4 Minimisation des débits volumétriques du gaz rejeté par la distillation

Les débits volumétriques du gaz rejeté par la distillation peuvent être réduits pratiquement à zéro si la configuration du condenseur permet une évacuation suffisante de la chaleur.

**Les MTD consistent à minimiser le débit du gaz rejeté par la distillation en optimisant l'agencement du condenseur (voir Section 4.2.20).**

#### 5.1.2.4.5 Ajout de liquide dans les cuves

L'ajout de liquide dans une cuve est possible par le haut, par le bas ou à l'aide d'un tube plongeant. Dans le cas d'un liquide organique, la charge organique du gaz déplacé est 10 à 100 fois supérieure si le liquide est ajouté par le haut. Si des solides et des liquides organiques sont tous deux ajoutés dans une cuve, les solides peuvent servir de couvercle dynamique en cas d'alimentation par le bas.

**Les MTD consistent à ajouter le liquide par le fond des cuves ou en utilisant un tube plongeant, à moins que la chimie de la réaction et/ou des motifs de sécurité ne rendent la chose difficile (voir Sections 4.2.15, 4.2.18). En pareil cas, l'ajout de liquide par le haut à l'aide d'un tube dirigé vers la paroi réduit les projections et donc la charge organique du gaz déplacé.**

**En cas d'ajout de solides et de liquides organiques dans une cuve, la démarche MTD consiste à utiliser les solides comme couche isolante lorsque la différence de densité favorise la réduction de la charge organique du gaz déplacé, à moins que la chimie de la réaction et/ou des motifs de sécurité n'empêchent de recourir à cette possibilité (voir Section 4.2.18).**

#### 5.1.2.4.6 Minimisation des pics de concentration dans les émissions

L'une des caractéristiques des procédés discontinus est la variation de la charge de polluant et du débit volumétrique des gaz rejetés. Ces variations lancent un défi à l'opération de récupération ou aux techniques de réduction. Elles entraînent souvent des pics de concentrations indésirables dans les émissions, susceptibles d'avoir un plus grand impact écologique.

**Il est considéré comme MDT d'éviter le plus possible l'accumulation de pics de charge et de débit, ainsi que les pics d'émissions associés, notamment grâce à :**

- a) l'optimisation de la matrice de production (voir Section 4.3.5.17)
- b) l'application de filtres lisseurs (voir Sections 4.3.5.16 et 4.3.5.13).

#### 5.1.2.5 Minimisation du volume et de la charge des flux d'eaux résiduaires

##### 5.1.2.5.1 Liqueurs-mères à forte teneur en sel

La séparation des solutions aqueuses et des produits ou intermédiaires crée fréquemment des liqueurs-mères aqueuses très chargées. Le traitement conclusif de ces liqueurs-mères est souvent entravé par la forte teneur en sel, particulièrement lorsque le produit est obtenu au moyen d'une précipitation par ajout de sel ou d'une neutralisation en vrac. Des techniques alternatives de séparation des produits ou intermédiaires peuvent augmenter les rendements ou même la qualité du produit, mais leur applicabilité technique doit être évaluée au cas par cas. A titre d'exemple, consulter les Sections 4.2.4, 4.2.25 et 4.2.26.

**Les MTD consistent à éviter les liqueurs-mères à forte teneur en sel ou à permettre le traitement conclusif des liqueurs-mères par d'autres techniques de séparation (voir Section 4.2.24), par exemple :**

- a) les procédés membranaires
- b) les procédés à base de solvant
- c) l'extraction réactive
- d) ou à éviter l'isolement intermédiaire.

##### 5.1.2.5.2 Lavage du produit à contre-courant

Lors de l'étape du polissage, on lave souvent les produits organiques dans une phase aqueuse afin de les débarrasser de leurs impuretés. Le lavage à contre-courant présente à la fois une grande efficacité et une faible consommation d'eau (faible production d'eaux résiduelles). Toutefois, le degré d'optimisation du procédé de lavage dépend du niveau et de la régularité de la production. Le lavage du produit à contre-courant est inutilisable en cas de petites quantités, de productions expérimentales ou de campagnes de production courtes ou rares.

**Les MTD consistent à laver le produit à contre-courant lorsque l'échelle de production le justifie (voir Section 4.2.22).**

#### 5.1.2.5.3 Production de vide sans eau

La production de vide sans eau fait appel, par exemple, à des pompes sèches, des pompes à anneau liquide constitué de solvant ou des pompes à anneau liquide en circuit fermé. Cependant, lorsque ces techniques sont difficilement applicables (voir les références croisées ci-dessous), l'utilisation de pompes à jets de vapeur ou de pompes à anneau liquide constitué d'eau se justifie.

**Les MTD consistent à appliquer la production de vide sans eau (voir Sections 4.2.5, 4.2.6 et 4.2.7).**

#### 5.1.2.5.4 Détermination de l'achèvement des réactions

La détermination précise de l'achèvement d'un procédé chimique réduit la charge des flux d'eaux résiduelles potentiellement provoquée par un procédé discontinu.

**Dans le cas des procédés discontinus, les MTD consistent à établir des procédures claires pour déterminer le point final souhaité de la réaction (par exemple, voir Section 4.2.23).**

#### 5.1.2.5.5 Refroidissement indirect

Le refroidissement indirect n'est pas applicable aux procédés qui nécessitent l'ajout d'eau ou de glace pour permettre une régulation sûre de la température ou pour créer des hausses brutales de température ou des chocs thermiques. Un refroidissement direct peut aussi s'imposer pour maîtriser des situations « d'emballement » (voir Section 4.1.6.2) ou lorsque l'on craint un blocage des échangeurs thermiques.

**Les MDT consistent à appliquer un refroidissement indirect (voir Section 4.2.9).**

#### 5.1.2.5.6 Nettoyage

Les procédures de nettoyage des usines de production peuvent être optimisées afin de réduire les charges présentes dans les eaux résiduelles. Plus précisément, l'introduction d'une étape supplémentaire de nettoyage (pré-rinçage) permet de retirer une part importante des solvants contenus dans les eaux de rinçage. Lorsque les canalisations transportent fréquemment différentes matières, le recours à la technique du raclage est une autre possibilité pour éviter les pertes de produit lors des opérations de nettoyage (voir Section 4.2.8).

**Il est considéré comme MTD d'effectuer un pré-rinçage avant le rinçage/lavage de l'équipement, afin de minimiser la charge organique des eaux de lavage (voir Section 4.2.12).**

#### 5.1.2.6 Minimisation de la consommation énergétique

Sur les sites de PCOF, une grande diversité de procédés/opérations impliquent un refroidissement et un chauffage, un échange thermique ou l'emploi de courbes de température. Afin d'optimiser la consommation de chaleur, il s'agit par exemple d'utiliser la chaleur résiduelle comme source de chaleur pour un autre procédé, par exemple dans le cas de la distillation avec couplage énergétique. La Section 4.2.10 donne un autre exemple, le concept de base de la méthode du pincement, qui a été appliquée avec succès sur un site de PCOF exploitant des procédés discontinus avec 30 réacteurs et plus de 300 produits. Ce site a réalisé des économies et a bénéficié de rapides périodes de recouvrement.

**Les MTD consistent à évaluer les options et à optimiser le bilan énergétique (par exemple, voir Sections 4.2.11 et 4.2.20).**

## 5.2 Gestion et traitement des flux de déchets

La gestion et le traitement d'une grande variété de flux de déchet inévitables sont des tâches cruciales sur un site polyvalent. Toutefois, au lieu d'investir dans des techniques de récupération/réduction, il convient toujours d'évaluer la possibilité d'une modernisation du procédé afin de prévenir ou minimiser les volumes d'eau résiduaire ou leurs charges, organiser le fonctionnement en circuit fermé ou permettre la réutilisation sur place ou en externe (voir les MDT de la Section 5.1, et les Sections 4.1.4.2 et 4.1.4.3 pour des exemples). Le mode d'exploitation et le changement fréquent de produits sur un site polyvalent favorisent naturellement les solutions souples de récupération/réduction, par exemple les concepts modulaires (voir Section 4.3.5.17) ou les techniques remplissant plusieurs tâches de manière efficace et simultanée (par exemple, voir Sections 4.2.1 et 4.3.5.7). En outre, le traitement externe doit toujours être envisagé comme possibilité, notamment les solutions de plates-formes de pré-traitement/traitement commun des flux d'eaux résiduaires représentées dans la Section 4.3.7.4.

### 5.2.1 Bilans massiques et analyse des flux de déchets des procédés

Les bilans massiques sont des outils importants qui permettent la compréhension d'une production polyvalente et l'établissement de priorités pour les stratégies d'amélioration. La gestion des flux de déchets s'appuie sur la connaissance des propriétés du flux de déchet et sur la surveillance des résultats du traitement des flux de déchets, y compris des données d'émission finale.

#### 5.2.1.1 Bilans massiques

**Est considéré comme MTD le fait d'établir annuellement un bilan massique pour les COV (y compris les CHC), le COT ou la DCO, les AOX ou EOX et les métaux lourds (voir Sections 4.3.1.4, 4.3.1.5 et 4.3.1.6).**

#### 5.2.1.1.2 Analyse des flux de déchets

**Les MTD consistent à procéder à une analyse détaillée du flux de déchet afin d'en déterminer l'origine et de réunir un ensemble de données de base permettant la gestion et le traitement approprié des gaz rejetés, des flux d'eaux résiduaires et des résidus solides (voir Section 4.3.1.1).**

#### 5.2.1.1.3 Evaluation des flux d'eaux résiduaires

**Il est considéré comme MTD d'évaluer au minimum les paramètres indiqués dans le Tableau 5.1 pour les flux d'eaux résiduaires, à moins que ces paramètres ne soient pas pertinents du point de vue scientifique (voir Section 4.3.1.2).**

Paramètre	
Volume par lot	Normal
Lots par an	
Volume par jour	
Volume par an	
DCO ou COT	
DBO <sub>5</sub>	
pH	
Capacité d'élimination biologique	
Inhibition biologique, y compris de la nitrification	
AOX	
CHC	Présence possible
Solvants	
Métaux lourds	
N total	
P total	
Chlorure	
Bromure	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Toxicité résiduelle	

**Tableau 5.1 : paramètres d'évaluation des flux d'eaux résiduaires**

#### 5.2.1.1.4 Surveillance des émissions dans l'air

La surveillance des émissions de gaz résiduaire doit refléter le mode d'exploitation des procédés de production (continu, semi-continu ou discontinu) et doit également tenir compte de l'émission de chaque substance, particulièrement en cas de rejet de substances ayant un potentiel écotoxicologique. Il convient donc d'enregistrer les courbes d'émission plutôt que des niveaux déterminés d'après de courtes périodes d'échantillonnage. Les données relatives aux émissions doivent être mises en relation avec les opérations responsables de ces émissions.

**En ce qui concerne les émissions dans l'air, la démarche MTD consiste à surveiller la courbe d'émission qui reflète le mode d'exploitation du procédé de production (voir Section 4.3.1.8).**

**Dans le cas d'un dispositif de réduction/récupération non oxydant, les MTD consistent à mettre en œuvre un système de surveillance en continu (par exemple, un DIF) dans le cadre duquel les gaz rejetés par les divers procédés sont traités par un système central de récupération/réduction (voir Section 4.3.1.8).**

**Il relève également des MTD de surveiller individuellement les substances potentiellement écotoxiques qui sont rejetées (voir Section 4.3.1.8).**

#### 5.2.1.1.5 Évaluation des débits volumétriques individuels

Afin de bien cerner la situation des émissions de gaz résiduaire et avant d'établir toute stratégie d'amélioration, il est essentiel de connaître la contribution de chaque procédé et opération au débit volumétrique envoyé dans les systèmes de récupération et de réduction.

**Les MTD consistent à évaluer le débit volumétrique de chaque gaz rejeté par l'équipement du procédé vers les systèmes de récupération/réduction (voir Section 4.3.1.7).**

### 5.2.2 Réutilisation des solvants

**La réutilisation des solvants est considérée comme MTD pour autant que les exigences en matière de pureté le permettent (par exemple, exigences conformes aux BPFA), de la manière suivante :**



- a) utilisation du solvant issu des précédents lots d'une campagne de production pour les lots suivants, pour autant que les exigences de pureté le permettent (voir Section 4.3.4)
- b) recueil des solvants usagés en vue de leur purification et de leur réutilisation sur le site ou hors du site (par exemple, voir Section 4.3.3)
- c) recueil des solvants usagés en vue de l'utilisation de leur valeur calorifique sur le site ou hors du site (voir Section 4.3.5.7).

