

The Oslo Commission was established by the Convention for the Prevention of Marine Pollution by Dumping from Ships and Aircraft (the “Oslo Convention”) which was opened for signature in Oslo on 15 February 1972. The Convention entered into force on 6 April 1974. It has been ratified by the following European States: Belgium, Denmark, Finland, France, Federal Republic of Germany, Iceland, Ireland, Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden and the United Kingdom.

The Convention for the Prevention of Marine Pollution from Land-Based Sources (the “Paris Convention”) was opened for signature in Paris on 4 June 1974. The Convention entered into force on 6 May 1978. It has been signed by Luxembourg. It has been ratified by the following: Belgium, Denmark, the European Economic Community, France, Federal Republic of Germany, Iceland, Ireland, Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden and the United Kingdom.

La Commission d’Oslo a été créée par la Convention pour la Prévention de la Pollution Marine par les Opérations d’Immersion Effectuées par les Navires et Aéronefs, dite Convention d’Oslo, qui a été ouverte à la signature à Oslo le 15 février 1972. La Convention est entrée en vigueur le 6 avril 1974 et a été ratifiée par les Etats suivants: la Belgique, le Danemark, l’Espagne, la Finlande, la France, l’Irlande, l’Islande, la Norvège, les Pays-Bas, le Portugal, la République fédérale d’Allemagne, le Royaume-Uni de Grande Bretagne et d’Irlande du Nord et la Suède.

La Commission de Paris a été créée par la Convention pour la Prévention de la Pollution Marine d’Origine Tellurique, dite Convention de Paris, qui a été ouverte à la signature à Paris le 4 juin 1974. La Convention est entrée en vigueur le 6 mai 1978. Le Luxembourg est Signataire de la Convention. La Convention a été ratifiée par: la Belgique, la Communauté économique européenne, le Danemark, l’Espagne, la France, l’Irlande, l’Islande, la Norvège, les Pays-Bas, le Portugal, la République fédérale d’Allemagne, le Royaume-Uni de Grande Bretagne et d’Irlande du Nord et la Suède.

© Oslo and Paris Commissions 1998. This report is also available in English (ISBN 0 946955 47 6). Permission may be granted by the publishers for the report to be wholly or partly reproduced in publications provided that the source of the extract is clearly indicated.

© *Commissions d’Oslo et de Paris 1998. Ce rapport est également disponible en version anglaise (ISBN 0 946955 47 6). La reproduction de tout ou partie de ce rapport dans une publication peut être autorisée par l’Editeur, sous réserve que l’origine de l’extrait soit clairement mentionnée.*

ISBN 0 946955 48 4

For further information about the work and publications of the Oslo and Paris Commissions, or additional copies of this report, please contact:

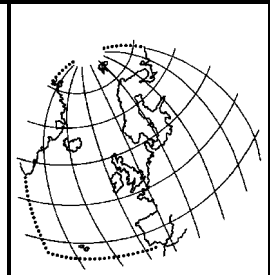
Pour tout renseignement sur les activités et les publications des Commissions d'Oslo et de Paris, ou pour tout exemplaire supplémentaire de ce rapport contacter:

Monsieur le Secrétaire
Commissions d'Oslo et de Paris
New Court
48 Carey Street
Londres WC2A 2JQ
Royaume-Uni
Tél: +44 (0)171 242 9927
Fax: +44 (0)171 831 7427
Email: secretariat@ospar.org

Price: £10.00 including postage & packing
Prix franco de port : £10.00

ISBN 0 946955 48 4

Commissions d'Oslo et de Paris 1998



Meilleures techniques disponibles dans l'industrie de chlorure de vinyle

Table des matières

1	Introduction	5
2	L'industrie du chlorure de vinyle	5
3	Problèmes environnementaux	7
	3.1 Impact environnemental	7
	3.2 Les polluants et leurs propriétés	9
	3.3 Réglementations environnementales	11
4	La fabrication du dichlorure d'éthylène et du monomère de chlorure de vinyle	12
	4.1 Vue d'ensemble	12
	4.2 Charge d'alimentation et produits chimiques auxiliaires	14
	4.3 Procédés	15
	4.4 Conception des installations	18
	4.5 Installations de stockage, de chargement et de déchargement	19
	4.6 Contrôle et automatisation du procédé	20
	4.8 Traitement des polluants atmosphériques	21
4.9	Epuration des polluants des eaux	24
	4.10 Déchets	28
5	Fabrication du chlorure de polyvinyle	29
	5.1 Vue d'ensemble	29
	5.2 Charge d'alimentation et produits chimiques auxiliaires	29
	5.3 Procédés	30
	5.4 Conception des installations	32
	5.5 Installations de stockage, de chargement et de déchargement	33
	5.6 Contrôle et automatisation du procédé	34
	5.7 Opérations	34
	5.8 Traitement des polluants atmosphériques	35
	5.9 Traitement des polluants des eaux	36
	5.10 Déchets	37

5.11 PVC fabriqué	38
6 Meilleures techniques disponibles pour les usines de VCM - résumé et conclusions	38
6.1 Introduction	38
6.2 Procédé	38
6.3 Conception des installations	38
6.4 Equipements de stockage	39
6.5 Contrôle et automatisation du procédé	40
6.6 Opérations	40
6.7 Traitement des polluants atmosphériques	40
6.8 Traitement des polluants des eaux	42
6.9 Déchets	43
7 Meilleures techniques disponibles pour les usines de PCV en suspension - résumé et conclusions	44
7.2 Procédés	44
7.3 Conception des installations	44
7.4 Installations de stockage, de chargement et de déchargement	45
7.5 Contrôle et automatisation du procédé	45
7.6 Opérations	45
7.7 Traitement des polluants atmosphériques	46
7.8 Traitement des polluants des eaux	46
7.9 Déchets	47
7.10 VCM résiduel dans le PVC séché	47
Bibliographie	48
Appendice 1	50
Appendice 2	56
Appendice 3	57
Appendice 4	59
Appendice 5	62

1 Introduction

1.1 OSPAR 1994 est tombée d'accord sur le fait que le secteur de l'industrie du chlorure de vinyle est susceptible de libérer des quantités significatives de substances organohalogénées dans l'environnement, et qu'il serait donc utile de l'étudier en détail en commençant par la mise sur pied d'un document de synthèse pouvant servir de base à une recommandation PARCOM sur les meilleures techniques disponibles (BAT).

1.2 Le secteur de l'industrie du chlorure de vinyle englobe, aux fins de la présente synthèse, la fabrication du composé intermédiaire 1,2-dichloroéthane (EDC), le monomère de chlorure de vinyle (VCM) et le polymère de chlorure de polyvinyle en suspension (s-PVC). La fabrication de l'éthylène et du chlore, matières premières de l'EDC, n'est pas prise en considération, pas plus que la transformation du PVC brut en composés destinés à la fabrication de produits souples ou rigides, ni les stades ultérieurs du cycle de vie du PVC, dont l'élimination de ses déchets.

1.3 La Recommandation PARCOM 94/4 sur les meilleures techniques disponibles dans l'industrie de la chimie organique, qui s'applique à l'ensemble de l'industrie de la chimie organique, expose les principes de base du présent document de synthèse, ainsi que des travaux futurs sur l'industrie du chlorure de vinyle.

2 L'industrie du chlorure de vinyle

2.1 Le chlorure de vinyle est fabriqué en faisant réagir de l'éthylène du Cl_2 ou de l'HCl afin d'obtenir de l'EDC. Ce composé est converti par craquage en acide chlorhydrique et en VCM. Le processus de polymérisation intervient en présence de catalyseurs et autres produits chimiques, sous températures contrôlées. Il existe des usines entièrement intégrées (des matières premières au PVC) ainsi que des usines non intégrées. La **figure 1** donne une vue d'ensemble simplifiée des procédés de fabrication (voir plus amples indications en figure 2).

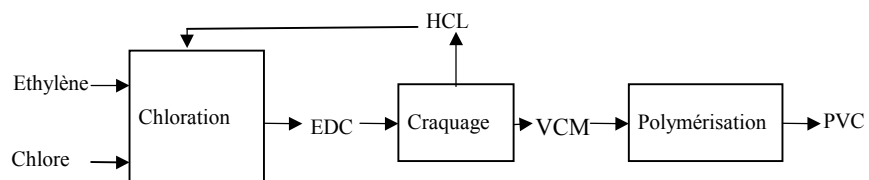


Figure 1: Principales étapes de la fabrication de l'EDC, du VCM et du PVC

2.2 Sur le plan de l'environnement, les inquiétudes sont suscitées par les émissions d'EDC, de VCM et d'une série de composés chlorés dans l'air et dans l'eau, ainsi que par l'élimination de ces substances sous forme de déchets.

2.3 Le PVC est employé dans des applications telles que matériaux de bâtiment, tuyauteries, emballage, automobiles et appareillages électriques.

2.4 Le volume de la production d'EDC, de VCM et de PVC est beaucoup plus important que celui des autres produits chlorés quels qu'ils soient. Les émissions potentielles et les émissions réelles dans l'environnement de composés organochlorés émanant de cette industrie sont importantes.

2.5 Selon le Conseil européen des fabricants de vinyle (CEFV), en 1993, la capacité de production de PVC des pays de la zone OSPAR était de 4,94 millions tonnes par an (la production annuelle mondiale est estimée à 22,8 millions de tonnes). **Le tableau 1** donne les résultats d'une étude des industries du VCM et du PVC dans les pays OSPAR. A l'exception du Danemark, de l'Islande et de l'Irlande, tous les pays OSPAR fabriquent du VCM et/ou du PVC.

Tableau 1: Capacités de production de VCM et de PVC des pays OSPAR (3)*, 1993

Pays	VCM		PVC	
	Nombre d'usines	Tonnes/an	Nombre d'usines	Tonnes/an
Belgique	3	970 000	2	320 000
Finlande	0	0	1	90 000
France	4	1 250 000	7	1 250 000
Allemagne	8	1 655 000	9	1 565 000
Pays-Bas	1	510 000	2	550 000
Norvège	1	470 000	1	90 000
Portugal	0	0	1	110 000
Espagne	2	415 000	5	410 000
Suède	1	110 000	1	125 000
Suisse	0	0	1	45 000
Royaume-Uni	2	400 000	4	385 000
Total	22	5 780 000	34	4 940 000

2.6 85 % environ du PVC sont obtenus par le procédé de la polymérisation en suspension. 15 % environ sont obtenus par le procédé de l'émulsion.

2.7 On estime qu'en 1993, les ventes de l'industrie ouest-européenne du chlorure de vinyle représentaient 8,030 millions de DEM. Le coût moyen de la protection de l'environnement est de l'ordre de 5 % du chiffre d'affaires (3)*.