### 5.2.3 Traitement des gaz rejetés

#### 5.2.3.1 Sélection des techniques de récupération/réduction des COV et niveaux d'émission pouvant être atteints

La sélection des techniques de traitement des COV est une tâche cruciale sur un site polyvalent. Étant donné que les débits volumétriques varient énormément sur ces sites, le paramètre clé de sélection est le débit massique moyen des sources ponctuelles d'émission en kg/heure. Une technique ou une combinaison de techniques peut tenir lieu de système de récupération/réduction pour tout un site, pour un bâtiment de production donné ou pour un procédé spécifique. Cela dépend de la situation particulière et a des incidences sur le nombre de sources ponctuelles.

##### 5.2.3.1.1 Sélection des techniques de récupération et de réduction des COV

**Est considéré comme MTD le fait de choisir les techniques de récupération et de réduction des COV en fonction du diagramme de flux de la Figure 5.1.**

##### 5.2.3.1.2 Techniques non oxydantes de récupération et de réduction des COV

Les techniques non oxydantes de récupération/réduction sont efficaces après la minimisation des débits volumétriques (voir Section 5.1.2.4). Il faut établir un lien entre les concentrations obtenues et les débits volumétriques correspondants sans dilution, par les débits volumétriques issus de la ventilation des pièces ou bâtiments, notamment.

**En cas d'application des techniques non oxydantes de récupération ou de réduction des COV, il est considéré comme MTD de réduire les émissions de manière à respecter les niveaux indiqués dans le tableau 5.2 (voir Sections 4.3.5.6, 4.3.5.11, 4.3.5.14, 4.3.5.17 et 4.3.5.18).**

Paramètre	Niveau moyen d'émission des sources ponctuelles*
C organique total	0,1 kg de C/heure ou 20 mg de C/m <sup>3</sup> **
* L'intervalle de temps pris en compte pour le calcul de la moyenne concerne la courbe d'émission (voir sections 5.2.1.1.4 et 4.3.1.8) ; les niveaux sont en gaz sec et en Nm <sup>3</sup> .	
** La concentration indiquée se rapporte aux débits volumétriques sans dilution, par ventilation de la pièce ou du bâtiment, par exemple.	

**Tableau 5.2 : niveaux d'émission de COV associés aux MTD pour les techniques non oxydantes de récupération/réduction de la pollution**

##### 5.2.3.1.3 Réduction des COV par oxydation thermique/incinération et oxydation catalytique

L'oxydation thermique/incinération et l'oxydation catalytique, techniques éprouvées de destruction des COV, sont très efficaces mais présentent des effets croisés considérables. L'oxydation catalytique consomme moins d'énergie et crée moins de NO<sub>x</sub>, elle est donc préférée lorsque les conditions techniques le permettent. L'oxydation thermique est intéressante lorsque le combustible d'appoint peut être remplacé par des effluents organiques liquides (par exemple des solvants usagés disponibles techniquement/économiquement sur le site et non récupérables) ou lorsqu'un fonctionnement autothermique peut être mis en place par stripping des composés organiques provenant de flux d'eaux résiduelles (voir Section 4.3.5.9 et MTD de la Section 5.2.4.3). Lorsque les gaz rejetés contiennent également des charges élevées de polluants en plus des COV, l'oxydation thermique peut permettre, par exemple, la récupération de HCl commercialisable (voir Section 4.3.5.2) ou bien, si le système

d'oxydation thermique est équipé d'une unité DeNO<sub>x</sub> ou conçu pour une combustion en deux étapes, l'oxydation thermique peut permettre la réduction efficace des NO<sub>x</sub> (voir Section 4.3.5.7). On peut également recourir à l'oxydation thermique/incinération et l'oxydation catalytique afin de réduire l'émission d'odeurs.

**En cas de recours à l'oxydation thermique/incinération ou à l'oxydation catalytique, il est considéré comme MTD de réduire les émissions de COV de manière à respecter les niveaux indiqués dans le Tableau 5.3 (voir Sections 4.3.5.7, 4.3.5.8, 4.3.5.18).**

Oxydation thermique/incinération ou oxydation catalytique	Débit massique moyen kg de C/heure		Concentration moyenne mg de C/m <sup>3</sup>
C organique total	<0,05	ou	<5
L'intervalle de temps pris en compte pour le calcul de la moyenne est celui de la courbe d'émission ; les niveaux sont calculés en gaz sec et Nm <sup>3</sup> .			

**Tableau 5.3 : niveaux d'émission de carbone organique total associés aux MTD pour l'oxydation thermique/incinération ou l'oxydation catalytique**

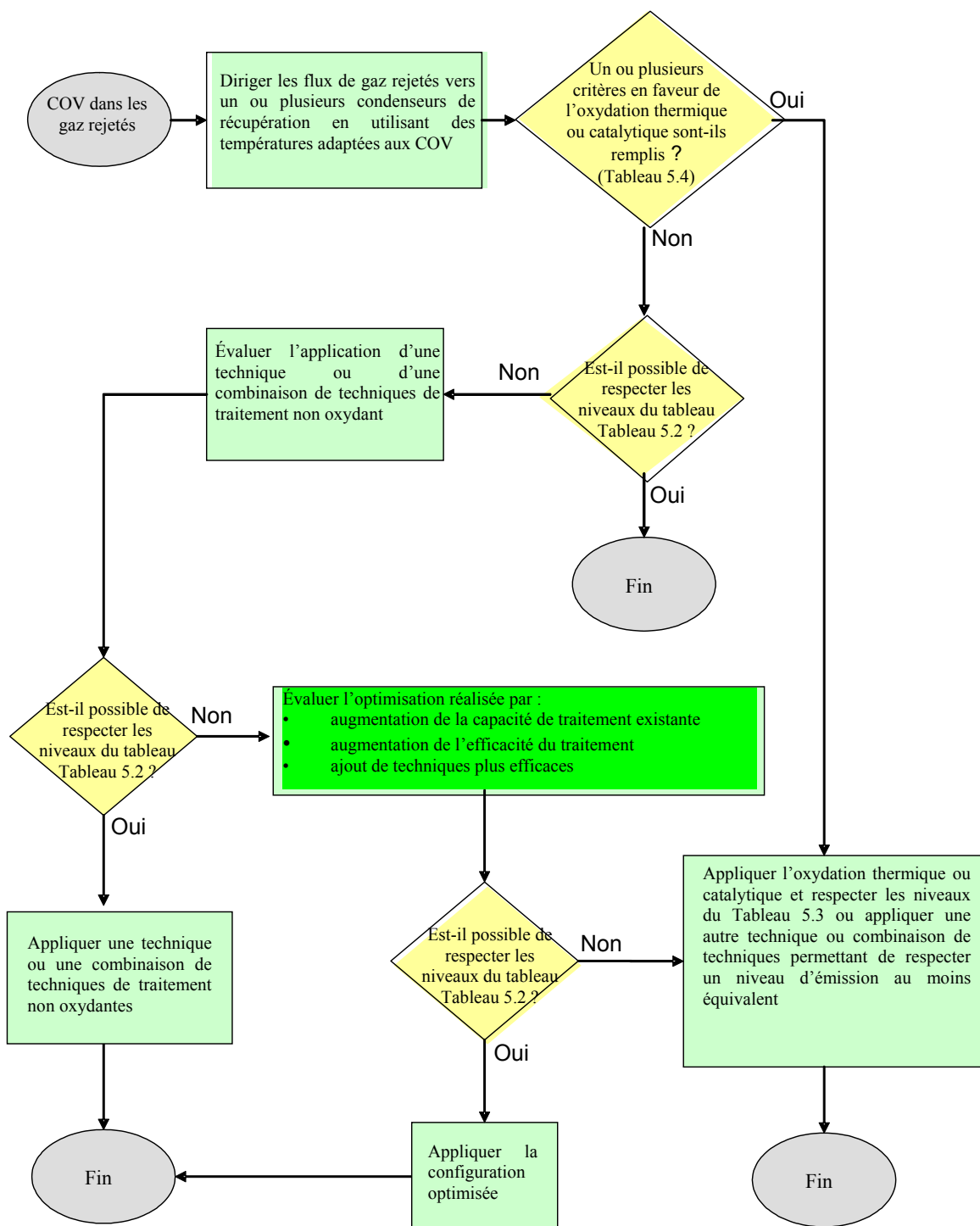


Figure 5.1 : MTD pour la sélection des techniques de récupération/réduction des COV

	Critères de sélection
<b>a</b>	le gaz rejeté contient des substances très toxiques, cancérogènes ou CMR de catégorie 1 ou 2, ou
<b>b</b>	le fonctionnement autothermique est possible dans les conditions normales d'exploitation, ou
<b>c</b>	une réduction globale de la consommation d'énergie primaire est possible dans l'installation (par exemple, chaleur secondaire disponible)

Tableau 5.4 : critères de sélection pour l'oxydation catalytique et l'oxydation thermique/incinération

5.2.3.2 Récupération/réduction des NO<sub>x</sub>

### 5.2.3.2.1 NO<sub>x</sub> provenant de l'oxydation thermique/incinération ou de l'oxydation catalytique

Dans le cas de l'oxydation thermique/incinération ou de l'oxydation catalytique, les MTD consistent à respecter les niveaux d'émission de NO<sub>x</sub> indiqués dans le tableau 5.5, si nécessaire en recourant à un système de DeNO<sub>x</sub> (par exemple, RCS ou RNCS) ou à une combustion en deux étapes (voir Sections 4.3.5.7 et 4.3.5.19).

### 5.2.3.2.2 NO<sub>x</sub> issu de procédés chimiques

Lorsque l'on absorbe les NO<sub>x</sub> dans des flux qui en contiennent beaucoup (1 000 ppm et davantage), il est possible de récupérer du HNO<sub>3</sub> à 55 % en vue de sa réutilisation sur place ou hors du site. Les gaz rejetés contenant des NO<sub>x</sub> issus de procédés chimiques contiennent souvent aussi des COV, et peuvent être traités par un système d'oxydation thermique ou un incinérateur équipé, par exemple, d'une unité DeNO<sub>x</sub>, ou conçu pour une combustion en deux étapes (si elle est déjà disponible sur le site).

En ce qui concerne les gaz rejetés par les procédés chimiques de production, la démarche MTD est de respecter les niveaux d'émission de NO<sub>x</sub> indiqués dans le tableau 5.5 en faisant appel, si nécessaire, à des techniques de traitement telles que l'épuration ou à des cascades d'épurateurs utilisant notamment H<sub>2</sub>O et/ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme milieu d'épuration (voir Section 4.3.5.1).

Source	Débit massique moyen  kg/heure*	ou	Concentration moyenne  mg/m <sup>3</sup> *	Commentaire
Procédés chimiques de production, par exemple nitrations, récupération des acides usagés	0,03 à 1,7		7 à 220**	Les valeurs inférieures de la fourchette sont valables pour de faibles apports au système de lavage et pour un lavage à l'eau. En cas d'apports importants, les valeurs inférieures ne peuvent pas être atteintes, même avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> comme milieu d'épuration.
Oxydation thermique/incinération, oxydation catalytique	0,1 à 0,3		13 à 50***	
Oxydation thermique/incinération, oxydation catalytique, apport de composés organiques azotés			25 à 150***	Valeurs inférieures avec RCS, valeurs supérieures avec RNCS

\* NO<sub>x</sub> exprimés sous forme de NO<sub>2</sub>, l'intervalle de temps pris en compte pour le calcul de la moyenne est celui de la courbe d'émission.  
\*\* Les niveaux sont calculés en gaz sec et Nm<sup>3</sup>.  
\*\*\* Les niveaux sont calculés en gaz sec et Nm<sup>3</sup>.