* Les chiffres entre parenthèses se réfèrent à la bibliographie, page 48

3 Problèmes environnementaux

3.1 Impact environnemental

3.1.1 Du point de vue de l'environnement, les inquiétudes sont pour l'essentiel suscitées par les apports réels ou potentiels d'organohalogénés identifiés et non identifiés à l'atmosphère, à l'eau et au sol. Plus spécifiquement, il s'agit des éléments suivants:

- a. formation et émissions de substances toxiques, persistantes ou bioaccumulables:
 - on décèle dans les flux internes du procédé, ainsi que dans les effluents et dans les déchets, de petites quantités de dioxines polychlorées (PCDD), de furanes (PCDF) ainsi que, par exemple, des hexachlorobenzènes issus de la fabrication du VCM (24);
 - de plus, les flux de déchets contiennent de petites quantités de plusieurs substances organiques chlorées complexes qui ne sont qu'en partie identifiées et quantifiées. Des études qualitatives ont été signalées par Greenpeace (10);
 - le cuivre servant de catalyseur dans les équipements de fabrication de VCM, des ions de cuivre sont en général présents dans leurs eaux usées;
- b. production, stockage et élimination des déchets (goudron, élimination de boue contenant des substances organohalogénées);
- c. risque de pollution grave en cas d'accident;
- d. eau phréatique polluée du fait des fuites des canalisations souterraines d'effluents;
- e. émission dans l'atmosphère de grandes quantités de VCM d'origines ponctuelles et fugitives (vrai pour les installations de VCM et de PVC);
- f. émission de grandes quantités d'EDC dans l'atmosphère, d'origines ponctuelles et fugitives (installations de VCM);
- g. formation et émission d'autres hydrocarbures volatiles chlorés, comme p.ex. tétrachlorure de carbone, chloroforme et 1,1,2-trichloroéthane.

3.1.2 On trouvera au **tableau 2** ci-après les résultats des calculs des émissions dans l'eau et dans l'air de substances organohalogénées provenant de l'industrie du chlorure de vinyle dans la zone OSPAR, calculs basés sur les données communiquées par l'Association des fabricants européens de matières plastiques (AFEMP) (7). Toutefois, selon les renseignements collationnés pendant la mise au point du présent document de fond les chiffres repris au tableau paraissent trop élevés par rapport à ce qui est possible dans les installations modernes.

Tableau 2: Emissions de substances organiques chlorées de l'industrie du chlorure de vinyle

Substances	Médium	Emissions* en grammes par tonne de PVC en suspension
Organiques chlorées	Eau	3
Organiques chlorées	Air	510

* Emissions cumulées (y compris les émissions dues à la fabrication du VCM) de 8 usines de s-PVC. (Capacité nominale de production de PVC dans les pays OSPAR en 1993: 4 940 000 tonnes/an).

Il est difficile de comparer les coefficients des émissions à ceux d'autres secteurs industriels qui émettent des substances organiques chlorées, car les données en possession sur les autres secteurs ne sont pas actualisées dans les mêmes conditions.

3.1.3 Le tableau ci-dessus ne donne aucun élément d'information sur les émissions de certaines substances dangereuses, telles que les dioxines et les HCB. Suivant le Conseil européen des fabricants de vinyle (CEFV) (3) les émissions de dioxines chlorées et de furanes sont inférieures à 0,1 g (sous forme de I-TEQ) par tranche de 100 000 tonnes de VCM fabriqué. Les émissions des isomères de dioxines et de furanes sont dominées par les octa-chlorodibenzofuranes (OCDF). Entre autres, l'Espagne (4) signale que 99% environ des composés analogues aux dioxines émis dans les effluents du procédé d'oxychloration dans la fabrication de l'EDC sont constitués par des polychlorodibenzofuranes (PCDF), dont les OCDF représentent environ 90% (du point de vue du poids). Dans le modèle international d'équivalence de toxicité (I-TEQ) couramment appliqué, dans lequel l'isomère le plus toxique (2,3,7,8-TCDD) a un équivalent toxicité de 1, le coefficient d'équivalence toxicité de l'OCDF est de 0,001.

3.1.4 **L'appendice 5** donne un exemple des profils des isomères des dioxines/furanes analysés dans les effluents d'une usine de VCM. Greenpeace déclare dans l'un de ses rapports (8) que les émissions de dioxines dans l'environnement peuvent atteindre 5 à 10 g par tranche de 100 000 tonnes de VCM fabriqué. Selon les éléments d'information regroupés dans le présent document de fond, les statistiques de Greenpeace ne peuvent être considérées comme représentatives des usines implantées dans la zone de la Convention OSPAR. Les émissions de dioxines dans l'atmosphère et dans l'eau, telles que signalées entre autres pour les usines norvégiennes et suédoises, se situent dans une fourchette de 0,03 à 0,2 g (I-TEQ/an) (21). Dans le rapport annuel d'Akzo Nobel daté de 1992 (25), les émissions atmosphériques annuelles de dioxines se situent dans une fourchette de 3 à 20 mg TEQ. Dans le cas des deux premières usines citées, l'on signale qu'au total, les dioxines formées dans les circuits internes du procédé représentent respectivement environ 8 g/an et 40 g/an. La plupart des dioxines se retrouvent dans les fractions "lourdes" (voir aussi paragraphe 4.10.2.3, à propos des dioxines dans les déchets).

3.1.5 De nombreuses études ont été effectuées sur l'impact sur la santé de l'homme de l'exposition au VCM sur les lieux de travail, dans les usines de PVC; toutefois, l'on ne connaît que très peu d'études portant sur l'impact environnemental local de la fabrication du VCM/PVC.

3.1.6 Dans une récente étude sur les résidus de polychlorodibenzo-p-dioxine et de polychlorodibenzofurane dans les sédiments estuariens et les sédiments côtiers de la mer du Nord, Evers *et al.* (14) ont procédé à des dosages de dioxine sur des sédiments prélevés en mer du Nord et dans les estuaires du Rhin, de la Meuse, de l'Escaut, de l'Ems et du Humber, grâce à une méthode ciblée sur les congénères. Ils ont constaté que les dioxines présentes dans les sédiments de certaines parties de la mer du Nord (autrement dit, dans la mer des Wadden) proviennent surtout des rejets industriels issus de la fabrication de composés chloroaliphatiques (par exemple, des usines de VCM) ainsi que de l'industrie de l'électrolyse des chlorures alcalins implantée le long du Rhin.

3.1.7 Dans une étude suédoise (15) on a constaté de fortes teneurs de certains hydrocarbures chlorés (par ex. HCB) dans les sédiments marins le long de la côte d'une zone industrialisée (Stenungsund, côte ouest suédoise), où une usine de VCM/PVC est implantée. Toutefois, cette étude n'a pas permis de tirer de conclusions sur le rapport éventuel entre l'usine de VCM/PVC d'une part, et les sédiments pollués d'autre part.

3.1.8 Au milieu des années 80, les autorités suédoises chargées de la protection de l'environnement se sont livrées à une étude exhaustive (6) d'impact environnemental dans le Stenungsund, où sont implantés 5 complexes pétrochimiques, dont une usine de VCM et de PVC. Aucun impact local particulier attribuable à l'industrie du VCM/PVC n'a été décelé.

3.1.9 Il serait peut-être possible de tirer une conclusion préliminaire des études sus-mentionnées, à savoir qu'aucun impact environnemental local ni aucune atteinte à la santé, pouvant être directement lié à la fabrication du PVC et de ses demi-produits, n'a été observé (excepté pour des cas antérieurs d'atteinte à la santé de l'homme, du fait de l'exposition au VCM sur les lieux de travail). Toutefois, les procédés de fabrication contribuent à la charge environnementale en organohalogénés.

3.2 Les polluants et leurs propriétés

3.2.1 Dans le large éventail d'organohalogénés décelés dans les effluents rejetés dans l'atmosphère et dans l'eau par l'industrie du chlorure de vinyle, les principaux composants sont le 1,2-dichloroéthane (EDC) et le monomère de chlorure de vinyle (VCM).

Propriétés caractéristiques de l'EDC

- liquide à température ambiante, point d'ébullition: 83°C;
- s'échappe de l'eau par évaporation, qui constitue une voie d'élimination plus importante par son volume que la biodégradation;
- les teneurs mesurées dans la biosphère et dans l'hydrosphère ne mettent en évidence aucun signe de bioaccumulation;
- toxicité aiguë et chronique pour les organismes aquatiques;
- durée de vie prédite dans l'atmosphère de l'ordre de 50 jours;
- l'EDC est éliminé de l'atmosphère par un processus de photo oxydation, sans aucun effet sur la couche d'ozone;
- cancérigène¹;
- faible solubilité dans l'eau.

Propriétés caractéristiques du VCM

- le VCM est à l'état gazeux à température ambiante (point d'ébullition: 13°C), il est relativement peu soluble dans l'eau;
- le VCM qui pénètre dans les systèmes aqueux tend à s'évaporer, la demi-vie après volatilisation à la surface de l'eau étant de quelques heures ou moins. L'évaporation constitue par son volume une voie d'élimination plus important que la biodégradation;
- dans les eaux souterraines, où la volatilisation est impossible, le VCM s'hydrolyse lentement, sa demi-vie étant de l'ordre de 10 ans;
- l'adsorption du VCM sur les sédiments et sur le sol est faible;
- la bioaccumulation du VCM est faible;
- possède une toxicité aiguë et chronique relativement faible pour les organismes aquatiques;
- les derniers produits de sa dégradation dans l'atmosphère sont le CO₂ et le HCl;
- sa demi-vie prédite dans l'atmosphère, due à la photo-oxydation, est de 36 h ou moins;
- dans les sédiments et dans le sol, le VCM peut être décomposé par les bactéries d'oxydation du méthane;
- cancérigène.

¹ N'est considéré comme cancérigène que par certains pays, et est considéré comme potentiellement cancérigène par d'autres pays.

On trouvera en **appendice 4** la description d'autres substances pertinentes présentes dans les flux de déchets de l'industrie du chlorure de vinyle.

3.3 Réglementations environnementales

3.3.1 Réglementations nationales

3.3.1.1 Dans tous les pays européens producteurs de VCM et de PVC la fabrication de ces produits est régie par une réglementation. Dans la plupart des Parties contractantes à la Convention de Paris, les rejets de substances organochlorées dans les eaux sont réglementés par des directives de la Communauté européenne (16, 17). Chez plusieurs des Parties contractantes, les normes d'émission dans l'atmosphère sont identiques à la norme allemande *TA-Luft*.

3.3.1.2 L'Espagne a récemment finalisé une étude (4) de la fabrication du VCM et du PVC étude dans laquelle on a notamment comparé les réglementations nationales européennes qui frappent les polluants typiquement libérés par ce secteur. On en trouvera la synthèse en **appendice 3**.

3.3.2 Engagements internationaux

3.3.2.1 Une directive européenne (16) réglemente les rejets dans les eaux de substances chlorées issues de la fabrication du VCM et de l'EDC. De plus, dès lors que la production des monomères et des polymères est supérieure à 1 tonne/jour, elle tombera très vraisemblablement sous le coup des dispositions de la directive CE sur la prévention de et la lutte intégrées contre la pollution, lorsque celle-ci aura été adoptée (23).

3.3.2.2 L'EDC (1,2 dichloroéthane) est inscrit sur la liste des substances dont les apports par les fleuves et les estuaires devraient être réduits de 50% ou plus entre 1985 et 1995, liste faisant partie de la déclaration ministérielle issue de la troisième conférence sur la mer du Nord. Le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le 1,1,1 et le 1,1,2 trichloroéthane, présents dans les flux du procédé et dans les déchets/goudrons dérivés de la fabrication de l'EDC, font partie des substances inscrites sur la liste de la déclaration de la troisième conférence sur la mer du Nord, substances dont les apports par les fleuves et les estuaires, ainsi que les émissions atmosphériques, devraient être réduits de 50% ou plus d'ici 1995, ou d'ici 1999 au plus tard, sous réserve que la mise en oeuvre de la meilleure technologie disponible, dont de rigoureuses normes d'émission, autorise de telles réductions. Les dioxines chlorées figurent parmi les substances inscrites sur la liste de la déclaration issue de la troisième Conférence ministérielle sur la mer du Nord (1990) dont l'ensemble des apports (par toutes les voies de pénétration) devraient baisser de 70% ou plus.

3.3.2.3 A la suite du Protocole de Montréal, les Etats européens ont décidé que l'utilisation du tétrachlorure de carbone devra cesser d'ici le 1er janvier 1995, tandis que la consommation de 1,1,1-trichloroéthane devra

baisser de 50% d'ici le 1er janvier 1994 et que son utilisation devra cesser le 1^{er} janvier 1996.

3.3.2.4 Le protocole sur les COV de la Convention ONU-ECE sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance porte que les Parties réduiront leurs émissions de COV d'au moins 30% d'ici 1999 (19).

4 La fabrication du dichlorure d'éthylène et du monomère de chlorure de vinyle

4.1 Vue d'ensemble

4.1.1 La **figure 2** illustre les principales réactions chimiques intervenant dans la fabrication de l'EDC à partir de chlore et d'éthylène. La **Figure 3** illustre le schéma de fonctionnement.

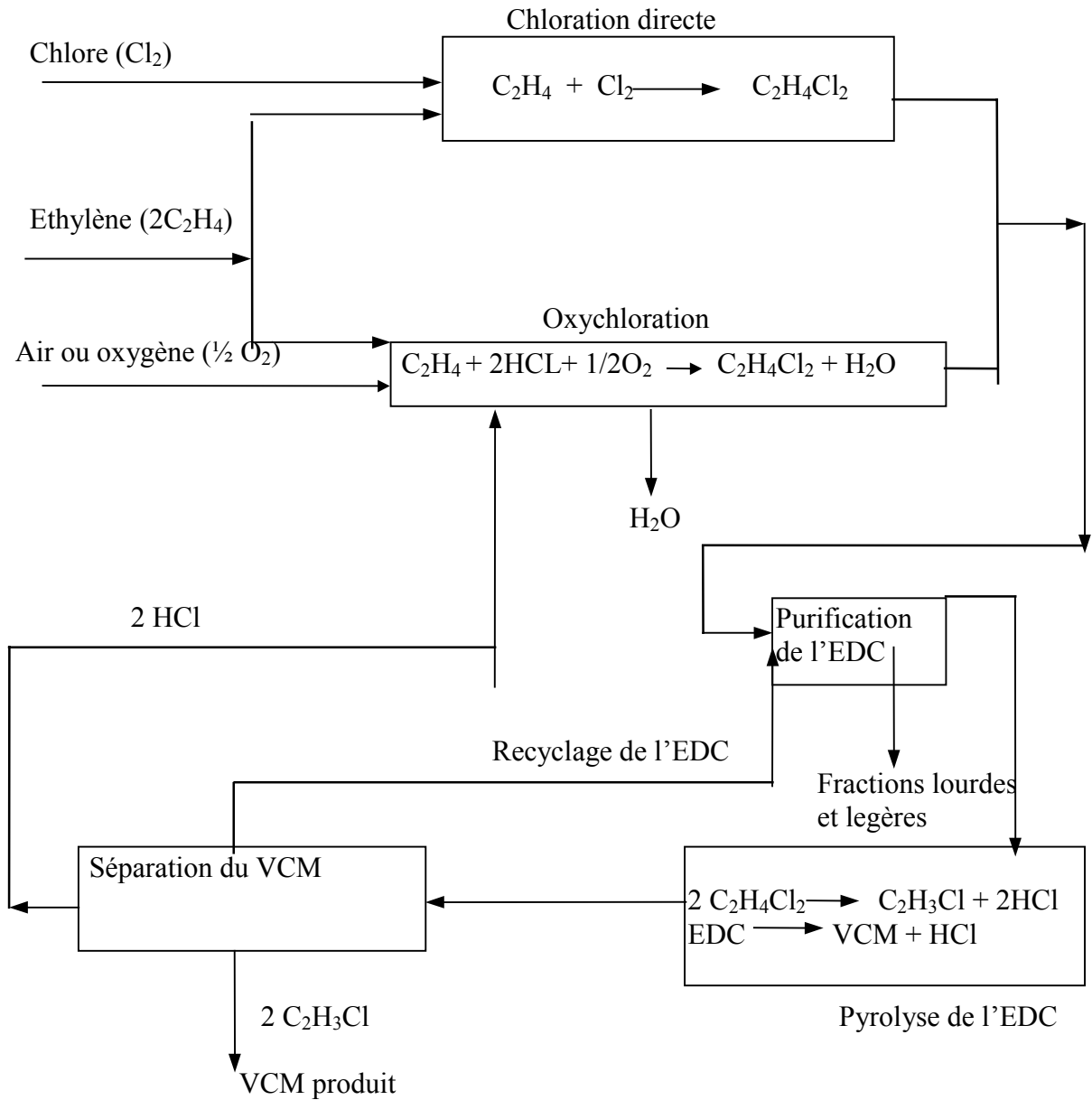


Figure 2: Procédé VCM équilibré (5)

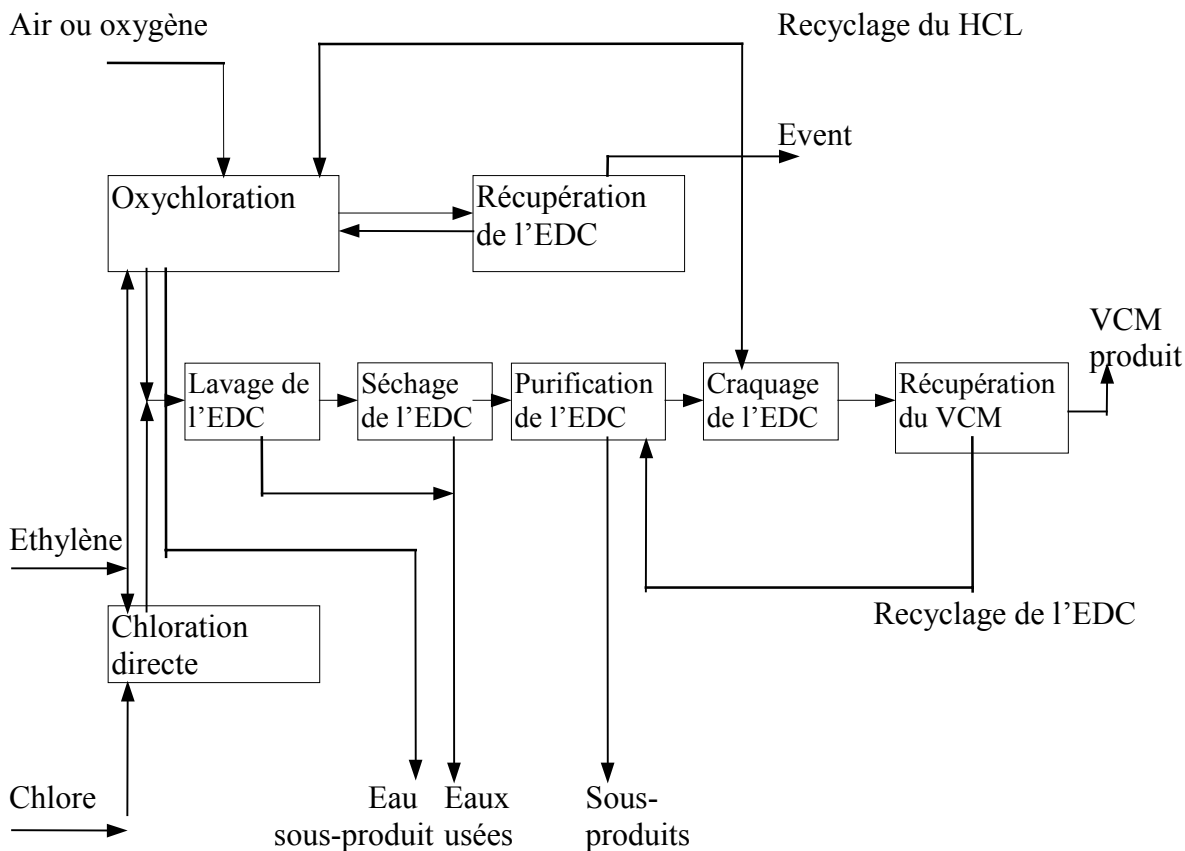


Figure 3: Schéma de fonctionnement du procédé VCM équilibré (5)

4.1.2 L'expression "procédé équilibré" désigne les installations équipées d'un dispositif d'alimentation stœchiométrique d'éthylène et de chlore, et consommant du HCl formé pendant le craquage de l'EDC par recyclage au procédé. La chloration de l'éthylène a lieu en deux étapes, à savoir chloration directe et oxychloration.

4.2 Charge d'alimentation et produits chimiques auxiliaires

4.2.1 Certaines installations font appel à du HCl (gaz), d'origine extérieure, qui peut être disponible sous la forme d'un déchet ou d'un produit dérivé, et qui alimente ainsi en chlore la phase d'oxychloration. De plus, une usine peut être en mesure soit de vendre le HCl récupéré sur l'incinération des déchets issus du procédé, ou de l'exploiter pendant la phase d'oxychloration.

4.2.2 L'air qui sert de source d'oxygène dans l'oxychloration engendre un volume considérable de gaz de rebut, ceci du fait de la teneur en azote. Il est possible de réduire le débit de gaz perdu en utilisant de l'oxygène pur, la température de la réaction étant plus basse, le rendement en EDC étant susceptible d'augmenter. Les installations qui

font appel à du HCl d'origine extérieure, contenant des gaz inertes, ne peuvent de toute évidence pas tirer pleinement profit de l'oxygène pur. Dans certains cas, l'oxygène pur exclut l'utilisation, comme charge d'alimentation, de HCl d'origine extérieure contenant des impuretés quelles qu'elles soient, de telle sorte que cet élément doit être étudié de manière approfondie avant qu'une conversion de l'air à l'oxygène pur ne puisse être envisagée dans une installation existante. Il est cependant vraisemblable que dans la plupart des nouvelles installations à construire, l'oxygène pur soit choisi pour l'oxychloration, sous réserve que l'on puisse s'approvisionner en oxygène pur à un prix abordable.

4.3 Procédés

4.3.1 Chloration directe

4.3.1.1 L'EDC est fabriqué dans un réacteur, dans lequel on injecte de l'éthylène et du chlore, qui réagissent à un catalyseur, le chlorure ferrique. Un autre procédé, qui fait appel au ferrate de sodium comme catalyseur, permet peut-être de réduire la production de sous-produits. En outre, on met à l'heure actuelle au point d'autres catalyseurs.

4.3.1.2 La chloration directe est réalisée en présence d'un léger excédent d'éthylène ou de chlore. Le produit de la réaction consiste en plus de 99 % de 1,2-dichloroéthane et en moins de 1 % d'autres hydrocarbures chlorés (surtout le 1,1,2-trichloroéthane et le chlorure d'éthyle).