**Tableau 5.5 : niveaux d'émission de NO<sub>x</sub> associés aux MTD**

### 5.2.3.3 Récupération/réduction de HCl, Cl<sub>2</sub> et HBr/Br<sub>2</sub>

Le HCl est extrait des gaz rejetés à l'aide d'un ou de plusieurs épurateurs dont le milieu d'épuration est notamment H<sub>2</sub>O ou NaOH (voir Section 4.3.5.3). Il est possible de récupérer efficacement du HCl dans les gaz rejetés très concentrés en HCl si le volume de production justifie les frais d'investissement dans l'équipement nécessaire. Cela peut s'envisager lorsque les chaînes de production sont dédiées à un produit à plus gros volume ou à une gamme de produits semblables. La Section 4.3.5.2 en donne un exemple. Si la récupération de HCl n'est pas précédée d'une extraction des COV, il y a lieu de rechercher d'éventuels contaminants organiques (AOX) dans le HCl récupéré. De même, si du Cl<sub>2</sub> est présent dans le gaz rejeté, des mesures supplémentaires sont nécessaires. Le HBr et le Br<sub>2</sub> sont récupérés/extraits des gaz rejetés dans des conditions similaires (voir Section 4.3.5.2).

Il est considéré comme MTD de respecter des niveaux d'émission de HCl compris entre 0,2 et 7,5 mg/m<sup>3</sup> ou 0,001 et 0,08 kg/heure en utilisant, si nécessaire, un ou plusieurs épurateurs à H<sub>2</sub>O ou NaOH (voir Section 4.3.5.3).

Il est considéré comme MTD de respecter des niveaux d'émission de  $\text{Cl}_2$  compris entre 0,1 et 1  $\text{mg/m}^3$  en utilisant, si nécessaire, des techniques comme l'absorption du chlore excédentaire (voir section 4.3.5.5) et/ou l'épuration à  $\text{NaHSO}_3$  (voir Section 4.3.5.2).

Il est considéré comme MTD d'atteindre des niveaux d'émission de  $\text{HBr}$  inférieurs à 1  $\text{mg/m}^3$  en utilisant, si nécessaire, un ou plusieurs épurateurs à  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{NaOH}$  (voir Sections 1.1.1 et 4.3.5.4).

#### 5.2.3.4 Niveaux d'émission de $\text{NH}_3$

##### 5.2.3.4.1 Suppression du $\text{NH}_3$ présent dans les gaz rejetés

Il est considéré comme MTD de respecter des niveaux d'émission de  $\text{NH}_3$  compris entre 0,1 et 10  $\text{mg/m}^3$  ou 0,001 et 0,1  $\text{kg/heure}$  en ayant recours, si nécessaire, à des techniques d'épuration à l'eau ou à l'acide, notamment (voir Section 4.3.5.20).

##### 5.2.3.4.2 Rejet de $\text{NH}_3$ de l'unité $\text{DeNO}_x$

Les MTD consistent à atteindre des niveaux de  $\text{NH}_3$  rejetés par la RSC ou la RSNC inférieurs à 2  $\text{mg/m}^3$  ou à 0,02  $\text{kg/heure}$  (voir Section 4.3.5.7).

#### 5.2.3.5 Suppression du $\text{SO}_x$ présent dans les gaz rejetés

Il est considéré comme MTD de respecter des niveaux d'émission de  $\text{SO}_x$  compris entre 1 et 15  $\text{mg/m}^3$  ou 0,001 et 0,1  $\text{kg/heure}$  en ayant recours, si nécessaire, à des techniques d'épuration à  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{NaOH}$ , notamment (voir Section 4.3.5.21).

#### 5.2.3.6 Suppression des particules présentes dans les gaz rejetés

Les particules sont extraites de divers gaz rejetés. Le choix des systèmes de récupération/réduction dépend considérablement des propriétés des particules.

Il est considéré comme MTD de respecter des niveaux d'émission de particules compris entre 0,05 et 5  $\text{mg/m}^3$  ou entre 0,001 et 0,1  $\text{kg/heure}$  en recourant, si nécessaire, à des techniques telles que filtres à manches, sacs filtrants, cyclones, épuration ou électrofiltre humide (EH) (voir Section 4.3.5.22).

#### 5.2.3.7 Suppression des cyanures libres présents dans les gaz rejetés

En raison de leur toxicité, les cyanures sont extraits par épuration des rejets gazeux riches et pauvres.

La démarche MDT consiste à extraire les cyanures libres des gaz rejetés et à respecter un niveau d'émission de  $\text{HCN}$  résiduaire égal à 1  $\text{mg/m}^3$  ou 3  $\text{g/heure}$  (voir Section 4.3.6.2).

## 5.2.4 Gestion et traitement des flux d'eaux résiduares

### 5.2.4.1 Flux d'eaux résiduares habituellement envoyés vers la séparation, le prétraitement ou l'élimination

Certains types de flux d'eaux résiduares sont habituellement dirigés vers la séparation et le prétraitement sélectif ou vers l'élimination, à cause de leurs propriétés.

#### 5.2.4.1.1 Liqueurs-mères issues de l'halogénéation et de la sulfochloration

**Il est conforme aux MTD de séparer et prétraiter ou d'éliminer les liqueurs-mères provenant de l'halogénéation et de la sulfochloration (voir Sections 4.3.2.5 et 4.3.2.10).**

#### 5.2.4.1.2 Flux d'eaux résiduares contenant des principes bioactifs

Il s'agit par exemple de flux d'eaux résiduares issus de la production de biocides/produits phytosanitaires ou d'eaux de lavage après la nitration de composés aromatiques, contenant habituellement des (nitro) phénols.

**Il est considéré comme MTD de prétraiter les flux d'eaux résiduares qui contiennent des principes bioactifs en concentrations susceptibles de représenter un risque soit pour un traitement ultérieur des eaux résiduares, soit pour l'environnement récepteur après déversement (voir Sections 4.3.2.6, 4.3.7.5, 4.3.7.9, 4.3.8.13 et 4.3.8.18).**

#### 5.2.4.1.3 Acides usagés issus de la sulfonation ou de la nitration

Les acides usagés issus de la sulfonation ou de la nitration sont généralement récupérables. Lorsque la récupération s'avère impossible, notamment à cause d'une trop forte teneur en sel (voir également MTD de la Section 5.1.2.5.1), un prétraitement selon les MTD de la Section 5.2.4.2 peut être nécessaire. L'extraction des liqueurs-mères provenant des nitrations après une séparation de phase en est un exemple (voir Section 4.3.2.6).

**La démarche MTD consiste à séparer et à collecter séparément les acides usés résultant, par exemple, des sulfonations ou des nitrations, en vue de leur récupération sur le site ou hors du site, ou bien à appliquer les MTD de la Section 5.2.4.2 (voir Sections 4.3.2.6 et 4.3.2.8).**

### 5.2.4.2 Traitement des flux d'eaux résiduares à forte charge organique réfractaire

La charge organique réfractaire d'un flux d'eau résiduaire traverse la STEP biologique sans changement important et nécessite un prétraitement avant le traitement biologique (voir Section 4.3.7.10). Les techniques de prétraitement comprennent les techniques oxydantes (voir Section 4.3.7.2 à titre d'exemple), les techniques non destructrices (voir Section 4.3.7.1 à titre d'exemple) et l'élimination (incinération), qui remplace les deux options précédentes. Deux stratégies principales s'opposent au sujet du prétraitement : l'élimination des charges organiques ou l'amélioration de la biodégradabilité de ces charges (comparer les Sections 4.3.7.6 et 4.3.7.12). Toutefois, au lieu d'investir dans des techniques de prétraitement, il convient toujours d'évaluer la possibilité d'une modernisation du procédé afin de prévenir ou réduire la charge réfractaire d'un flux d'eau résiduaire. Le critère central est la capacité d'élimination biologique. Si le spectre de production réel génère des charges organiques à faible capacité d'élimination biologique dans la plupart des flux d'eaux résiduares (par exemple, fabrication de colorants, azurants optiques, intermédiaires aromatiques), la charge réfractaire devient un critère de sélection. La capacité d'élimination biologique, et donc la charge organique réfractaire, sont liées à l'évaluation de la capacité d'élimination biologique inhérente, par exemple l'essai de Zahn-Wellens (voir Section 4.3.1.3). En terme de dépistage, au lieu d'exiger 80% de capacité d'élimination biologique inhérente, on peut utiliser un rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  égal à 0,6. La Section 4.3.2 présente des exemples de flux d'eaux résiduares provenant de différents procédés unitaires. L'élaboration de stratégies de prétraitement pour les charges réfractaires n'est pas viable en cas de productions expérimentales et de production discontinue rare.

#### 5.2.4.2.1 Forte charge organique réfractaire

Dans le cadre du prétraitement, les MDT consistent à classer la charge organique de la manière suivante.

La charge organique réfractaire n'est pas importante si le flux d'eau résiduaire fait preuve d'une capacité d'élimination biologique supérieure à 80 - 90% (voir Sections 4.3.7.6, 4.3.7.7 et 4.3.7.8). Lorsque la capacité d'élimination biologique est inférieure à ces valeurs, la charge organique réfractaire n'est pas à prendre en considération si la teneur en COT est inférieure à 7,5 - 40 kg par lot ou par jour (voir Sections 4.3.7.10, 4.3.7.12 et 4.3.7.13).

#### 5.2.4.2.2 Séparation et prétraitement

La démarche MTD consiste à séparer et à prétraiter les flux d'eaux résiduaires présentant une charge organique réfractaire importante d'après les critères de la Section 5.2.4.2.1.

#### 5.2.4.2.3 Élimination globale de la DCO

En ce qui concerne les flux d'eaux résiduaires séparés comportant une charge organique réfractaire importante selon la Section 5.2.4.2.1, il est conforme aux MTD de parvenir à des taux globaux d'élimination de la DCO supérieurs à 95 % pour l'association prétraitement et traitement biologique (voir Section 4.3.8.9).

#### 5.2.4.3 Suppression des solvants présents dans les flux d'eaux résiduaires

Étant donné les volumes employés, les solvants ont souvent un grand impact écologique. Leur récupération et leur réutilisation, ou tout du moins l'exploitation de leur valeur calorifique, est une tâche importante. La récupération des solvants dans les flux d'eaux résiduaires à des fins de réutilisation est toujours viable si :

$$\begin{array}{ccc} \text{Coûts du traitement biologique} & & \text{Coûts de la récupération} \\ + \text{coûts d'acquisition des solvants neufs} & > & + \text{purification} \end{array}$$

La récupération des solvants dans les flux d'eaux résiduaires afin d'exploiter leur valeur calorifique est toujours avantageuse du point de vue de l'environnement si le bilan énergétique (comparaison entre la STEP biologique d'un côté et le stripping/la distillation/l'oxydation thermique de l'autre) montre que la totalité du combustible naturel peut être remplacé. Une valeur cible de 1 g/l dans les eaux résiduaires est donc employée pour de nombreux solvants. La valeur cible est plus élevée en ce qui concerne les solvants moins coûteux (par exemple, pour le méthanol et l'éthanol, elle est de 10 à 15 g/l) et les solvants qui exigent davantage d'efforts de purification (voir Section 4.3.7.18). Les solvants rapidement dégradables peuvent aussi constituer une source nécessaire de carbone pour la STEP biologique (par exemple, voir Section 4.3.8.8). Les associations de techniques telles que le stripping et l'incinération peuvent représenter une alternative efficace et viable au traitement dans la STEP biologique et peuvent également faire pencher le bilan économique/énergétique en faveur de l'oxydation thermique/incinération, en tant que système de réduction principal des gaz rejetés (voir Section 4.3.5.9). Outre le bilan économique ou énergétique, le retrait des solvants contenus dans les eaux résiduaires peut aussi être nécessaire afin de protéger les installations de prétraitement en aval, comme l'adsorption sur du charbon actif. Au sujet des solvants halogénés, appliquer les MTD de la Section 5.2.4.4. Pour les solvants pouvant être éliminés biologiquement, appliquer les MTD de la Section 5.2.4.2.

Les MTD consistent à récupérer les solvants dans les flux d'eaux résiduaires en vue de leur réutilisation sur le site ou hors du site, à l'aide de techniques comme le stripping, la distillation/rectification, l'extraction ou des combinaisons de ces techniques, lorsque les coûts du traitement biologique et de l'acquisition de solvants neufs dépassent ceux liés à la récupération et à la purification (voir Section 4.3.7.18).



**Il est considéré comme MTD de récupérer les solvants dans les eaux résiduaires pour en exploiter la valeur calorifique lorsque le bilan énergétique fait apparaître des possibilités de substitution de la totalité du combustible naturel (voir Section 4.3.5.7).**

#### 5.2.4.4 Suppression des composés halogénés présents dans les flux d'eaux résiduaires

##### 5.2.4.4.1 Suppression des hydrocarbures chlorés séparables

Les hydrocarbures chlorés (CHC) séparables, potentiellement écotoxiques, sont remplacés dans leur rôle de solvant lorsque la technique le permet. Lorsque les CHC restent utilisés, tout est mis en œuvre pour extraire ces composés des flux d'eaux résiduaires.