4.3.1.3 La chloration directe peut être faite soit à haute, soit à basse température. La chloration directe à haute température permet de récupérer environ 60% de la chaleur de la réaction, avec une sélectivité relativement faible. La chloration à basse température peut exiger la purification de l'EDC brut à l'eau. Ces deux alternatives peuvent être considérées comme la BAT. Pour une nouvelle usine, le choix se porterait sur la chloration à haute température.

4.3.1.4 Pendant la chloration directe, les réactions chimiques n'entraînent pas de formation d'eau.

4.3.2 Oxychloration

4.3.2.1 Dans la phase gazeuse de l'oxychloration, l'EDC est synthétisé à partir de HCl, d'éthylène et d'oxygène ou d'air au contact d'un catalyseur aux sels de cuivre. Cette réaction entraîne une formation d'eau. Le réacteur peut être soit à lit fixe, soit à lit fluidisé. Dans les réacteurs à lit fluidisé, les sels de cuivre se retrouvent dans les eaux usées du procédé du fait de l'abrasion du catalyseur, laquelle peut être très variable. L'unité de craquage donne du HCl recyclé.

4.3.2.2 L'oxychloration est un procédé exothermique, la chaleur engendrée par celle-ci étant récupérée, pour fabriquer de la vapeur. Les produits de la réaction et les particules de catalyseur sont séparés des gaz perdus du procédé par refroidissement et condensation. La séparation des dernières traces d'EDC présentes dans le gaz qui s'échappe du procédé

peut être obtenue par adsorption ou par absorption, la récupération pouvant se faire par un désessencement. Le gaz qui s'échappe du procédé d'oxychloration est la principale source des polluants atmosphériques émis pendant la fabrication du VCM.

4.3.2.3 Après la condensation, l'eau se sépare de l'EDC et des autres hydrocarbures organochlorés car l'EDC, de même que la plupart des autres composés organochlorés, est peu soluble dans l'eau. Le chloral, la chlorhydrine d'éthylène ainsi que d'autres produits secondaires chlorés solubles qui s'accumulent dans la phase eau font exception à cet égard, et doivent être convertis, dans des conditions précises de pH et de température, en substances biodégradables, ou éliminables par désessencement. La phase eau séparée est traitée par un désessencement à la vapeur, afin d'en récupérer le peu d'EDC dissous (< 1 %). Dans le procédé du lit fixe, l'on est amené à remplacer le catalyseur périodiquement.

4.3.2.4 De l'octachlorodibenzofurane et autres composés de dioxines se forment pendant les réactions d'oxychloration. Ces composés sont concentrés dans les résidus des fractions lourdes de la distillation de l'EDC ainsi que dans la matrice du catalyseur. Les données obtenues à deux installations différentes démontrent qu'au total, les dioxines formées dans les flux internes du procédé se situent entre 6g/an (lit fluidisé) et 40 g/an (lit fixe) et que la majorité des dioxines est entraînée avec les fractions lourdes (21). Bien que les lits fixes forment plus de dioxines, au contraire des lits fluidisés, il n'y a pratiquement pas de transfert aux circuits des effluents.

4.3.2.5 L'EDC purifié, et le gaz qui s'échappe du procédé d'oxychloration ne contiennent pas de quantités significatives de composés de dioxines.

4.3.2.6 En oxydant en Cl₂ le HCl qui se forme pendant la phase de craquage de l'EDC, il est possible de supprimer la phase d'oxychloration. Du point de vue écologique, le principal avantage serait d'éviter l'apport d'eau nécessaire à la purification de l'EDC (et donc la création d'eaux usées polluées par des substances organiques), ceci car l'EDC obtenu par chloration directe peut être introduit directement dans le four à pyrolyse. De plus, le flux de gaz qui s'échappe de la phase oxychloration serait supprimé. Néanmoins, il n'existe à l'heure actuelle aucun procédé dans le commerce, ces techniques n'étant donc pas conformes au critère 2b de l'appendice 1 à la Convention OSPAR. De plus, à titre d'arguments contre ces techniques, le CEFV a cité des problèmes de corrosion et de sécurité.

4.3.2.7 Pour pouvoir combattre la formation des goudrons et des fractions lourdes, un refroidissement rapide des gaz de la pyrolyse présente une importance cruciale.

4.3.3 Purification de l'EDC

4.3.3.1 L'EDC à purifier provient des sources suivantes:

- chloration directe (EDC brut sec);
- oxychloration (EDC brut humide);
- EDC recyclé à partir de la fabrication de VCM;
- sources extérieures (EDC d'origine extérieure).

4.3.3.2 La purification de l'EDC implique les opérations suivantes:

- lavage, destiné à éliminer les traces de HCl, de chlore et de composés de fer;
- distillation des fractions légères, afin d'éliminer l'eau et les produits secondaires organochlorés, dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'EDC;
- distillation des fractions lourdes, afin d'éliminer les produits secondaires organochlorés dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'EDC, ainsi que les goudrons;
- traitement des fractions légères et des fractions lourdes afin de récupérer de l'EDC, d'éliminer l'eau des fractions légères ou, dans certains cas, de séparer la charge d'alimentation des autres procédés de chloration.

4.3.3.3 Les têtes de colonnes de distillation où a lieu la purification de l'EDC peuvent être équipées de conduites d'évacuation des gaz inertes contenant de l'EDC non condensé, ainsi que d'autres composés organochlorés volatiles.

4.3.3.4 Lorsque des tamis moléculaires sont installés afin de déshydrater les fractions légères, la régénération par des gaz chauds inertes émet des composés adsorbés.

4.3.3.5 Dans la purification de l'EDC, le lavage acide et caustique engendre des eaux usées, tandis que l'azéotrope et le traitement des fractions légères donnent des produits de tête. Ces effluents du procédé contiennent de l'EDC ainsi que d'autres composés organochlorés.

4.3.4 Fabrication du VCM

4.3.4.1 Le VCM est obtenu à partir d'EDC purifié, par craquage thermique dans des fours portés à une température de l'ordre de 500°C, les taux de conversion atteignant entre 50-65 %. Le HCl et l'EDC non convertis, ainsi que les sous-produits, sont séparés du VCM par distillation. L'EDC non converti est transféré à l'unité de purification d'EDC, et est renvoyé pour recyclage aux fours du craqueur, pour fabriquer du VCM.

4.3.4.2 Le HCl séparé est recyclé en chlore qui alimente le procédé d'oxychloration. Pour la plupart, les sous-produits volatiles sont éliminés par le flux de HCl envoyé à l'oxychloration. Le VCM produit est mis en stock. La fabrication du VCM n'engendre pas d'effluents aqueux, excepté lorsque de l'eau caustique est utilisée afin d'éliminer les traces de HCl du VCM produit. En général, cette partie des installations

n'engendre pas de gaz perdus. Le craquage thermique de l'EDC donne du coke.

4.4 Conception des installations

4.4.1 Prévention de la pollution atmosphérique

4.4.1.1 Les réactions chimiques et les processus de séparation ont lieu en continu, dans du matériel clos.

4.4.1.2 Les cuves du procédé sont équipées d'évents, afin d'éviter la pressurisation par les gaz inertes. Ces événements peuvent aussi être actionnés afin de dépressuriser et de vidanger le matériel pendant les urgences ainsi qu'avant les interventions d'entretien. Tous les événements peuvent être branchés sur un matériel de lutte contre la pollution atmosphérique, excepté:

- les événements des gaz contenant des mélanges explosifs de composés organiques et d'oxygène;
- les gros détendeurs qui, du fait de l'ampleur du débit, risquent d'éteindre les torchères et les incinérateurs.

4.4.1.3 Pour empêcher les fuites des événements non raccordés, des plaques de rupture sont montées du côté haute pression en combinaison avec des soupapes de sécurité. On surveille la pression entre la plaque de rupture et les soupapes de sécurité afin de déceler les fuites éventuelles. Les processus intervenant dans les installations de VCM étant continus, ces matériels ne sont en général pas équipés de réservoirs de gaz qui permettraient d'égaliser les débits. L'avantage d'un réservoir de gaz dépend de la stabilité du débit du gaz, et de la capacité des systèmes de récupération et des incinérateurs.

4.4.1.4 Les dispositifs techniques permettant d'empêcher et de minimiser les fuites à l'origine d'émissions fugitives de polluants atmosphériques sont notamment les suivants:

- vannes: soupapes et clapets: à soufflet ou à double garniture d'étanchéité, ou appareillages tout aussi efficaces;
- pompes: à double joint avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- compresseurs et pompes à vide: à double joint d'étanchéité avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- agitateurs: à double joint avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- brides (raccords): nombre de brides à minimiser, joints d'étanchéité de haute qualité.

Il se peut que dans le cas des unités de grande capacité, les modèles à entraînement magnétique et les modèles à gaine n'aient pas encore été

suffisamment éprouvés. Les brides ont moins d'importance que les autres composants.

4.4.1.5 Les réseaux de collecte fermés (égouts) destinés à recueillir les effluents contaminés du procédé évitent les émissions de composés volatiles dans l'atmosphère.

4.4.2 Prévention de la pollution des eaux

4.4.2.1 L'on a constaté que les fuites des circuits d'effluent du procédé posaient un problème dans plusieurs usines de VCM. Les réseaux d'égouts en matières anticorrosion, conçus afin d'empêcher les fuites, permettent de réduire ce risque. Pour faciliter les contrôles et les réparations, la BAT dans le cas des réseaux de collecte des effluents contaminés dans les nouvelles installations est constituée soit:

- par des tuyauteries et pompes, etc., implantées hors sol;
- soit encore par des tuyauteries et des pompes placées dans des gaines accessibles aux fins des contrôles et des réparations.

4.4.2.2 Les mesures de prévention de la pollution des eaux englobent des circuits séparatifs de collecte:

- des eaux industrielles polluées;
- des eaux potentiellement contaminées provenant des fuites et autres origines, dont l'eau de refroidissement et l'eau de ruissellement des zones des trains de procédé, etc;
- de l'eau non contaminée.

Il conviendrait de réduire la consommation d'eau, ceci par des mesures internes.

4.4.2.3 Un réservoir tampon d'une contenance suffisante, monté en amont de l'installation d'épuration des eaux usées du procédé, permet d'assurer la stabilité du fonctionnement du traitement des eaux résiduaires, tout en faisant fonction de réservoir (réservoir de vidange secondaire) pouvant recevoir l'eau qui ne répond pas aux plafonds de teneurs maxima avant qu'elle ne soit définitivement évacuée.

4.5 Installations de stockage, de chargement et de déchargement

4.5.1 Stockage

4.5.1.1 Le chlore et l'éthylène faisant partie des charges d'alimentation sont en général amenés par des conduites branchées à des installations de production à proximité. L'usine a en conséquence besoin, en ce point, d'installations de stockage de l'EDC, ainsi que des sous-produits, dont les fractions légères et lourdes, le HCl et le VCM. Il est impératif que les réservoirs soient conçus et entretenus de manière à éviter les fuites, et à

empêcher que les sols et l'eau ne soient pollués par des fuites. L'EDC et les sous-produits sont stockés à la pression atmosphérique dans des réservoirs exposés à la température ambiante. La phase gazeuse est en partie saturée d'EDC et de sous-produits chlorés et volatiles. Du gaz perdu peut se former du fait du déplacement de la vapeur au moment du remplissage des réservoirs, par l'apport d'azote d'inertisation ainsi que par la respiration due aux fluctuations de température. Il est possible d'éviter les émissions dans l'atmosphère en équipant les événements des réservoirs de condenseurs de retour réfrigérés, ou en les reliant à l'installation de récupération des gaz et/ou à l'incinérateur de gaz.

4.5.1.2 Dans le procédé, le HCL est stocké dans des réservoirs de vidange, à basse température et sous pression.

4.5.1.3 Alternativement, le VCM peut être conservé dans des réservoirs réfrigérés, sous pression atmosphérique, ou dans des réservoirs pressurisés, à température ambiante. Il n'y a dégagement de gaz que lorsque l'on introduit un excédent de gaz inertes (azote) avec le VCM, ces gaz étant expulsés au moment de la sortie du VCM, ou encore du fait du retour de vapeur au moment du chargement. Dans des conditions normales, ce cas se présente rarement. On empêche les émissions en équipant les réservoirs de condenseurs de reflux réfrigérés, ou en les branchant aux dispositifs de récupération du VCM. La phase aqueuse de l'EDC humide, et du dispositif de stockage des fractions légères peut être vidangée. La phase aqueuse ainsi vidangée contient de l'EDC et des fractions légères, et il conviendrait de la recueillir afin de la traiter.

4.5.2 Chargement et déchargement du VCM

4.5.2.1 Pendant les opérations de chargement/déchargement du VCM, des émissions peuvent se produire au moment du débranchement des tuyauteries, et que le VCM qui se trouve dans le tronçon débranché n'a pas été évacué avant le débranchement. Un dispositif de purge des raccords de tuyauterie est nécessaire, dispositif renvoyant le VCM au système de récupération.

4.5.2.2 Dans le cas des usines où le VCM est chargé dans des camions-citernes, dans des wagons-citernes ou dans des navires équipés d'un circuit de retour de vapeur, il n'y a pas d'émission aux citernes, car le débit du gaz du côté approvisionnement est contrebalancé par le débit aux citernes qui reçoivent le VCM. Il est impératif d'éviter toute augmentation de la teneur en oxygène, afin d'empêcher la formation de polypéroxyde de vinyle.

4.6 Contrôle et automatisation du procédé

4.6.1 Pour pouvoir obtenir de bonnes performances environnementales, il est important que les opérations soient stables et que les rendements soient élevés, ce qui nécessite un contrôle efficace du procédé. Ce contrôle doit s'étendre aux équipements anti-pollution, qui ne doivent pas être considérés comme des appareillages "surajoutés", moins importants que le matériel de fabrication lui-même.

4.6.2 Dans les usines où les paramètres environnementaux sont contrôlés en permanence et sont à la disposition des préposés et de la direction, sous la forme de relevés des performances et d'éléments d'amélioration, des mesures correctives peuvent être prises rapidement, ce qui évite les émissions exceptionnelles.

4.7 Opérations

4.7.1 Dans la plupart des usines actuelles, il existe un système de gestion de l'environnement. Dans le cas des usines d'EDC/VCM, les aspects ci-après présentent une importance toute particulière:

- contrôles systématiques et surveillance aux instruments afin de déceler les fuites et les émissions fugitives dans l'atmosphère, l'eau et le sol;
- réparation rapide des fuites décelées;
- faire en sorte que les émissions dues à la dépressurisation, à la vidange, à la purge et au nettoyage du matériel soient traitées dans du matériel de lutte contre la pollution de l'air ou des eaux avant qu'elles ne soient définitivement évacuées.

4.8 Traitement des polluants atmosphériques

4.8.1 Sources de pollution atmosphérique

4.8.1.1 Les grandes sources d'émissions atmosphériques des usines d'EDC/VCM sont les fuites des brides, des vannes et soupapes et dans certains cas des réseaux d'égouts à ciel ouvert (émissions fugitives); en revanche, les émissions s'échappant par les cheminées d'évacuation du matériel de prévention de la pollution atmosphérique sont en général faibles. Seule la réaction de l'oxychloration à l'air donne lieu à une forte émission de gaz perdus, ceci en raison de l'azote non réagi lorsque l'air qui est la source d'oxygène. La réduction des émissions de composants organiques chlorés dans l'atmosphère commence par la séparation de ces composants du flux de gaz inerte, se poursuit par leur renvoi au procédé où ils peuvent être soit utilisés, soit recueillis dans les résidus liquides.

4.8.1.2 Les sources ci-après (événements) peuvent être raccordées au dispositif de récupération des composés organiques chlorés:

- réacteur de chloration directe;
- réacteur d'oxychloration;
- colonnes de distillation et sécheurs des sous-produits, dont les fractions légères et lourdes;
- séparation VCM/EDC;
- purification du VCM;
- pompes à vide;
- appareils d'échantillonnage;

- réservoirs et tuyauteries d'EDC, de VCM et des sous-produits;
- réseau de collecte des eaux usées polluées;
- réservoir de vidange des eaux usées polluées.

4.8.2 Techniques de traitement des polluants atmosphériques

4.8.2.1 Les méthodes ci-après de récupération des composés organiques chlorés et de l'éthylène sont efficaces:

- recyclage dans le procédé;
- réfrigération et condensation;
- adsorption dans des solvants, suivie d'un désessencement;
- adsorption sur des solides, suivie d'une désorption.

4.8.2.2 Les méthodes ci-dessous de réduction complémentaire des teneurs en composés chlorés et en éthylène dans les gaz récupérés sont efficaces:

- incinération thermique;
- incinération catalytique.

L'incinération catalytique est limitée aux faibles teneurs en composés organiques, faute de quoi la température du gaz perdu est trop élevée et neutralise le catalyseur. Des teneurs plus élevées peuvent être traitées sur de brèves périodes.

4.8.2.3 Après l'incinération, le HCl formé à partir des composés organiques chlorés peut être traité par absorption:

- dans l'eau/acide chlorhydrique, afin de récupérer le HCl sur les gaz concentrés;
- dans une solution alcaline destinée à réduire les émissions de HCl dans les gaz dilués, dont le gaz dégagé pendant la récupération.

4.8.2.4 Les teneurs en éthylène sont élevées pendant la mise en service; il est possible de réduire les émissions dans l'atmosphère au cours de cette opération dans la mesure où la capacité des incinérateurs est suffisante. Des incinérateurs d'une capacité suffisante pour toutes les conditions d'exploitation, y compris la mise en service, période pendant laquelle les teneurs en éthylène sont fortes, permettent de réduire les émissions atmosphériques dans ces conditions.

4.8.3 Performances du matériel de prévention de la pollution atmosphérique

4.8.3.1 Les teneurs typiques dans les gaz d'évacuation épurés des usines faisant appel à la BAT figurent au **tableau 3** (communiquées par le CEFV (3)).

Tableau 3: Teneur maxima des émissions dans les gaz d'évacuation épurés (CEFV (3))

VCM	5 mg/Nm ³
EDC	5 mg/Nm ³
éthylène	150 mg/Nm ³
HCl (ion de chlorure total)	30 mg/Nm ³
chlore	5 mg/Nm ³
dioxine (I-TEQ)	0,1 mg/Nm ³

Ces teneurs maxima sont des moyennes mensuelles (aucun dosage individuel ne devant être supérieur à deux fois ces valeurs) excepté la teneur en dioxines, qui est exprimée en moyenne annuelle. Nm³ représente le volume à l'état humide, à 0 °C et à une pression de 1 bar.

4.8.3.2 Selon d'autres éléments d'information en possession, que l'on trouvera résumés et évalués en **appendice 1**, certaines usines signalent des émissions nettement moindres que celles indiquées par le CEFV. On trouvera au **tableau 4** les teneurs signalées comme réalisables dans les émissions.

Tableau 4: Teneurs dans les émissions signalées pour certaines des usines

Somme de l'EDC et du VCM d'origines ponctuelles	< 1 mg/Nm ³
HCl d'origines ponctuelles	< 10 mg/Nm ³
Dioxine (I-TEQ) d'origines ponctuelles	< 0,1 ng/Nm ³
Hydrocarbures chlorés volatiles d'origines fugitives	< 5 kg/h (et dans l'atmosphère des ateliers: EDC < 2 ppm (8 mg/Nm ³) et VCM < 1 ppm (2,6 mg/Nm ³))

Les teneurs de l'EDC, du VCM et du HCl sont des moyennes annuelles, alors que celles de la dioxine et des émissions fugitives sont des teneurs maximales (échantillonnage ponctuel). Les chiffres relatifs à l'atmosphère des ateliers sont des teneurs moyennes maxima sur 8 heures.

4.8.4 Contrôles intra-usines des polluants atmosphériques

4.8.4.1 Le contrôle des émissions par les cheminées englobe:

- la surveillance permanente aux instruments sur ligne de O₂, CO et température;
- un échantillonnage périodique destiné à doser C₂H₄, VCM, EDC, Cl₂, HCl et dioxine.

4.8.4.2 Le contrôle des teneurs dans les émissions fugitives peut englober:

- le contrôle continu sur ligne aux instruments, de C₂H₄, VCM et EDC en de nombreux points (soit entre 10 et 20) de l'atmosphère interne de l'usine;
- des dosages ponctuels du VCM et de l'EDC avec des instruments portatifs de détection des fuites;
- des instruments de contrôle de type personnel (autrement dit, à pastilles de charbon actif) dans le cas du VCM.

4.8.4.3 Les émissions fugitives sont dues à des incidents tels que déversements accidentels et défaillances du matériel; ou sont des émissions non contenues émanant de procédés fonctionnant dans des conditions normales. Il conviendrait de minimiser les causes des accidents en mettant en place des programmes de gestion et d'entretien.

4.8.4.4 Le dosage des émissions fugitives en masse est difficile; cette méthode permet toutefois d'obtenir une indication utile des volumes réels des émissions fugitives dues à des fuites, et de les comparer aux émissions d'autres origines. Dans certaines usines, on procède à des dosages au traceur (SF₆) une à deux fois par an, cette méthode ayant toutefois ses limites et pouvant principalement être employée dans les installations "isolées".

4.8.5 Coût de la prévention de la pollution atmosphérique

4.8.5.1 Le CEFV (3) donne deux exemples de coût typique installé du matériel d'épuration des gaz brûlés, ceci à l'oxychloration, après la récupération de l'EDC dans les usines de VCM de type équilibré, à savoir:

- procédé à l'oxygène: 12 millions DEM;
- procédé à l'air: 28 millions DEM.

4.9 Epuration des polluants des eaux

4.9.1 Sources des polluants des eaux

4.9.1.1 Les sources des eaux usées polluées, devant être acheminées à des dispositifs d'épuration des eaux, sont les suivantes:

- eau du réacteur d'oxychloration;
- eau de lavage et des condensats de la purification de l'EDC;
- autres condensats;
- purge des joints hydrauliques des pompes, des pompes à vide et des ballons de gaz;
- eau de nettoyage des opérations d'entretien;
- eau séparée dans les réservoirs de stockage de l'EDC humide et des fractions légères.

4.9.1.2 Les catégories de composants présentant une importance pour le traitement des effluents sont les suivantes:

- EDC et autres composés organiques chlorés volatiles;

- composés organiques chlorés non volatiles;
- composés organiques, tels que formate de sodium et glycol;
- cuivre (en cas d'oxychloration sur lit fluidisé);
- composants apparentés aux dioxines.