**Il relève des MTD de retirer les CHC présents dans les flux d'eaux résiduaires, notamment par stripping, rectification ou extraction afin d'obtenir des concentrations totales inférieures à 1 mg/l au point de rejet du prétraitement ou inférieures à 0,1 mg/l à l'entrée de la STEP biologique ou du réseau d'égouts municipal (voir Sections 4.3.7.18, 4.3.7.19 et 4.3.7.20).**

##### 5.2.4.4.2 Prétraitement des flux d'eaux résiduaires contenant des AOX

Dans certains États membres, les AOX sont un paramètre de dépistage bien établi pour l'évaluation des composés organiques halogénés en solution aqueuse. Dans d'autres, le paramètre des AOX vient d'être mis en place et son application devra souvent être progressive. Le niveau d'émission des AOX dépend principalement de la séparation et du prétraitement sélectif des flux d'eaux résiduaires issus des procédés produisant beaucoup d'AOX. Les Sections 4.3.7.15, 4.3.7.16, 4.3.7.17 et 4.3.7.23 présentent des exemples et des techniques appliquées.

**Les MTD consistent à prétraiter les flux d'eaux résiduaires présentant des charges élevées d'AOX, de manière à respecter les niveaux indiqués dans le Tableau 5.6 à l'entrée de la STEP biologique du site ou à l'entrée du réseau d'égouts municipal (voir Section 4.3.7.14).**

Paramètre	Moyenne annuelle	Unité	Commentaire
AOX	0,5 à 0,85	mg/l	La valeur supérieure est applicable dans les cas où les composés halogénés sont utilisés dans de nombreux procédés et où les flux d'eaux résiduaires correspondants sont prétraités et/ou lorsque la capacité d'élimination biologique des AOX est très importante.

**Tableau 5.6 : niveaux d'AOX associés aux MTD à l'entrée de la STEP biologique du site ou à l'entrée du réseau d'égouts municipal**

##### 5.2.4.5 Prétraitement des flux d'eaux résiduaires contenant des métaux lourds

Le niveau d'émission des métaux lourds dépend principalement de la séparation et du prétraitement sélectif des flux d'eaux résiduaires issus des procédés utilisant délibérément des métaux lourds. Les Sections 4.2.25, 4.3.2.4, 4.3.7.3 et 4.3.7.21 présentent des exemples et des techniques de prétraitement appliquées. S'il peut être établi que le traitement biologique des eaux résiduaires permet de parvenir à des taux d'élimination équivalents à ceux qui seraient obtenus en combinant le prétraitement et le traitement biologique des eaux résiduaires, il est possible de se contenter du traitement biologique pour extraire les métaux lourds de l'ensemble des effluents, à condition que le traitement biologique soit effectué sur le site et que les boues de traitement soient incinérées.

**Les MTD consistent à prétraiter les flux d'eaux résiduaires contenant des niveaux élevés de métaux lourds, ou de composés de métaux lourds, issus de procédés dans lesquels ces substances ont été délibérément utilisées, de manière à respecter les concentrations en métaux lourds du Tableau 5.7 à l'entrée de la STEP biologique du site ou à l'entrée du réseau d'égouts municipal (voir Section 4.3.7.22).**



Paramètre	Moyenne annuelle	Unité	Commentaire
Cu	0,03 à 0,4	mg/l	Les valeurs supérieures résultent de l'utilisation délibérée de métaux lourds, ou de composés de métaux lourds, dans de nombreux procédés et du prétraitement des flux d'eaux résiduaires correspondants.
Cr	0,04 à 0,3		
Ni	0,03 à 0,3		
Zn	0,1 à 0,5		

**Tableau 5.7 : niveaux de métaux lourds associés aux MTD à l'entrée de la STEP biologique du site ou à l'entrée du réseau d'égouts municipal**

#### 5.2.4.6 Destruction des cyanures libres

En raison de leur toxicité, les cyanures sont extraits des flux d'eaux résiduaires riches et pauvres, notamment par ajustement du pH et destruction oxydante avec  $H_2O_2$  (pour les autres techniques, voir Section 4.3.6.2, sous Applicabilité). La dégradation sans danger des cyanures dans une STEP biologique est parfois possible (voir Section 4.3.6.2, sous Applicabilité). L'emploi de NaOCl pour le prétraitement n'est pas considéré comme MTD, en raison du potentiel de formation d'AOX. La remise en état de divers flux chargés en cyanure peut autoriser la réutilisation et le remplacement de matières premières. Les cyanures présents dans les flux d'eaux résiduaires ayant des DCO élevées peuvent subir un prétraitement oxydant qui passe par des techniques telles que l'oxydation humide au dioxygène en conditions alcalines. Dans ces cas-là, il est possible d'atteindre des concentrations de cyanure inférieures à 1 mg/l dans le flux d'eau résiduaire traité (voir Section 4.3.7.4).

**Est considérée comme MTD la remise en état des flux d'eaux résiduaires contenant des cyanures libres en vue de remplacer les matières premières, lorsque cela est techniquement possible (voir Section 4.3.6.2).**

**La démarche MTD consiste à :**

**a) prétraiter les flux d'eaux résiduaires contenant des charges élevées de cyanures et à respecter une concentration de cyanures égale à 1 mg/l dans les eaux résiduaires traitées (voir Section 4.3.6.2) ou**

**b) permettre une dégradation sans danger dans une STEP biologique (voir Section 4.3.6.2, sous Applicabilité).**

#### 5.2.4.7 Traitement biologique des eaux résiduaires

**Après l'application des MTD indiquées aux Sections 5.2.4.1, 5.2.4.2, 5.2.4.3, 5.2.4.4 et 5.2.4.5 (gestion et traitement des flux d'eaux résiduaires), les MTD consistent à traiter les effluents ayant une charge organique importante, tels les flux d'eaux résiduaires issus des procédés de production, du rinçage et du nettoyage, dans une STEP biologique (voir Sections 4.3.8.6 et 4.3.8.10).**

##### 5.2.4.7.1 Traitement sur le site et traitement commun

Le traitement biologique des eaux résiduaires est assuré sur le site ou sous forme de traitement commun, avec d'autres eaux résiduaires industrielles ou avec les eaux usées municipales. Le traitement commun présente des avantages et des inconvénients (voir Section 4.3.8.4). Le traitement biologique d'un effluent complexe provenant d'un site de PCOF exige une communication poussée entre la production et la STEP. Il importe de protéger le traitement biologique des variations de propriétés de la matière première, par exemple sa charge ou sa toxicité (voir Sections 4.3.7.5, 4.3.8.4, 4.3.8.6 et 4.3.8.7). Lorsqu'il est impossible d'assurer un fonctionnement stable, il faut passer à une installation plus fiable (voir Sections 4.3.8.3 et 4.3.8.8). Cette modernisation peut inclure l'abandon du traitement commun avec les eaux usées municipales et l'adoption d'un traitement sur le site.

**Il relève des MTD de veiller à ce que l'élimination dans une station d'épuration commune ne donne pas globalement de moins bons résultats que ceux qui auraient pu être obtenus par un traitement sur le site. A cette fin, il convient de mesurer**

**régulièrement la dégradabilité/capacité d'élimination biologique (voir Section 4.3.8.5).**

#### **5.2.4.7.2 Taux d'élimination et niveaux d'émission**

En règle générale, le traitement biologique des eaux résiduaires permet d'obtenir des taux annuels moyens d'élimination de la DCO compris entre 93 et 97%. Il importe de bien comprendre que le taux d'élimination de la DCO n'est pas un paramètre isolé, mais qu'il dépend de la gamme des produits (colorants/pigments, azurants optiques, intermédiaires aromatiques, qui créent des charges réfractaires dans la plupart des flux d'eaux résiduaires d'un site), du degré de suppression des solvants (voir Section 4.3.7.18) et du degré de prétraitement des charges organiques réfractaires (voir Sections 4.3.8.7 et 4.3.8.10). Suivant le cas, une modernisation de la STEP biologique peut s'avérer nécessaire afin de corriger, par exemple, la capacité de traitement ou le volume du tampon, ou de mettre en œuvre une opération de nitrification/dénitrification ou une étape chimique/mécanique (voir par exemple la Section 4.3.8.8). Dans certains États membres, les AOX sont un paramètre de dépistage bien établi pour l'évaluation des composés organiques halogénés en solution aqueuse. Dans d'autres, le paramètre des AOX vient d'être mis en place et son application devra souvent être progressive. Le niveau d'émission des métaux lourds dépend principalement de la séparation et du prétraitement sélectif des flux d'eaux résiduaires (voir Section 4.3.7.22).

**Les MTD consistent à exploiter pleinement les possibilités de dégradation biologique de l'effluent total pour parvenir à des taux d'élimination de la DBO supérieurs à 99% et à des niveaux moyens d'émission annuelle de la DBO compris entre 1 et 18 mg/l. Ces concentrations se rapportent aux effluents après traitement biologique et sans dilution, par mélange avec l'eau de refroidissement, par exemple (voir Section 4.3.8.11).**

**Les MTD consistent à respecter les niveaux d'émission indiqués dans le Tableau 5.8.**

Moyennes annuelles*			
Paramètre	Niveau	Unité	Commentaire
DCO	12 à 250	mg/l	Voir section 4.3.8.10.
P total	0,2 à 1,5		La valeur supérieure est obtenue dans le cas d'une production consistant principalement en composés contenant du phosphore (voir sections 4.3.7.24, 4.3.8.16 et 4.3.8.17).
N inorganique	2 à 20		La valeur supérieure est obtenue dans le cas d'une production consistant principalement en composés organiques contenant de l'azote, ou pour des procédés de fermentation, par exemple (voir sections 4.3.2.11 et 4.3.8.14).
AOX	0,1 à 1,7		La valeur supérieure est obtenue dans de nombreux cas de production entraînant la formation d'AOX ou lors du prétraitement de flux d'eaux résiduaires à charge élevée d'AOX (voir sections 4.3.8.12 et 5.2.4.4.2).
Cu	0,007 à 0,1		Les valeurs supérieures résultent de l'utilisation délibérée de métaux lourds ou de composés de métaux lourds dans de nombreux procédés et du prétraitement des flux d'eaux résiduaires correspondants (voir sections 4.3.7.22, 4.3.8.1 et 5.2.4.5).
Cr	0,004 à 0,05		
Ni	0,01 à 0,05		
Zn	< 0,1		
Matières en suspension	10 à 20	Facteur de dilution	Voir section 4.3.8.7.
DIM <sub>p</sub>	1 à 2		La toxicité est également exprimée en toxicité aquatique (CE <sub>50</sub> ), voir aussi sections 4.3.8.7, 4.3.8.13 et 4.3.8.18.
DIM <sub>D</sub>	2 à 4		
DIM <sub>A</sub>	1 à 8		
DIM <sub>B</sub>	3 à 16		
DIM <sub>EU</sub>	1,5		

\* Les niveaux se rapportent aux effluents après traitement biologique et sans dilution, par mélange avec l'eau de refroidissement, par exemple.

**Tableau 5.8 : MTD pour les rejets de la STEP biologique**

#### 5.2.4.8 Surveillance de l'effluent total

La surveillance régulière de l'effluent total, y compris de la performance de la STEP biologique, permet à l'exploitant d'une installation polyvalente d'identifier les problèmes provoqués par les changements de produit, une campagne de production particulière ou même un lot de production particulier, et lui indique si les mesures rectificatives sont efficaces (par exemple, voir Section 4.3.8.8). La surveillance des charges réfractaires, des AOX et des métaux lourds indique si les stratégies de prétraitement ont fonctionné (par exemple, voir Sections 4.3.7.14 et 4.3.7.22). La fréquence des mesures doit refléter le mode d'exploitation de la production et la fréquence de changement des produits, ainsi que le rapport entre le volume du tampon et le temps de séjour dans la STEP biologique. Le Tableau 4.86 de la Section 4.3.8.21 donne un exemple concernant la fréquence des mesures.