4.9.2 Techniques d'épuration des eaux usées

4.9.2.1 Les composés organiques chlorés volatiles tels que l'EDC, le VCM, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone peuvent être éliminés efficacement à la vapeur ou par un désessenciement à l'air, de manière à parvenir à des teneurs inférieures à 1 mg/l dans l'effluent. Les composés ainsi épurés peuvent être renvoyés au procédé.

4.9.2.2 Les composés organiques chlorés non volatiles solubles dans l'eau et présentant une importance sont le chlorydrine d'éthylène et le chloral. Ces composants, qui se forment pendant l'oxychloration, peuvent être convertis en composants tels que le formate de sodium et le glycol, ceci dans les conditions voulues de température, de pH et de durée de séjour. Le formate de sodium et le glycol sont biodégradables.

4.9.2.3 Il est possible de réduire efficacement les rejets de composés biodégradables par un traitement biologique en milieu aérobie.

4.9.2.4 Pour précipiter le cuivre, les effluents doivent subir un traitement à un pH de 11 ou 12 (précipitation de l'oxyde de cuivre). De même, un pH élevé favorise l'hydrolyse du chloral et du chloréthanol en chloroforme désessencifiable ou en produits aisément biodégradables (glycol éthylène et formate de sodium). La mise en place d'un traitement biologique exige la neutralisation préalable de l'effluent, avec formation de chlorure en conséquence. Par conséquent, la nature des eaux réceptrices peut déterminer la décision à prendre quant au traitement final.

4.9.2.5 Les rejets de cuivre avec les eaux usées peuvent être réduits par une précipitation en milieu alcalin et par une séparation par décantation, et être ainsi ramenés à des teneurs maxima de 2 mg/l dans l'effluent (CEFV (3)). D'autres usines signalent des teneurs moindres, qui sont peut-être nécessaires à l'efficacité du traitement biologique. Dans certaines usines où les eaux usées contiennent de l'ammoniac, l'électrolyse constitue une méthode alternative, ou une méthode complémentaire.

4.9.2.6 Les dioxines et les composés apparentés engendrés pendant l'oxychloration ont une puissante affinité avec les surfaces des particules. La présence de composants apparentés aux dioxines dans les effluents de la fabrication de l'EDC est influencée par la technique employée dans l'oxychloration. Dans le cas de l'oxychloration sur lit fixe, il n'y a pratiquement pas de transfert de cuivre catalyseur pouvant être pollué par la dioxine. Lorsqu'il s'agit d'un lit fluidisé, une forte proportion de ces composants est éliminée pendant la précipitation du cuivre, parallèlement au résidu de catalyseur (boues métallifères). Il est possible de renforcer l'élimination des composés apparentés aux dioxines

par floculation et par décantation ou filtration. Il est également possible de renforcer l'élimination des composants apparentés aux dioxines par adsorption sur de la boue activée pendant un traitement biologique. L'adsorption sur du charbon actif est appliquée dans certaines usines comme traitement complémentaire ou comme traitement de secours lorsque les normes d'émission des composés chlorés ne peuvent être respectées dans d'autres conditions.

4.9.3 Performances des équipements d'épuration des effluents

4.9.3.1 Le CEFV (3) a indiqué des valeurs annuelles pour plusieurs composants présents dans les eaux usées des usines de VCM appliquant la BAT. On trouvera ces valeurs au **tableau 5** ci-après. Le CEFV signale aussi que la teneur dans les rejets de certaines de ces usines est inférieure aux chiffres indiqués au tableau ci-dessous.

Tableau 5: Performances des installations de traitement des effluents (CEFV (3))

Composant	Teneur
VCM	0,1 mg/l
EDC	5 g/tonne de capacité de purification de l'EDC (ou 2,5 mg/l)
Dioxines	1 µg I-TEQ TCDD/tonne de capacité d'oxychloration de l'EDC
Cuivre	1 g/tonne de la capacité d'oxychloration de l'EDC 2 mg/l (ne concerne que l'oxychloration sur lit fluidisé)
Chloroforme	1 mg/l or 1 g/tonne of EDC de capacité de chloration de l'EDC
Trichloroéthane 1,1,2	0,5 mg/l
Hexachlorobutadiène	10 µg/l (microgramme/litre)
Hexachlorobenzène	10 µg/l (microgramme/litre)

La CEFV explique que la capacité de purification de l'EDC sert de référence aux rejets massiques spécifiques d'EDC, les teneurs dans ces rejets dépendant pour l'essentiel du procédé appliqué à ce stade. La capacité de production d'EDC par oxychloration sert de référence aux rejets massiques spécifiques de dioxines et de cuivre, ces composants étant surtout liés au procédé d'oxychloration. Les valeurs indiquées pour le VCM, l'EDC et le chloroforme sont valides avant traitement biologique. Les valeurs indiquées pour les autres substances sont valides pour le rejet final.

4.9.3.2 Selon les autres informations en possession, que l'on trouvera résumées et évaluées en **appendice 1**, certaines usines signalent des rejets nettement inférieurs à ceux indiqués au tableau ci-dessus. Les teneurs obtenues sont reprises au **tableau 6**.

Tableau 6: Teneurs signalées comme pouvant être obtenues dans les émissions atmosphériques de certaines usines

Composant	Teneur	Commentaires
Hydrocarbures totaux chlorés	< 1 mg/litre	Après unité de désessencement (avant traitement biologique)
Dioxines	< 0,1 ng/litre	Rejet en fin de circuit
ΣHexachlorobenzène + pentachlorobenzène	< 1 µg/litre	Rejet en fin de circuit
Hexachlorobutadiène	< 1 µg/litre	Rejet en fin de circuit
Cuivre, total	< 1 mg/litre	Rejet en fin de circuit
DCO	< 125 mg/litre	

Les chiffres indiqués pour les hydrocarbures chlorés totaux représentent les teneurs après l'unité de désessencement (appareil installé avant la phase de traitement biologique), tandis que les autres chiffres ont trait au rejet en fin de circuit (dans ce cas, après traitement biologique en usine). Les chiffres relatifs à la dioxine, au HCB et au HCBd ont été obtenus sur des échantillons ponctuels, les autres chiffres étant des moyennes quotidiennes. Un programme d'essais biologiques effectué à l'une de ces usines prouve qu'après traitement biologique, les eaux usées sont modérément toxiques, qu'elles n'ont aucune tendance à la bioaccumulation, mais qu'elles contiennent une fraction de substances persistantes (26).

4.9.4 Contrôle des flux d'eaux usées

4.9.4.1 Les eaux qui alimentent l'équipement de traitement font l'objet de contrôles aux fins des opérations de traitement elles-mêmes. Un contrôle continu sur ligne du débit, du pH et de la température est chose courante. Les contrôles des eaux usées traitées pourraient englober les éléments suivants:

- contrôle continu sur ligne du débit et du pH;
- échantillonnage continu et proportionnel au débit, destiné au dosage des solides, de l'EDC, du COT, de la DCO et du Cu;
- échantillonnage périodique destiné au dosage du VCM, des dioxines, de l'hexachlorobenzène, de l'hexachlorobutadiène et autres composés organiques chlorés.

De plus, les AOX (composés organohalogénés adsorbables) ou les EOX (composés organohalogénés extractibles) servent de paramètres de contrôle dans certains pays. Les conduites d'eau potentiellement polluées sont souvent équipées d'appareils de dosage d'EDC en continu, dont le seuil de détection est de 1 mg EDC/l, et qui sont branchés à une alarme.

4.9.5 Coût du traitement des eaux usées

4.9.5.1 A titre d'exemple, le coût installé d'un équipement de désessencement des eaux usées, d'une capacité de 40m³ d'eau à l'heure, est de 5,9 millions DEM (3).

4.10 Déchets

4.10.1 Sources et catégories de déchets

4.10.1.1 Les principaux déchets du procédé sont les suivants:

- fractions légères;
- fractions lourdes/goudron d'EDC;
- boues issues du traitement des eaux usées;
- acide chlorhydrique formé par l'incinération du goudron d'EDC;
- résidu de cuivre catalyseur issu de l'oxychloration sur lit fixe;
- coke issu du craquage de l'EDC.

4.10.1.2 Les principaux sous-produits de la fabrication de l'EDC/VCM sont les fractions légères et lourdes des unités de purification de l'EDC. La quantité totale de fractions lourdes et légères ainsi produites est de l'ordre de 0,03 tonne par tonne de VCM produit. Certaines des fractions légères et lourdes peuvent être réutilisées comme charge d'alimentation d'autres procédés de chloration, cette option pouvant toutefois être en recul du fait de la baisse de la consommation, par exemple, des solvants chlorés. La fraction lourde, la boue issue du traitement chimique et biologique des eaux usées (dans les installations d'oxychloration à lit fixe) et les résidus de catalyseur (dans les installations d'oxychloration à lit fluidisé) contiennent des composés de dioxine.

4.10.2 Traitement des déchets

4.10.2.1 A titre de principe général, la priorité doit être accordée au premier chef à la minimisation des déchets et au renvoi au procédé pour recyclage. Une nouvelle minimisation des déchets (par la minimisation des sous-produits chlorés) pourrait être obtenue, au niveau de la conception de l'installation, grâce aux options ci-après:

- utilisation d'oxygène pur au lieu d'air dans le procédé d'oxychloration (d'un autre côté, l'option recyclage du HCl s'en trouve diminuée d'autant (cf. § 4.2.2));
- utilisation (dans l'avenir) du ferrate de sodium comme catalyseur;
- chloration directe (non équilibrée avec l'oxychloration);
- mise au point de nouveaux procédés évitant l'oxychloration (5).

4.10.2.2 Le recyclage est pratiqué dans certaines usines qui réutilisent ainsi le HCl issu de l'incinération des fractions lourdes et légères dans le processus d'oxychloration. Alternativement, il est possible de fabriquer et de vendre le HCl de qualité commerciale, lequel se dégage pendant l'incinération des fractions lourdes et légères. Dans certaines usines, le HCl récupéré est mélangé dans des réservoirs d'eau, et est évacué directement ou est neutralisé. Dans tous les cas, il est possible de détruire

les sous-produits liquides par incinération sur place, tout en respectant les teneurs à obtenir dans les émissions, telles que visées aux chapitres 4.8 et 4.9.

4.10.2.3 Dans une usine de VCM, l'on a constaté récemment que la teneur en dioxines dans les boues résiduelles du dispositif de traitement des eaux usées était de 7 µg/kg (poids à sec) dans le cas du traitement biologique, et de 400 µg/kg (poids à sec) dans la boue issue du traitement chimique. Ces boues sont mises en décharge. Tous les ans (depuis 1983), environ 1200 tonnes de boue biologique et à peu près 720 tonnes de boue métallifère (sur une période de 4 ou 5 ans) ont été mises en décharge (séparément les unes des autres) (22). Dans une autre usine, l'on signale que la boue résiduelle du traitement chimique et biologique contient environ 0,4 g dioxines/an. Ces statistiques prouvent que la fluctuation des quantités de dioxines dans les boues résiduelles est de 0,4 à 8 g dioxines/an.

4.10.2.4 Il existe d'autres options d'élimination des boues et du coke pollué par les dioxines, à savoir la destruction dans des incinérateurs à déchets chimiques, ou la mise en décharge chimique contrôlée. Si les boues ou le coke contiennent des quantités significatives de dioxines et autres composés organochlorés stables, c'est l'incinération qui est considérée comme la solution à long terme.

4.10.3 Coût du traitement des déchets

4.10.3.1 Un incinérateur à déchets liquides d'une capacité annuelle de 5 000 tonnes, permettant de brûler les fractions légères et lourdes, dont le HCl, et de récupérer de la vapeur, coûte 14 millions DEM.

5 Fabrication du chlorure de polyvinyle

5.1 Vue d'ensemble

Un organigramme simplifié est illustré en **figure 4**.

5.2 Charge d'alimentation et produits chimiques auxiliaires

5.2.1 La charge d'alimentation du réacteur est composée pour l'essentiel des éléments suivants;

- VCM;
- eau déminéralisée (pour la suspension ou l'émulsion);
- produits d'amorçage de la réaction (par exemple peroxydes organiques);
- agents tensio-actifs et colloïdes stabilisant la suspension et la qualité du PVC;
- autres adjuvants d'amélioration de la qualité des produits (alcools, dérivés de la cellulose et autres composés biodégradables solubles dans l'eau).

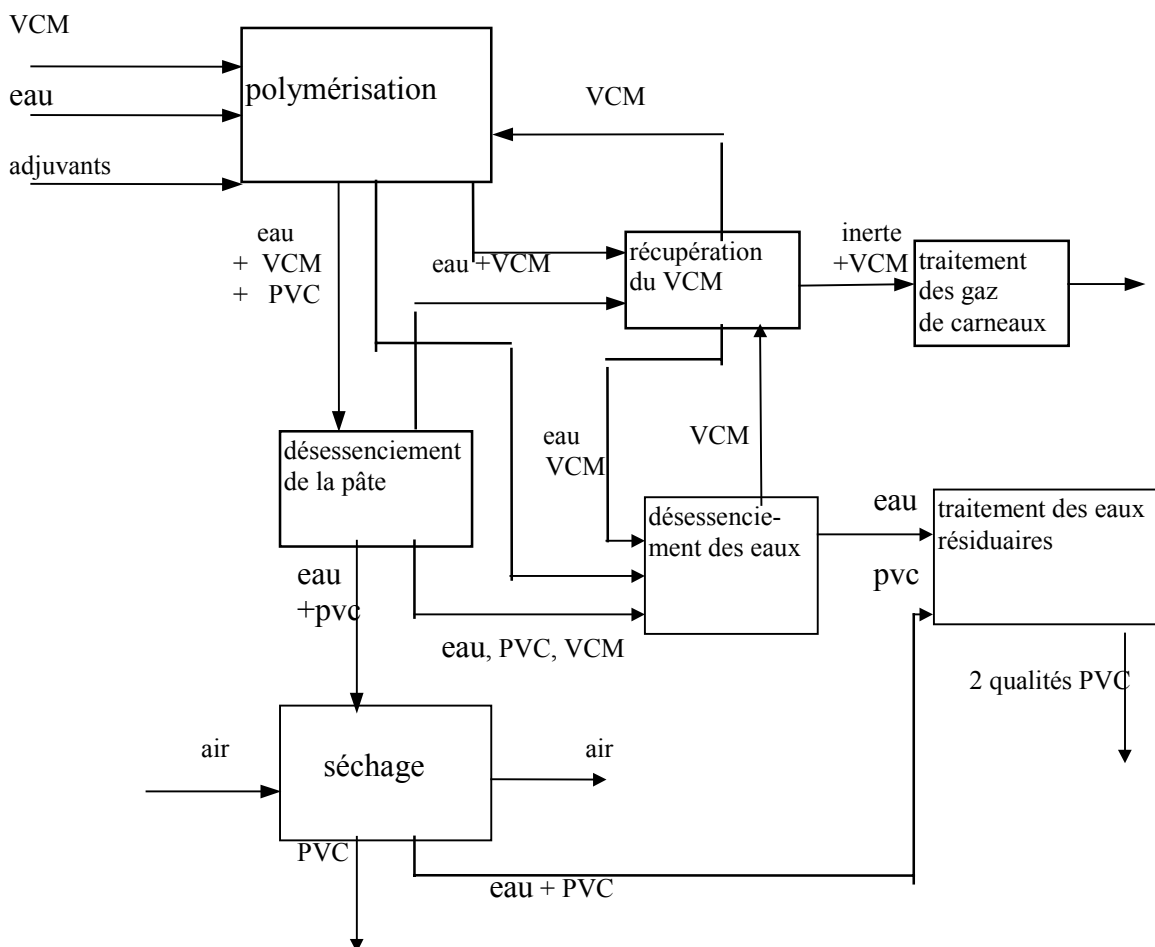


Figure 4: Schéma de fonctionnement de la fabrication du PVC (4)

5.3 Procédés

5.3.1.1 Le présent rapport est centré sur la polymérisation en suspension, qui est le procédé le plus courant. Sur le plan de la pollution atmosphérique, la polymérisation n'a pas le même effet selon qu'elle est réalisée en suspension, en émulsion ou en masse. En ce qui concerne la pollution des eaux, la polymérisation en suspension est très semblable à la polymérisation en émulsion. En revanche, la polymérisation en masse est un procédé à sec, ne donnant pas d'effluents aqueux.

5.3.2 Polymérisation

5.3.2.1 La polymérisation est une réaction exothermique, réalisée par lots dans un réacteur constitué par une cuve équipée d'un agitateur et d'un dispositif de refroidissement chargé d'éliminer la chaleur de la réaction. Le réacteur peut être de type fermé ou ouvert. Les usines modernes sont équipées de réacteurs fermés, et l'on convertit à l'heure actuelle les réacteurs ouverts en réacteurs fermés.

5.3.2.2 Lorsque la transformation voulue est obtenue, le VCM résiduel est évacué vers le dispositif de récupération du VCM, avant le transfert de la pâte de polymère de PVC aux dispositifs de désessencement. L'évacuation du VCM ainsi excédentaire peut être effectuée soit dans le réacteur lui-même, soit dans un réservoir de purge implanté entre l'opération de réaction et l'opération de désessencement.

5.3.3 Désessencement et séchage

5.3.3.1 La suspension de polymère est saturée de VCM, et ceci tant dans la phase aqueuse que dans les particules de polymère. Ce VCM résiduel est en général éliminé dans un système séparé, ceci par un désessencement à la vapeur. Dans la polymérisation en suspension, la teneur en VCM résiduel dans les particules de PVC est faible.

5.3.3.2 L'efficacité de l'opération de désessencement est importante, car la plus grande partie du VCM qui subsiste est émise dans l'atmosphère pendant le séchage. Dans une usine appliquant la BAT, le PVC obtenu par suspension contient moins de 20 g de VCM par tonne de PVC après désessencement (3).

5.3.3.3 Les têtes de vapeur dégagées par le désessencement, vapeur qui contient du VCM, sont en partie condensées. Ces condensats peuvent être renvoyés au dispositif de désessencement. Alternativement, les condensats peuvent être transférés à l'unité de désessencement de l'eau dans la phase de traitement des effluents ou à d'autres parties du procédé, afin de récupérer le VCM qu'ils contiennent et d'empêcher une émission de VCM qui serait due à des effluents. La pâte de polymère désessenciée est transférée à la partie séchage, où l'eau est éliminée.

5.3.4 Récupération du VCM

5.3.4.1 Le VCM et la vapeur non condensés sont transférés à la partie condensation du dispositif de récupération du VCM. Le VCM est récupéré comme charge d'alimentation à la polymérisation. Dans le dispositif de récupération, les condenseurs de vapeur et du VCM peuvent être refroidis par une combinaison d'eau de refroidissement normale et de réfrigération à plusieurs étages. L'efficacité de la récupération du VCM par condensation dépend de la combinaison de deux éléments, à savoir basse température, et augmentation de la pression. Le débit du gaz qui alimente le dispositif de récupération du VCM fluctue, ceci en raison de la polymérisation par lots et des opérations consécutives.

5.3.4.2 La réduction des émissions de VCM dans l'environnement dépend des éléments suivants:

- efficacité de l'élimination du VCM des réacteurs, avant leur ouverture;
- efficacité du désessencement du VCM issu de la suspension ou de l'émulsion du polymère;
- efficacité de la récupération du VCM;
- efficacité du traitement final du gaz perdu;

- dispositions visant à empêcher les émissions incidentelles;
- dispositions et méthodes destinées à combattre les émissions fugitives.

5.4 Conception des installations

5.4.1 Prévention de la pollution atmosphérique

5.4.1.1 Pendant la polymérisation, du polymère tend à se déposer sur les parois du réacteur. Dans le cas de la technologie des réacteurs ouverts, l'on est amené à ouvrir les réacteurs après chacun des lots, ceci à des fins de nettoyage mécanique, de contrôle visuel et d'addition d'adjuvants. Avant l'ouverture du réacteur, la vapeur est évacuée, et le réacteur est dégazé. Toutefois, si l'on ne prend pas des mesures complémentaires à cet effet, tout VCM résiduel subsistant dans le réacteur avant l'ouverture se perd dans l'environnement.

5.4.1.2 Dans le cas de la technologie des réacteurs en circuit fermé, qui n'est appliquée qu'au PVC en suspension, les réacteurs et les opérations sont modifiés dans des conditions telles qu'il n'est pas nécessaire d'ouvrir les réacteurs à la fin de chacun des lot, pour pouvoir procéder aux opérations ci-dessus. Dans cette situation, la fréquence d'ouverture du réacteur peut être ramenée à une fois tous les 100 lots, selon le type de PVC en fabrication. La technologie du réacteur fermé est considérée comme la BAT dans toutes les nouvelles usines et dans toutes les usines futures. Il convient de tenir compte des émissions dues à l'ouverture périodique du réacteur.

5.4.1.3 Dans les installations à réacteur ouvert bien exploitées, il est possible de respecter les niveaux des émissions prévues par la BAT (3). Seuls les relevés des résultats des contrôles peuvent prouver que telle ou telle usine respecte bien le niveau d'émission.

5.4.1.4 Les points d'émission des gaz perdus à raccorder au dispositif de récupération du VCM sont les suivants:

- événements d'évacuation des gaz inertes des réacteurs, des autres réservoirs du procédé et des pompes de la partie polymérisation;
- vapeur non condensée des têtes du dispositif de désessencement de la pâte;
- vapeur de tête du dispositif de désessencement des effluents;
- événements des réservoirs de VCM.

5.4.1.5 Pour minimiser les émissions dans l'atmosphère, il convient de brancher tous les événements au matériel de prévention de la pollution atmosphérique, ceci avec les exceptions suivantes:

- événements des gaz contenant des mélanges explosifs de composés organiques et d'oxygène;
- gros détendeurs qui, du fait de l'ampleur même de leur débit, risquent d'éteindre les torchères et les incinérateurs;

- gaz perdu des sècheurs de PVC (en général non raccordés du fait de la faiblesse des teneurs et du gros volume).

Pour éviter les fuites des événements non raccordés, ces circuits sont équipés de plaques de rupture et de soupapes de sécurité du côté haute pression. La pression entre la plaque de rupture et les soupapes de sécurité est surveillée afin de détecter les fuites éventuelles.

5.4.1.6 Les dispositifs techniques permettant d'empêcher et de minimiser les fuites à l'origine d'émissions fugitives de polluants atmosphériques sont notamment les suivants:

- soupapes et clapets: à soufflet ou à double garniture d'étanchéité ou l'équipement tout aussi efficace;
- pompes: à double joint avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- compresseurs et pompes à vide: à double joint d'étanchéité avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- agitateurs: à double joint avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- brides (raccords): nombre de brides à minimiser, joints d'étanchéité de haute qualité.