**Il est considéré comme MTD de surveiller régulièrement l'ensemble des effluents entrant ou sortant de la STEP biologique en mesurant au moins les paramètres du tableau 5.1 (voir Section 4.3.8.21).**

##### 5.2.4.8.1 Suivi biologique

Lorsque des substances potentiellement écotoxiques sont manipulées ou produites, intentionnellement ou non (par exemple, production de principes actifs pharmaceutiques, de biocides ou de produits phytosanitaires), le suivi biologique permet d'identifier la toxicité aiguë résiduelle de l'effluent total, au lieu de rechercher au hasard un large éventail de substances possibles. Le suivi biologique est également une solution pour identifier des problèmes inhérents à un site de production, mais pas aussi visibles que les fluctuations d'autres données de surveillance. La fréquence du suivi biologique doit refléter le mode d'exploitation de la production et la fréquence de changement des produits. Lorsque le suivi biologique montre une toxicité résiduelle inquiétante, les causes de cette toxicité doivent être identifiées afin d'élaborer et d'appliquer des mesures rectificatives.

**Relève des MTD le fait de réaliser un suivi biologique régulier sur l'effluent total sortant de la STEP biologique lorsque des substances potentiellement écotoxiques sont traitées ou produites, intentionnellement ou non (voir sections 4.3.8.18 et 4.3.8.19).**

#### 5.2.4.8.2 Surveillance en continu de la toxicité

Si la toxicité résiduelle se révèle préoccupante (par exemple lorsqu'il est possible d'établir un lien entre des fluctuations de la performance de la STEP biologique et des campagnes de production critiques), le suivi biologique en continu associé à des mesures du COT en continu sert à identifier les situations critiques et permet à l'exploitant de réagir.

**Les MTD consistent à effectuer des contrôles de toxicité en continu, associés à des mesures du COT en continu si la toxicité aiguë résiduelle se révèle préoccupante (par exemple, voir Sections 4.3.8.7 et 4.3.8.20).**

### 5.3 Management environnemental

Un certain nombre de techniques de management environnemental sont considérées comme MTD. La portée (par exemple, le niveau de détail) et la nature du SME (par exemple, normalisé ou non) dépend généralement de la nature, l'échelle et la complexité de l'installation et de la gamme d'impacts écologiques qu'elle peut avoir.

Les MTD consistent à mettre en œuvre et respecter un Système de Management Environnemental (SME) qui intègre, selon les circonstances, les caractéristiques suivantes : (voir Chapitre 4)

- définition d'une politique environnementale pour l'installation, de la part des cadres supérieurs (l'engagement des cadres supérieurs est une condition préalable à l'application réussie d'autres caractéristiques du SME)
- planification et établissement des procédures nécessaires
- mise en œuvre des procédures, en accordant une attention particulière à
  - la structure et la responsabilité
  - la formation, la sensibilisation et la compétence
  - la communication
  - l'implication des employés
  - la documentation
  - le contrôle efficace des procédés
  - le programme d'entretien
  - la capacité d'intervention et de réponse en cas d'urgence
  - le respect de la législation en matière d'environnement.
- vérification de la performance et mise en place de mesures rectificatives, en accordant une attention particulière à
  - la surveillance et les mesures (*voir également le document de référence sur la surveillance des émissions*)
  - les mesures de prévention et de rectification
  - la tenue des journaux
  - l'audit interne indépendant (si possible), afin de déterminer si le SME se conforme aux dispositions prévues et s'il a été correctement mis en œuvre et tenu à jour
- l'examen périodique par les cadres supérieurs.

Trois caractéristiques supplémentaires, qui peuvent compléter les étapes ci-dessus, sont considérées comme des mesures de soutien. Néanmoins, leur absence ne met généralement pas en péril les MTD. Ces trois étapes supplémentaires sont :

- l'examen et la validation du système de management et de la procédure d'audit par un organisme de certification accrédité ou un vérificateur externe de SME
- la rédaction et la publication (et éventuellement la validation externe) d'une déclaration environnementale régulière décrivant tous les aspects environnementaux importants de l'installation.

Cette déclaration permet une comparaison des objectifs et valeurs cibles en matière d'environnement d'année en année, ainsi qu'une comparaison avec les installations de référence du secteur appropriées.

- la mise en œuvre et le respect d'un système normalisé reconnu au plan international, comme le SMEA ou l'EN ISO 14001:1996. Cette étape volontaire peut renforcer la crédibilité du SME. L'EMAS, en particulier, qui présente toutes les caractéristiques mentionnées ci-dessus, renforce la crédibilité. Néanmoins, les systèmes non normalisés peuvent être tout aussi efficaces en principe, à condition d'être correctement conçus et appliqués.

## 6 TECHNIQUES EMERGENTES

### 6.1 Amélioration du mélange

#### Description

La plupart des PCOF sont fabriqués dans des cuves agitées à fonctionnement discontinu qui servent au mélange, à la réaction et à la séparation (par exemple, cristallisation, extraction liquide / liquide). Il existe une très large gamme de modèles de cuves et d'axes d'agitation, qui ont tous des avantages et des inconvénients selon les exigences du procédé. Les conditions de mélange dans un réservoir à l'échelle industrielle sont assez différentes des conditions d'une cuve de laboratoire ou d'une cuve pilote, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur la performance du procédé. L'inadéquation des conditions de mélange sur une installation peut entraîner :

- un rendement plus faible que prévu (ce qui accroît la matière première utilisée et les déchets)
- l'utilisation d'un excédent de réactifs
- un emploi excessif de solvants (pour contrecarrer le mauvais mélange dans une cuve)
- une consommation énergétique excessive (à cause de l'agitation excessive, d'une mauvaise conception de l'agitateur ou de temps excessifs par lot)
- une mauvaise intégration des solides dans le procédé, provoquant des déchets de réactifs solides ou des temps excessifs par lot
- un mauvais transfert des réactifs gazeux, provoquant une utilisation excessive de gaz
- le rejet de certains lots en raison d'une variation de qualité du produit.

#### Avantages pour l'environnement

Ils varient selon les applications, mais les exemples classiques d'amélioration du mélange ont eu pour conséquence :

- une réduction de 50 % de la consommation de chlore
- une réduction de 50 % de la consommation de matière première ; une réduction de 75 % du volume des déchets (production de pigments)
- une réduction de 50 % des impuretés organiques dans le flux de déchet (traitement des déchets)
- une réduction de 90 % de l'emploi d'agent tensioactif (procédé de vidange de la poudre)
- une réduction de 65 % du temps par lot, et donc de la consommation énergétique (fabrication de gel)
- l'absence de travaux excessifs de conception d'un nouvel agitateur, permettant une réduction de 30 % de la consommation énergétique (usine de peinture).

#### Données d'exploitation

En s'assurant que l'opération de mélange est adéquate, on améliore l'efficacité de fonctionnement de l'installation et on réduit le nombre de lots défectueux.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Applicabilité

Potentiellement applicable à la plupart des procédés de PCOF. Il y a davantage d'opportunités au moment de la conception d'une nouvelle installation, mais les modernisations peuvent être rentables dans les installations et procédés existants. Les installations polyvalentes et multiproduits présentent moins d'opportunités, mais le fait d'envisager un changement d'échelle du mélange peut entraîner la sélection de la cuve la plus appropriée ou l'identification de problèmes importants susceptibles de se produire au cours du procédé, et qui rendent la modernisation souhaitable.

**Aspect économique**

La prévention des problèmes est plus rentable que les modernisations ultérieures, la perte de production ou le traitement du déchet au point de rejet.

**Moteur de la mise en œuvre**

Amélioration de l'aspect économique, augmentation de la production, amélioration de la qualité du produit.

**Littérature et installations de référence**

[104, BHR Group, 2005]

## 6.2 Intensification du processus

### Description

La plupart des PCOF sont fabriqués dans des cuves agitées à fonctionnement discontinu, qui servent au mélange, à la réaction et à la séparation (par exemple, cristallisation, extraction liquide / liquide). Cette technologie a l'avantage d'être bien comprise et très flexible. Néanmoins, ainsi que le décrit la Section 6.1, la performance est souvent inférieure à l'optimum. Même si l'on optimise le mélange dans les cuves agitées, des limites fondamentales (par exemple, la vitesse de mélange et le transfert thermique) peuvent toujours limiter la performance lors du changement d'échelle (voir Section 6.1).

L'abandon d'un fonctionnement discontinu en faveur de technologies intensifiées de réacteur à fonctionnement continu, à petite échelle, donne la possibilité de réaliser des changements progressifs en matière de performance environnementale. Une large gamme de ces technologies d'intensification du processus (IP) est disponible pour les procédés à phase unique ou phases multiples, notamment :

- réacteurs à mélangeur statique
- pompes
- réacteurs chimiques combinés à des échangeurs thermiques (réacteurs à échangeurs thermiques)
- réacteurs à disque rotatif
- réacteurs à écoulement oscillatoire
- technologie à forte gravité.

Les technologies IP sont complémentaires des technologies de microréacteur (Section 4.1.4.6) et peuvent être appliquées lorsque l'on souhaite accroître la production (10 à 10 000 tonnes par an) et que le principe d'augmentation du nombre de microréacteur atteint ses limites.

### Avantages pour l'environnement

Ils varient selon les applications, mais les exemples classiques d'avantages pour l'environnement des technologies IP sont :

- réduction de 99 % du niveau d'impuretés présentes dans le procédé d'hydrosilylation, ce qui améliore la valeur du produit tout en réduisant l'excès de réactifs d'environ 20 % et en supprimant le besoin d'un solvant supplémentaire
- réduction à plus de 70 % de la consommation énergétique (chiffre classique pour une gamme de procédés étudiés, obtenu par la réduction substantielle du temps passé à mélanger et par la capacité à intégrer la chaleur)
- réduction à plus de 99 % du volume du réacteur pour les procédés potentiellement dangereux, ce qui amène à des opérations bénéficiant d'une sécurité inhérente.

L'association entre l'IP et la chimie verte (Section 4.1.1), la sélection des solvants (Section 4.1.3) et les conditions alternatives de synthèse et de réaction (Section 4.1.4) produisent les meilleurs avantages pour l'environnement.

### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

### Données d'exploitation

Le développement d'un procédé intensifié et continu peut prendre davantage de temps et les procédures de démarrage et d'arrêt d'exploitation nécessitent des précautions. Une fois qu'elles fonctionnent en conditions stables, ces technologies offrent des procédés fiables, avec peu d'interventions manuelles et sans variation de qualité des lots.

### Applicabilité



L'IP est parfaitement adaptée aux procédés chimiques à la rapidité inhérente (avec des temps de réaction inférieurs à quelques minutes). De nombreux procédés conçus de manière classique peuvent faire exception, mais il est souvent possible d'avoir recours à des conditions chimiques améliorées, ce qui permet d'exploiter efficacement les technologies IP. L'existence de solides, en tant que réactif, catalyseur ou produit, peut engendrer des difficultés dans certaines technologies IP (cependant bien moindres qu'avec les microréacteurs). Il y a davantage d'opportunités au moment de la conception d'une nouvelle installation, mais les modernisations peuvent être rentables dans les installations et procédés existants.

L'IP peut être appliquée à des installations polyvalentes et multiproduits, par l'intermédiaire d'installations reconfigurables "prêtes à l'emploi".

### **Aspect économique**

L'intérêt économique dépend de l'application : il peut s'agir d'une amélioration de la qualité du produit (et donc de la valeur), d'une augmentation du rendement du produit ou d'une réduction de l'utilisation de la matière première et du solvant. Les économies d'investissement pour une installation d'IP se situent habituellement entre 50 et 70 %, par rapport à une installation classique.

### **Moteur de la mise en œuvre**

Amélioration de l'aspect économique, augmentation de la production, amélioration de la qualité du produit, amélioration de la sécurité inhérente.

### **Littérature et installations de référence**

[105, Stankiewicz, 2004]

### 6.3 Synthèse organique assistée par micro-ondes

#### Description

La synthèse organique assistée par micro-ondes (SOM) se sert de l'énergie de micro-ondes pour chauffer une substance et ainsi déclencher des réactions chimiques. Le rayonnement par micro-ondes chauffe efficacement les matières grâce à un effet de « chauffage diélectrique par micro-ondes ». Ce phénomène dépend de la capacité d'une substance particulière (solvant ou réactif) à absorber l'énergie des micro-ondes et à la convertir en chaleur. Le rayonnement assure un chauffage interne efficace en associant directement l'énergie des micro-ondes aux molécules. L'énergie du photon micro-onde est trop faible pour casser les liaisons chimiques ; les micro-ondes ne peuvent donc pas induire de réactions chimiques.

Le chauffage par micro-ondes permet de réaliser rapidement et facilement une large palette de réactions, parmi lesquelles les alkylations allyliques, les métathèses par fermeture de cycle, les cycloadditions, l'activation de la liaison C-H, de nombreux réarrangements et des réactions de chimie combinatoire utilisant des substrats à base de polymère. Cette technique est capable de contenir des réactions impliquant des solvants surchauffés. Elle permet l'emploi de solvants à partir desquels il est facile d'isoler les produits.

#### Avantages pour l'environnement

- augmentation de l'efficacité énergétique (liée à l'amélioration considérable des vitesses de réaction, à l'augmentation des rendements et à la diminution des sous-produits)
- suppression possible du catalyseur en métal de transition et donc suppression des déchets toxiques
- excellent contrôle des paramètres de la réaction.

#### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

#### Données d'exploitation

« La combinaison du chauffage diélectrique rapide par micro-ondes et d'une technologie en cuve étanche (autoclave) sera très probablement la méthode de choix pour réaliser la SOM à l'avenir » [107, Kappe, 2004].

Le choix du solvant ne dépend pas du point d'ébullition, mais des propriétés diélectriques du milieu réactif, qui sont faciles à régler, par exemple en ajoutant des substances fortement polaires, comme les liquides ioniques.

#### Applicabilité

Applicable à un certain nombre de types de réaction. Technologie simple (simplicité de programmation et facilité d'utilisation) et efficace.

Actuellement, plusieurs litres peuvent être traités en une seule fois. Les réacteurs à flux continu sont maintenant disponibles pour les cavités à la fois unimodales et multimodales qui permettent la préparation de plusieurs kilogrammes de matière. Toutefois, à l'heure actuelle, il n'existe aucun exemple publié et documenté de l'utilisation d'une technologie micro-onde pour la synthèse organique à une échelle de production supérieure à une tonne par lot. Plusieurs fabricants de systèmes micro-ondes tentent de transférer cette technologie du laboratoire aux installations de traitement.

#### Aspect économique

- réduction du temps de réaction (minutes au lieu d'heures), augmentation du rendement et réduction de la quantité de sous-produits
- augmentation des coûts d'équipement (bien plus élevés que ceux d'un équipement de chauffage classique).

#### **Moteur de la mise en œuvre**

- amélioration de la synthèse des produits chimiques fins.

#### **Littérature et installations de référence**

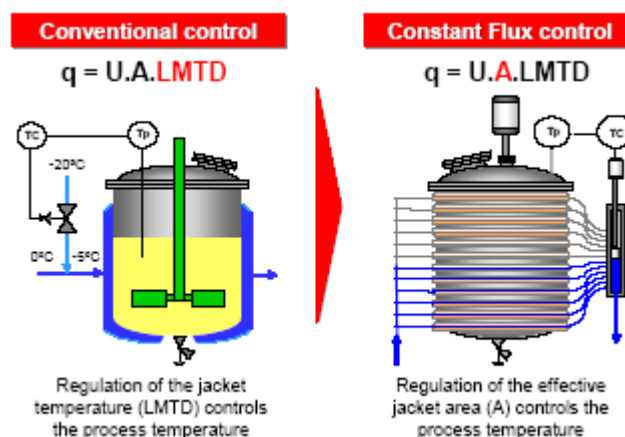
[107, Kappe, 2004], [93, Leadbeater, 2004]

## 6.4 Systèmes de réacteur à flux constant

### Description

Le concept de « flux constant » peut s'appliquer à la plupart des dispositifs de transfert thermique et des modèles de réacteurs (discontinu, semi-continu et continu). Cependant, la version la plus perfectionnée du flux constant est son application au réacteur agité à fonctionnement continu, l'équipement de procédé le plus courant dans une installation de fabrication pharmaceutique/chimique moderne.

Les réacteurs agités à flux constant utilisent un principe de régulation de température fondamentalement différent de celui des modèles classiques. Alors que les réacteurs agités classiques maîtrisent la température du procédé en régulant celle de l'enveloppe de chauffage/refroidissement, les réacteurs agités à flux constant disposent de zones variables de transfert thermique (voir Figure 6.1 ci-dessous). Sur la Figure,  $q = U \cdot A \cdot \text{LMTD}$  est l'équation de transfert thermique, où  $q$  = chaleur ajoutée ou retirée par l'échangeur thermique (W),  $U$  = coefficient de transfert de chaleur ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ),  $A$  = zone de transfert thermique ( $\text{m}^2$ ) et LMTD = différence de température moyenne entre l'enveloppe et le procédé (K).



**Figure 6.1 : comparaison entre la régulation classique de la température et la régulation à flux constant**

La surface variable provient de la division de l'enveloppe en une multitude d'éléments de transfert thermique régulés indépendamment (les conduits d'alimentation et de retour vers les éléments individuels de l'enveloppe sont reliés à des collecteurs communs). Le collecteur de sortie est équipé d'un piston motorisé qui sert à réguler le nombre d'éléments de transfert thermique en service.

L'utilisation de cette zone en tant que paramètre principal de régulation, en association avec l'utilisation de petits éléments de transfert thermique, fournit des capacités de rendement uniques :

- la surveillance du procédé jouit d'une précision sans précédent, grâce à la calorimétrie par bilan thermique
- la régulation de la température du procédé est plus fine, plus rapide et plus stable que les techniques classiques
- les conditions de procédé sont meilleures dans la cuve
- l'utilisation du fluide de transfert thermique est plus efficace.

### Avantages pour l'environnement

La surveillance en direct et en continu (par l'intermédiaire de la calorimétrie) des procédés présente les avantages suivants pour l'environnement :

- détection précise des points finaux des procédés : amélioration du rendement du produit et réduction des déchets

- détection précise des points fins des procédés : amélioration de l'utilisation de l'installation et réduction des coûts énergétiques associés à la prolongation inutile du temps par lot
- identification des réactions d'emballement potentielles : réduction des risques environnementaux associés.

L'amélioration de la régulation de température grâce au flux constant peut améliorer la sélectivité de la réaction (et les conditions du procédé) et par conséquent, la qualité et le rendement du produit. Il en découle naturellement une réduction de la quantité de déchets.

Enfin, le flux constant a une approche totalement différente de la régulation de température des procédés. Comparé au système à fluide de transfert thermique, il permet les améliorations suivantes en termes d'environnement :

- baisse de plus 90 % de l'énergie de pompage nécessaire pour faire circuler le fluide de transfert thermique
- réduction du chauffage absolu et de l'énergie de refroidissement nécessaires pour réguler la température du fluide de transfert thermique
- réduction du stock de fluide de transfert thermique exigé, ce qui réduit la consommation de fluide de transfert thermique.

### Effets croisés

*Aucune interaction n'est jugée probable.*

### Données d'exploitation

Le flux constant peut être exploité de la même manière que la totalité, en théorie, des réacteurs agités classiques :

- capacité volumétrique : de 100 ml à 100 000 litres
- matériau de construction : acier inoxydable, Hastelloy, verre, acier vitrifié ou autres alliages
- pression d'exploitation : selon les besoins
- température d'exploitation : selon les besoins
- valeurs de U (coefficient global de transfert thermique) équivalent ou meilleur que celui des réacteurs classiques à enveloppe et à fonctionnement discontinu.

### Applicabilité

Le flux constant est applicable en théorie à tous les modèles de cuve à fonctionnement discontinu, quelle que soit l'échelle. Les modèles conviennent aux applications de laboratoire, ainsi qu'aux applications pilotes et industrielles. Le concept du flux constant peut être appliqué aux cuves à fonctionnement discontinu accueillant, par exemple, des réactions de synthèse chimique, des cristallisations, polymérisations et fermentations.

Par ailleurs, le concept du flux constant est adapté aux réacteurs fonctionnant en continu. Toutefois, les développements dans ce domaine n'en sont qu'à leurs débuts.

### Aspect économique

La possibilité de surveiller un procédé en direct permet son amélioration et son optimisation en continu. Cela offre d'importants avantages économiques du point de vue de la performance opérationnelle de l'installation. Le niveau de cet avantage économique va cependant dépendre du ou des procédés particuliers et de la nature de l'installation exploitée.

Le coût d'investissement dans le flux constant est souvent faible comparé aux avantages opérationnels potentiels.

### Moteur de la mise en œuvre

Au sein de l'industrie pharmaceutique, le programme Process and Analytical Technology (PAT, technologie de procédé et d'analyse) du FDA ouvre la voie à l'adoption de techniques analytiques pour la fabrication de produits pharmaceutiques. Le flux constant constitue un outil d'analyse précis, simple et polyvalent dans l'environnement de fabrication primaire.

De façon plus générale, les avantages économiques du flux constant (amélioration du rendement et de la qualité du produit, réduction des coûts d'exploitation) suscitent un intérêt croissant chez beaucoup d'industriels du secteur chimique, dans de nombreux domaines d'application.

#### **Littérature et installations de référence**

[109, Ondrey, 2005], [110, A. Desai et R. Pahngli, 2004], [111, Ashe, 2004], [112, Hairston, 2003], [113, Ashe, 2002]

## 7 CONCLUSIONS

### 7.1 Qualité de l'échange d'informations

#### Durée du travail

L'échange d'informations relatif aux meilleures techniques disponibles pour la fabrication de produits de chimie organique fine s'est déroulé entre 2003 et 2005. Il a fallu 25 mois pour collecter les informations, rédiger la première version puis la version définitive du document, à partir des commentaires recueillis lors de deux consultations et de la réunion finale du GTT. Le Tableau 4.1 présente les étapes de la réalisation.

Réunion de mise en place	26 - 28 mai 2003
Première version	Février 2004
Deuxième version	Décembre 2004
Réunion finale du groupe de travail technique (GTT)	27 - 30 juin 2005

**Tableau 7.1 : calendrier des travaux sur le BREF relatif aux produits de chimie organique fine**

#### Sources d'information ayant permis l'élaboration de ce document

Certains rapports ont été rédigés spécifiquement afin de fournir des informations précises nécessaires à l'élaboration de ce document. Les rapports présentés par l'Allemagne [15, Köppke, 2000, 50, UBA, 2001], l'Espagne [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003] et le CEFIC [18, CEFIC, 2003] sont les pierres angulaires de la première version.

Une grande partie des informations a été recueillie lors de la visite de 28 sites de production en Espagne, Irlande, France, Finlande, Suède, Hongrie, Autriche, Suisse, Allemagne, Italie et au Royaume-Uni [58, Serr, 2003, 91, Serr, 2004], généralement organisée et accompagnée par un ou plusieurs membres du GTT. Beaucoup d'autres sources ont par ailleurs fourni des informations et des exemples de bonnes pratiques, notamment des groupes informels de l'industrie et des Etats membres, un certain nombre d'entreprises individuelles (ce document intègre les données de 115 installations de référence) et des sources souhaitant garder l'anonymat.

Ce document a été élaboré à partir d'environ 1 000 commentaires se rapportant à la première version et environ 800 commentaires sur la deuxième version. Les principaux sujets de discussion de la réunion finale ont été la sélection des techniques de récupération/réduction des COV, le choix d'un traitement des eaux résiduaires sur le site ou hors du site et le prétraitement des flux d'eaux résiduaires.

#### Niveau de consensus

L'échange d'informations a été fructueux et un niveau élevé de consensus a pu être atteint, tant au cours qu'à l'issue de la réunion finale du groupe de travail technique. Aucun avis divergent n'a été enregistré. Cependant, il a été constaté que les soucis croissants de confidentialité entravaient considérablement les travaux.

## 7.2 Recommandations pour de futurs travaux

### Donner un aperçu quantifié des niveaux d'émission et de consommation du secteur des PCOF

Les problèmes essentiels concernant l'environnement dans le secteur des PCOF sont décrits de manière générale à la Section 1.2. Toutefois, le Chapitre 3 « Niveaux actuels d'émission et de consommation » de ce document ne présente que les niveaux d'émission de certaines installations de référence et, à l'exception de la Figure 3.1 et du Tableau 3.6, aucune donnée ou information concrète n'était disponible pour proposer un aperçu plus détaillé des rejets du secteur des PCOF dans son ensemble. Cet aperçu pourrait faire l'objet d'un travail futur.

### Mieux appréhender la situation des COV émis par les installations de PCOF

La production des PCOF est une fabrication menée en discontinu dans des installations polyvalentes, qui comprend également des chaînes de production consacrées à la fabrication en plus grandes quantités, en mode discontinu, semi-continu ou continu. La situation est, par conséquent, extrêmement variable et l'échange d'informations a montré qu'un état des lieux classique des émissions de COV peut induire en erreur. Le Tableau 7.2 énumère les sujets importants.

Sujet	Commentaire
Surveillance et interprétation des niveaux des émissions captées à la source	La grande variabilité des débits volumétriques d'émission gêne l'interprétation des niveaux d'émission. De futurs travaux pourraient s'appuyer sur les données issues des MTD des Sections 5.2.1.1.4 et 5.2.1.1.5 sur la surveillance des courbes d'émission et la surveillance continue.
Emissions diffuses et fugitives	L'échange d'informations n'a pas fourni suffisamment de données pour permettre une évaluation du rôle et de la part des émissions diffuses/fugitives dans les émissions totales de COV.
Système unifié de classification des composés COV	La diversité des systèmes de classification des émissions atmosphériques au sein de l'Europe constituait un obstacle au travail sur les PCOF lorsqu'il s'agissait de différencier les composés plus ou moins nocifs.

**Tableau 7.2 : recommandations pour les futurs travaux relatifs aux émissions de COV dans l'air**

### Evaluer les plates-formes de traitement commun des eaux résiduaires des PCOF

L'échange d'informations sur les PCOF souligne l'importance de combiner le prétraitement des flux d'eaux résiduaires et le traitement biologique de l'eau résiduaire de l'effluent total. Le traitement faisant appel à l'oxydation humide à haute pression avec O<sub>2</sub> en conditions alcalines sur une plate-forme de prétraitement commun, décrit à la Section 4.3.7.4, offre une réponse très efficace et très flexible aux contraintes imposées par les flux d'eaux résiduaires des sites de PCOF (voir la MTD de la Section 5.2.4), en particulier lorsque de nombreux sites de PCOF se trouvent dans la même zone. Il permet en même temps de traiter les boues issues du traitement biologique de l'eau résiduaire (voir également Tableau 7.3). De futurs travaux pourraient se concentrer sur une évaluation plus approfondie des aspects économiques de cette approche et la comparer aux stratégies individuelles de traitement de l'eau résiduaire.

### Evaluer les procédés de formulation

De nombreux produits de la synthèse chimique, notamment les colorants/pigments, biocides/produits phytosanitaires ou explosifs, sont livrés en formulations, mélanges ou suspensions normalisées. De telles installations de fabrication peuvent être techniquement reliées à l'unité de synthèse et sont éventuellement liées au rythme des campagnes de production ou des opérations discontinues. Les activités de formulation peuvent provoquer des émissions, par exemple des COV provenant du solvant résiduel, des particules issues de la manutention, de l'eau de lavage due au rinçage/nettoyage ou des flux d'eaux résiduaires



provenant d'opérations supplémentaires de séparation. De futurs travaux pourraient partir des informations de la Section 2.7.1 et évaluer plus en détail les procédés de formulation.

### Autres sujets

Dans certains cas, l'échange d'informations n'a pas établi de base suffisante pour une évaluation sur le principe des MTD, ou bien les conclusions correspondantes devaient être d'ordre général. Le Tableau 7.3 énumère les sujets identifiés lors de la réunion finale du GTT.

Sujet	Commentaire
Traitement des boues provenant du traitement de l'eau résiduaire	Voir, par exemple les Sections 4.3.7.4, 4.3.7.22 et 5.2.4.5. De futurs travaux pourraient évaluer les différentes options.
Extraction à partir de produits naturels	Procédé important pour obtenir des matières premières à partir de produits naturels, voir Sections 2.7.2 et 4.1.5.
Traitement des explosifs résiduaires	Fréquemment effectué sur les sites de production d'explosifs, voir Section 2.5.8.

**Tableau 7.3 : sujets sur lesquels trop peu d'informations ont été recueillies pour une évaluation sur le principe des MTD**

### Thèmes suggérés pour de futurs travaux de R&D

La plupart des PCOF sont fabriqués dans des cuves agitées à fonctionnement discontinu, qui servent au mélange, à la réaction et à la séparation (par exemple, cristallisation, extraction liquide / liquide). Cette technologie a l'avantage d'être bien comprise et très flexible. Néanmoins, la performance est souvent inférieure à l'optimum (voir Section 6.2). Le Chapitre « Techniques émergentes » décrit plusieurs procédés alternatifs. D'autres exemples et leur première application à l'échelle industrielle sont présentés au Chapitre 4, parmi les techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD (par exemple, voir Section 4.1.4.6). Bien que l'on considère que ces techniques offrent des avantages environnementaux, ces déclarations restent généralement vagues. Une R&D future pourrait apporter davantage d'informations, en particulier sur les avantages environnementaux, les effets croisés et l'applicabilité de ces techniques.

L'évaluation globale des effluents (EGE) a été proposée comme outil d'évaluation de l'efficacité du traitement de l'eau résiduaire. L'EGE fait appel à des essais biologiques pour évaluer la toxicité, la persistance et la bioaccumulation. La boîte à outils EGE propose plusieurs essais solides, la plupart concernant la toxicité aiguë et la bioaccumulation. Il convient cependant de se pencher davantage sur la persistance et la toxicité chronique et il faudrait mener des études de cas pour prouver "l'accessibilité" dans le contexte des PCOF (voir Section 4.3.8.19).

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 pourraient contribuer utilement aux révisions futures du BREF. Les lecteurs sont donc invités à informer le BEPRIP de tout résultat de recherche présentant un intérêt pour ce document (voir également la préface du BREF).

## 8 GLOSSAIRE

### 8.1 Abréviations et définitions

#### A

AC	Adsorption et élimination du carbone.
ADI	Alcool dénaturé à usage industriel.
ADR	Accord européen relatif au transport routier international des marchandises dangereuses.
AELE	Association Européenne de Libre-Echange.
AOX	Composé organohalogéné adsorbable. Les halogènes adsorbables à base organique présents dans l'eau sont mesurés de la manière suivante : les substances organiques d'un échantillon d'eau sont adsorbées sur du charbon actif (sans halogène), lequel est ensuite dilué dans une solution de nitrate de sodium, afin d'en retirer tous les ions chlorures (halogènes minéraux). Après quoi, on brûle le charbon dans un flux d'oxygène et l'on détermine la quantité de chlorure d'hydrogène ainsi obtenu. Seuls le chlore, le brome et l'iode (et non les composés fluorés à fort impact écologique) font l'objet d'une quantification selon cette méthode. Le brome et l'iode sont comptabilisés en tant que Cl. Les AOX s'expriment en mg Cl/l ou mg Cl/g de substance.
API	Automate programmable industriel.

#### B

Barrage de confinement	Dispositif flottant ou immobile composé de plastique, de matériaux naturels ou synthétiques qui sert à confiner une dispersion accidentelle, par exemple de pétrole, à l'intérieur ou à l'extérieur d'une zone particulière. Les barrages de confinement sont de nombreuses formes, tailles et sortes ; ils peuvent être utilisés sur la terre ferme et sur l'eau.
BEPRIP	Bureau européen pour la prévention et la réduction intégrées de la pollution.
Biodégradabilité	Capacité d'une substance organique à être oxydée par les bactéries. Mesurée à l'aide des tests de DBO (tests OCDE 301 A à F), elle s'appuie sur les processus de biodégradation qui se déroulent dans les installations de traitement biologique des eaux résiduaires et s'exprime habituellement en pourcentage de la substance.
BPC	Biphényle polychloré.
BPF	Bonne pratique de fabrication.
BPFA	Bonnes pratiques de fabrication actuelles, relatives à la fabrication, au traitement, à l'emballage ou à la détention de médicaments.
BREF	Documents de référence des MTD.

#### C

Capacité d'élimination biologique	<p>Capacité d'une substance organique à être supprimée des effluents par tous les mécanismes d'élimination (y compris la biodégradation) d'une station d'épuration biologique. Elle est déterminée par le test OCDE 302 B, qui définit l'effet total des mécanismes suivants dans une installation de traitement biologique :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>biodégradation (mesurée sur une longue période, jusqu'à 28 jours, afin de rendre compte de la biodégradation de substances nécessitant le développement de bactéries spécialement acclimatées capables de les digérer)</li> </ul>
-----------------------------------	--

- adsorption sur boues activées
  - stripage des substances volatiles
  - processus d'hydrolyse et de précipitation
- Elle s'exprime habituellement en pourcentage de la substance.

CAS	Chemical Abstracts Service.
CE	Communauté Européenne.
CE <sub>50</sub>	Concentration efficace médiane indiquant une toxicité aiguë. La procédure de détermination de la CE <sub>x</sub> s'appuie sur des données d'analyse statistique. Elle nécessite au moins cinq couples concentration/réponse, dans lesquels la réponse doit se situer entre 0 et 100%. Le niveau CE <sub>50</sub> représente la concentration ayant un effet néfaste mesurable sur 50% de la population test. Voir également « DIM ».
CEFIC	Conseil Européen des Fédérations des Industries Chimiques.
CFC	Chlorofluorocarbone.
CFR	Code of Federal Regulations, code de la réglementation fédérale qui regroupe les règles générales et permanentes publiées au Federal Register par les ministères et agences du gouvernement fédéral américain.
Charge organique réfractaire	Part de la charge organique d'un flux d'eau résiduaire qui ne peut être éliminé de manière biologique d'après les résultats d'un essai correspondant, par exemple le test de Zhan-Wellens.
CHC	Hydrocarbure chloré.
CHC séparables	Hydrocarbures chlorés pouvant être retirés de l'eau par stripping, rectification, extraction et plusieurs de ces techniques combinées.
CHF	Franc suisse.
CL(T)	Concentration létale à une durée d'exposition donnée.
CMR	Cancérogène, mutagène, reprotoxique.
COD	Carbone organique dissous.
COT	Carbone organique total.
COV	Composé organique volatil.
CP	Capacité thermique massique. Débit massique multiplié par la capacité thermique.
<b>D</b>	
DBO	Demande biologique en oxygène. Mesure de l'oxygène consommé par les bactéries pour transformer biochimiquement en dioxyde de carbone et en eau les substances organiques présentes dans l'eau. La consommation d'oxygène augmente proportionnellement à la charge organique. Par conséquent, si l'effluent contient beaucoup de matière organique, la quantité d'oxygène peut descendre en dessous du seuil permettant la vie aquatique. Les tests de DBO sont réalisés à 20 °C dans une solution diluée et la quantité d'oxygène est déterminée au bout de 5 jours, 7 jours, ou moins fréquemment, 30 jours. Les mesures correspondantes sont notées DBO <sub>5</sub> , DBO <sub>7</sub> et DBO <sub>30</sub> . Les valeurs sont exprimées en : <ul style="list-style-type: none"> <li>• mg O<sub>2</sub>/l (effluent) ou</li> <li>• mg O<sub>2</sub>/g (substance).</li> </ul>

DCO	<p>Demande chimique en oxygène.</p> <p>Quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement les substances organiques et minérales contenues dans l'eau.</p> <p>Les tests mesurant la DCO sont réalisés aux environs de 150 °C en présence d'un oxydant puissant, habituellement du bichromate de potassium. Afin d'évaluer la consommation d'oxygène, on détermine la quantité de chrome VI réduit en chrome III avant de convertir la valeur obtenue en équivalent oxygène. Les valeurs sont généralement exprimées en :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• mg O<sub>2</sub>/l (effluent) ou</li> <li>• mg O<sub>2</sub>/g (substance).</li> </ul>
DEM	Mark allemand (Deutsche Mark).
DeNO <sub>x</sub>	Suppression des oxydes d'azote dans les gaz résiduaux.
DIF	Détecteur à ionisation de flamme.
DIM <sub>P, D, A, B, EU</sub>	<p>Dilution inoffensive minimale.</p> <p>L'effluent total est dilué jusqu'à ce que l'on observe plus aucun effet sur les organismes testés, habituellement des poissons (P), daphnies (D), algues (A) ou bactéries luminescentes (B). EU indique la génotoxicité. Le test DIM ne nécessite pas de rapport concentration/réponse, la procédure est donc plus simple que la détermination du CE<sub>50</sub>, mais il n'existe pas d'évaluation statistique ni de limite fiable. Dans le test DIM<sub>P</sub>, les œufs de poisson remplacent de plus en plus souvent les poissons eux-mêmes, sans que l'appellation « DIM<sub>P</sub> » en soit modifiée ; les valeurs demeurent également cohérentes.</p>
DMF	Diméthylformamide.
DMSO	Diméthylsulfoxyde.
<b>E</b>	
ECPA	Association européenne pour la protection des cultures.
EGE	<p>Evaluation globale des effluents.</p> <p>Evaluation des effets écotoxicologiques (persistance, bioaccumulation et toxicité) dans l'échantillon global d'effluents. Deux procédures servent habituellement à établir les niveaux de toxicité : le CE<sub>50</sub> et le DIM.</p>
EH	Electrofiltre humide.
EMPA	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt.
EOX	Halogène organique extractible.
EPA	Environmental Protection Agency, agence de protection de l'environnement américaine.
ESIG	European Solvents Industry Group, groupe européen des producteurs de solvants.
ESIS	European Existing Substances Information System, système européen d'information sur les substances chimiques.
ESS	Environnement, santé et sécurité.
EUR	Euro.
<b>F</b>	
FDA	Federal Drug Administration, secrétariat américain aux produits alimentaires et pharmaceutiques.

**G**

GDCh Gesellschaft Deutscher Chemiker, société des chimistes allemands.

GRV Grand récipient pour vrac.

GTT Groupe de travail technique.

**H**

HAP Hydrocarbure aromatique polycyclique.

HH Hydrocarbure halogéné.

HMX Octogène ou cyclotétraméthylène-tétranitramine, explosif à point de fusion élevé.

HNS Hexanitrostilbène.

**I**

IEP Livre irlandaise.

IP Intensification du processus.

IPPC Prévention et réduction intégrée de la pollution.

ISO Organisation internationale de normalisation.

I-TEQ Equivalent toxique international des dioxines/furannes.

LIE Limite inférieure d'explosivité.

**M**

MEC Méthyl éthyl cétone.

MIBC Méthyl isobutyl cétone.

MITI Ministère du Commerce international et de l'Industrie, Japon.

MON Mode opératoire normalisé.

MTBE Méthyl tertibutyl éther.

MVS Matières volatiles en suspension.

MW Mégawatt.

**N**

NC Nitrocellulose.

NEC Nouvelle entité chimique.

NEP Nettoyage en place.

NG Nitroglycol.

nm Nanomètre.

NPA Nitrate de peroxyacétyle.

**O**

OCDE Organisation de Coopération et de Développement Economiques.

OE Oxyde d'éthylène.

OGM	Organisme génétiquement modifié.
OT	Oxydant thermique.
OTPP	Oxyde de triphényl phosphine.
<b>P</b>	
PAP	Principe actif pharmaceutique.
PCDD	Polychlorodibenzo para-dioxine.
PCDF	Polychlorodibenzo furanne.
PCOF	Produit de chimie organique fine.
PECO	Pays d'Europe Centrale et Orientale.
PEG	Polyéthylène glycol.
PETN	Tétranitrate de pentaérythritol.
Phrases R	Phrases normalisées indiquant le risque spécial encouru lors de l'utilisation d'une substance dangereuse. Les phrases R se trouvent dans l'annexe III de la Directive 67/548/CEE sur le rapprochement des lois, règlements et dispositions administratives concernant la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.
PME	Petite ou moyenne entreprise.
POP	Polluant organique persistant.
PTFE	Polytétrafluoréthylène, plus connu sous le nom commercial Téflon®.
QI	Qualification d'installation.
QO	Qualification opérationnelle.
<b>R</b>	
R&D	Recherche et développement.
R.-U.	Royaume-Uni de Grande Bretagne et d'Irlande du Nord.
R40	Effet cancérigène suspecté - preuves insuffisantes (voir aussi « phrases R » ci-dessus).
R45	Peut provoquer le cancer (voir aussi « phrases R » ci-dessus).
R46	Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires (voir aussi « phrases R » ci-dessus).
R49	Peut provoquer le cancer par inhalation (voir aussi « phrases R » ci-dessus).
R60	Peut altérer la fertilité (voir aussi « phrases R » ci-dessus).
R61	Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant (voir aussi « phrases R » ci-dessus).
RSC	Réduction sélective catalytique.
RSNC	Réduction sélective non catalytique.
RTD	Recherche, technologie et développement.

**S**

SCAS	Boues activées en semi-continu.
SDT	Solides dissous totaux.
SMEA	Système de Management Environnemental et d'Audit.
SOM	Synthèse organique assistée par micro-ondes.

**T**

T+	Très toxique par inhalation, au contact de la peau et en cas d'ingestion.
TAA	Comité technique préposé à la sécurité des installations auprès du ministère fédéral allemand de l'Environnement, de la Préservation de la nature et de la Sûreté nucléaire.
TATB	Triamino-1,3,5 trinitro-2,4,6 benzène.
THF	Tétrahydrofuranne.
TMT	Trimercapto-triazine.
TNT	Trinitrotoluène-2,4,6.
Toxicité aquatique	<p>Mesure des effets d'un polluant sur la vie aquatique. Les techniques les plus couramment employées sont les suivantes :</p> <p>CI<sub>10</sub> = concentration inhibitrice de croissance bactérienne (10% d'inhibition). Les concentrations supérieures à la valeur de CI<sub>10</sub> peuvent perturber fortement l'efficacité d'une installation de traitement biologique, voire empoisonner complètement les boues activées.</p> <p>CL<sub>50</sub> = concentration létale (50% de mortalité). Cette mesure représente la concentration aqueuse d'une substance provoquant la mort de 50% d'une population de poissons.</p> <p>CE<sub>50</sub> = concentration efficace (effet sur 50% des organismes). Cette mesure est prise sur des organismes particulièrement sensibles, tels que les daphnies et les algues.</p> <p>Au vu des mesures ci-dessus, la toxicité aquatique d'un polluant se définit ainsi :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• extrêmement toxique : &lt; 0,1 mg/l</li> <li>• très toxique : 0,1 - 1 mg/l</li> <li>• toxique : 1 - 10 mg/l</li> <li>• modérément toxique : 10 - 100 mg/l</li> <li>• inoffensif : &gt; 100 mg/l</li> </ul>

TPP	Triphényl phosphine.
-----	----------------------

**U**

U.S.A.	Etats-Unis d'Amérique.
UBA	Umweltbundesamt, agence fédérale allemande pour l'environnement.
UE	Union Européenne.
USD	Dollar américain.
UV	Ultraviolet.

**V**

v/v	Rapport volume sur volume.
VLE	Valeur limite d'émission.

VP	Validation du processus.
<b>W</b>	
wt-%	Pourcentage du poids.
w/w	Rapport poids sur poids.
WWTP	Usine de traitement des eaux usées.



## 9 ANNEXES

### 9.1 Description des installations de référence

Le Tableau 9.1 énumère les installations de référence dont les informations ou les données ont été employées dans ce document, à condition que la source d'information cite une installation précise. D'autres informations ou données proviennent de contributions qui ne nommaient pas d'installation en particulier. L'ordre de numérotation n'a pas de signification particulière, le numéro sert seulement à identifier les installations tout au long de ce document. Les lettres indiquent quant à elles le type de production, selon le code suivant :

		Nombre d'occurrences
A	PAP	51
B	Biocides et/ou produits phytosanitaires	14
D	Colorants et/ou pigments	13
E	Explosifs	8
F	Arômes et/ou parfums	6
I	Intermédiaires	73
L	Grand site intégré à production multiple	2
O	Azurants optiques	2
V	Vitamines	3
X	Autres PCOF	27

Installation	Production
001A, I	PAP, intermédiaires
002A	PAP
003F	Parfums
004D, O	Azurants optiques, colorants
005A	PAP
006A, I	PAP, intermédiaires
007I	Intermédiaires
008A, I	PAP, intermédiaires
009A, B, D	PAP, agents de protection active des plantes, colorants
010A, B, D, I, X	PAP, agents de protection active des plantes, colorants, intermédiaires, autres produits de chimie organique fine, acide sulfurique, acétaldéhyde, C1-CHC
011X	Photostabilisants, antioxydants, inhibiteurs de corrosion, additifs, stabilisants
012X	Spécialités organiques et inorganiques
013A, V, X	PAP, vitamines, produits de chimie organique fine
014V, I	Vitamines, intermédiaires
015D, I, O, B	Colorants, intermédiaires, azurants optiques, substances antimicrobiennes
016A, I	PAP, intermédiaires
017A, I	PAP, intermédiaires
018A, I	PAP, intermédiaires
019A, I	PAP, intermédiaires
020A, I	PAP, intermédiaires
021B, I	Intermédiaires, biocides
022F	Arômes/parfums
023A, I	PAP, intermédiaires
024A, I	PAP, intermédiaires
025A, I	PAP, Intermédiaires
026E	Explosifs
027A, I	PAP, intermédiaires

Installation	Production
028A, I	PAP, intermédiaires
029A, I	PAP, intermédiaires
030A, I	PAP, intermédiaires
031A, I	PAP, intermédiaires
032A, I	PAP, intermédiaires
033L	Grand site intégré à production multiple
034A, I	PAP, intermédiaires
035D	Colorants
036L	Grand site intégré à production multiple
037A, I	PAP, intermédiaires
038F	Parfums
039A, I	PAP, intermédiaires
040A, B, I	PAP, biocides, intermédiaires
041A, I	PAP, intermédiaires
042A, I	PAP, intermédiaires
043A, I	PAP, intermédiaires
044E	Explosifs
045E	Explosifs
046I, X	Intermédiaires, synthèse à façon
047B	Biocides, produits phytosanitaires
048A, I	PAP, intermédiaires
049A, I	PAP, intermédiaires
050D	Colorants et pigments
051I, X	Intermédiaires, multiproduit
052I, X	Intermédiaires, multiproduit
053D, X	Pigments, auxiliaires d'impression
054A, I	PAP, intermédiaires
055A, I	PAP, intermédiaires
056X	Auxiliaires textiles
057F	Parfums/arômes
058B	Herbicides, molluscicides
059B, I	Biocides, intermédiaires, multiproduit
060D, I	Colorants, intermédiaires
061X	Agents tensioactifs de spécialité
062E	Explosifs
063E	Explosifs
064E	Explosifs
065A, I	PAP, intermédiaires
066I	Intermédiaires
067D, I	Colorants et pigments, intermédiaires
068B, D, I	Colorants, produits phytosanitaires, intermédiaires
069B	Produits phytosanitaires
070X	Agents tensioactifs de spécialité
071I, X	Agents tensioactifs de spécialité
072I, X	Additifs
073F	Parfums, arômes
074F	Parfums, arômes

Installation	Production
075I, X	Intermédiaires, autres produits de chimie organique fine
076X	Agents tensioactifs de spécialité
077X, I	Additifs, agents tensioactifs de spécialité, intermédiaires
078X, I	Intermédiaires, autres produits de chimie organique fine
079D	Colorants et pigments
080I	Intermédiaires
081A, I	PAP, intermédiaires
082A, I	PAP, intermédiaires
083A, I	PAP, intermédiaires
084A, I	PAP, intermédiaires
085B	Biocides et produits phytosanitaires, intermédiaires
086A, I	PAP, intermédiaires
087I	Intermédiaires
088I, X	Produits chimiques textiles, détergents, additifs, intermédiaires
089A, I	PAP, intermédiaires
090A, I, X	PAP, intermédiaires, additifs alimentaires
091D, I	Colorants, intermédiaires pour colorants
092B, I	Insecticides, herbicides, fongicides, intermédiaires
093A, I	PAP, intermédiaires
094I	Intermédiaires
095A, I	PAP, intermédiaires
096A, I	PAP, intermédiaires
097I	Intermédiaires
098E	Explosifs
099E	Explosifs
100A, I	PAP, intermédiaires
101D, I, X	Colorants, intermédiaires, autres produits de chimie organique fine
102X	Aucune information fournie
103A, I, X	PAP, intermédiaires, réactifs analytiques, autres produits de chimie organique fine
104X	Caoutchoucs et additifs de spécialité
105X	Aucune information fournie
106A, I	PAP, intermédiaires
107X	Aucune information fournie
108B, I	Produits agrochimiques, intermédiaires
109A, V	PAP, intermédiaires
110B	Produits agrochimiques
111A, I	PAP, intermédiaires
112X	Additifs
113I, X	Agents tensioactifs pour cosmétiques
114A, I	PAP, intermédiaires
115A, I	PAP, intermédiaires

Tableau 9.1 : description des installations de référence