Il se peut que dans le cas des unités de grande capacité, les modèles à entraînement magnétique et les modèles à gaine n'aient pas encore été suffisamment éprouvés. Les brides ont moins d'importance que les autres composants.

5.4.2 Prévention de la pollution des eaux

5.4.2.1 Il conviendrait de réduire la consommation d'eau, ceci grâce à des mesures internes et, du fait de la vidange intermittente des réacteurs de polymérisation, de recueillir aussi les eaux usées dans un réservoir de compensation de type clos. Le VCM présent dans l'eau issue des réacteurs de polymérisation est éliminé dans un appareil de désessencement distinct. Dans la mesure où le désessencement est efficace, des teneurs moyennes annuelles inférieures à 1 mg VCM par litre d'effluent peuvent être obtenues.

5.5 Installations de stockage, de chargement et de déchargement

5.5.1 Alternativement, le VCM peut être conservé dans des réservoirs réfrigérés, sous pression atmosphérique, ou dans des réservoirs pressurisés, à température ambiante. Il n'y a dégagement de gaz que lorsque l'on introduit un excédent de gaz inertes (azote) avec le VCM, ces gaz étant expulsés au moment de la sortie du VCM, ou encore du fait du retour de vapeur au moment du chargement. Dans des conditions normales, ce cas se présente rarement. On empêche les émissions en équipant les réservoirs de condenseurs de reflux réfrigérés, ou en les branchant aux dispositifs de récupération du VCM.

5.6 Contrôle et automatisation du procédé

5.6.1 Pour pouvoir obtenir de bonnes performances environnementales, il est important que les opérations soient stables et que les rendements soient élevés, ce qui nécessite un contrôle efficace du procédé. Ce contrôle doit aussi s'étendre au matériel de prévention de la pollution, qui ne doit pas être considéré comme un appareillage "surajouté", moins important que le matériel de fabrication lui-même. Lorsque les paramètres environnementaux sont contrôlés en permanence et sont à la disposition des préposés et de la direction, des mesures correctives peuvent être prises rapidement, ce qui évite les émissions exceptionnelles.

5.7 Opérations

5.7.1 Lutte contre les émissions accidentelles de VCM

5.7.1.1 Une émission accidentelle de VCM est susceptible de se produire lorsque la vitesse de la réaction pendant la polymérisation dépasse les limites normales et les limites de secours. Si les dispositions normales ne suffisent pas, l'énergie engendrée par la réaction doit être libérée en évacuant d'urgence du VCM dans l'atmosphère ou au ballon de gaz.

5.7.1.2 Des dispositions complémentaires visant à éviter la détente de VCM dans l'atmosphère en cas d'urgence sont nécessaires, telles que:

- régulation informatique de l'alimentation du réacteur et des conditions d'exploitation;
- alimentation électrique de secours du dispositif d'agitation;
- capacité de secours de refroidissement du réacteur;
- capacité de détente contrôlée du VCM au dispositif de récupération en cas d'urgence;
- systèmes d'inhibition des produits chimiques permettant d'interrompre la réaction.

Ces dispositions permettent de maîtriser une situation d'emballement avant qu'une émission de VCM ne se produise.

5.7.2 Vidange du VCM avant l'ouverture des réacteurs

5.7.2.1 Les méthodes efficaces de vidange du VCM résiduel présent dans les réacteurs sont les suivantes:

- dépressurisation du réacteur, par l'évacuation du VCM au dispositif de récupération;
- vidange du liquide présent dans les réservoirs fermés;
- rinçage et nettoyage du réacteur à l'eau;
- évacuation de cette eau au système de désessencement des effluents;

- passage à la vapeur et/ou rinçage du réacteur avec du gaz inerte afin d'éliminer les traces résiduelles de VCM, puis transfert des gaz au dispositif de récupération du VCM.

5.7.2.2 Ces méthodes permettent de faire en sorte qu'une très faible quantité de VCM subsiste dans le réacteur, quantité qui est lentement évacuée au système de ventilation après l'ouverture du réacteur.

5.7.2.3 Dans certaines usines actuellement équipées de petits réacteurs, les charges hors normes sont évacuées vers le réservoir égalisateur. Par conséquent, la prévention des charges hors normes par des mesures de contrôle de qualité, dont le pesage et l'alimentation automatiques, est importante.

5.8 Traitement des polluants atmosphériques

5.8.1 Sources de polluants atmosphériques

5.8.1.1 Le VCM est le principal des polluants atmosphériques émis par les usines de PVC. De plus, il se peut que de la poussière de PVC soit émise par les sécheurs du PVC. Les sources qui émettent directement dans l'atmosphère, en général sans épuration du gaz de VCM, sont les suivantes:

- événements d'air de ventilation des bâtiments où sont implantés les réacteurs de polymérisation (gros débit, faible teneur en VCM);
- orifices d'évacuation de l'air humide des sécheurs de PVC (gros débit, faible teneur en VCM);
- sources fugitives, à savoir surtout les fuites des vannes et soupapes, des pompes et des brides etc.

La seule source qui soit sujette à une épuration des gaz de VCM est celle du gaz perdu provenant du dispositif de récupération du VCM.

5.8.2 Techniques de traitement des polluants atmosphériques

5.8.2.1 L'enlèvement et la récupération du VCM sont réalisés grâce à des systèmes tels que l'absorption aux solvants organiques, ou l'adsorption sur du charbon actif. L'incinération dans des conditions contrôlées constitue une option complémentaire ou alternative. Les flux de gaz contenant de la poussière de PCV peuvent être traités dans des conditions efficaces grâce à des filtres en textile ou à des séparateurs à cyclones bien conçus.

5.8.3 Performances du matériel de prévention de la pollution atmosphérique

5.8.3.1 Les émissions fugitives ne représentent que quelques pourcents de l'ensemble des émissions de VCM dans l'atmosphère (3). Sur la base des dosages effectifs, ainsi que des estimations des sources fugitives difficiles à mesurer, le CEFV recommande, pour une installation BAT qui fabrique du PVC en suspension, une moyenne totale maximum d'émission à long terme de 100 g VCM/tonne de PVC en suspension, ce

chiffre englobant les émissions fugitives. Les usines basées sur la BAT sont en mesure d'atteindre un niveau total d'émission dans l'atmosphère de moins de 70 g VCM/tonne de PVC en suspension, y compris les émissions fugitives (cf. **appendice 1**).

5.8.4 Contrôle intra-usine des polluants atmosphériques

5.8.4.1 La surveillance des émissions des cheminées pourrait englober la surveillance continue aux instruments sur ligne des éléments suivants: VCM, O₂, CO et température, tandis que la surveillance des émissions fugitives englobe les éléments suivants:

- la surveillance continue aux instruments sur ligne du VCM en 10 ou 20 emplacements de l'atmosphère de l'usine;
- des contrôles ponctuels de la teneur en VCM, à l'aide d'instruments portatifs, destinés à déceler les fuites;
- des appareils de contrôle de type personnel (autrement dit, à pastilles de charbon actif) du VCM.

Aucune donnée n'a pu être obtenue quant au coût de la lutte contre la pollution atmosphérique.

5.9 Traitement des polluants des eaux

5.9.1 Sources des polluants des eaux

5.9.1.1 Les flux de déchets des usines de PVC sont réputés ne pas contenir de composés organohalogénés toxiques, persistants et susceptibles de bioaccumulation. Le principal effluent du procédé de fabrication est constitué par l'eau nécessaire à la mise en suspension du PVC dans le réacteur. Il conviendrait de recueillir les eaux industrielles contenant du VCM dans un circuit fermé, et de les traiter dans un épurateur afin d'y prélever le VCM résiduel et de le récupérer sur:

- les condensats de l'épurateur de tête de suspension, le cas échéant;
- les condensats du circuit de récupération du VCM;
- l'eau des séparateurs de phase VCM/eau;
- l'eau de nettoyage du réacteur;
- les rinçures des joints des pompes ou du ballon de gaz;
- les effluents des circuits sous vide;
- les eaux de refroidissement et de ruissellement polluées.

Ces flux sont recueillis dans le circuit de récupération du VCM, dont le VCM est extrait par une épuration à la vapeur, jusqu'à obtention d'une teneur inférieure à 1mg VCM par litre.

5.9.2 Techniques de traitement des effluents aqueux

5.9.2.1 Les effluents épurés sont transférés à un dispositif d'élimination des solides en suspension et en émulsion, et/ou de traitement biologique. Les particules de PVC en suspension et en émulsion peuvent être séparées par des techniques traditionnelles, telle que la filtration, la floculation et la décantation. Le traitement biologique peut être une technique efficace dans la réduction des rejets de composés organiques biodégradables.

5.9.3 Performances des équipements de traitement des effluents

5.9.3.1 Selon le CEFV (3), on rejette 5 g VCM par tonne de capacité de production de PVC. Ce niveau de rejet est basé sur 1 mg VCM/litre, mesuré à la sortie de l'appareillage d'épuration des eaux usées, ce chiffre ne tenant pas compte de l'effet du traitement biologique. La teneur en substances organiques à la sortie d'une installation efficace de traitement biologique est signalée comme étant de 125 mg DCO par litre. Les niveaux des émissions pouvant être atteints sont repris au **tableau 7**.

Tableau 7: Performances des équipements de traitement des effluents (CEFV (3))

Avant traitement biologique	< 1 mg VCM/litre
A la sortie des eaux usées	< 125 mg COD/litre
Particules à la sortie des eaux usées	< 30 mg PVC/litre

5.9.4 Contrôle des flux d'eaux usées

5.9.4.1 Les programmes de surveillance prévoient normalement l'enregistrement du débit ainsi qu'un échantillonnage continu proportionnel au débit, le VCM, la DCO (ou la DBO) et les solides en suspension étant dosés sur les échantillons. Aucune donnée n'a pu être obtenue quant au coût du traitement des eaux usées.

5.10 Déchets

5.10.1 Origines et catégories de déchets

5.10.1.1 Les déchets des usines de PCV sont les suivants:

- PVC hors normes, dont les dépôts retirés des réacteurs;
- boues de PVC issue du traitement mécanique des eaux usées;
- boues du traitement biologique des eaux usées.

5.10.2 Traitement des déchets

5.10.2.1 En ce qui concerne les déchets de PVC, le premier choix devrait consister à les réutiliser comme matières premières dans la fabrication de produits. Les déchets et la boue de PVC qui subsistent pourraient être mis en décharge ou détruits dans un incinérateur de déchets chimiques.

5.11 PVC fabriqué

5.11.1 Après séchage, le PVC contient en général du VCM résiduel, ainsi qu'indiqué au **tableau 8**.

Tableau 8: Teneurs en VCM dans les diverses qualités de PVC

Qualités alimentaires et médicales	<1 g VCM/t PVC (en fait moins de 0,5g)
Tout venant	<5 g VCM/t PVC
Qualités spéciales	<10g VCM/t PVC

6 Meilleures techniques disponibles pour les usines de VCM - résumé et conclusions

6.1 Introduction

6.1 Les éléments définis comme constituant la BAT dans la fabrication du VCM sont résumés au présent chapitre. Le texte est extrait du chapitre 4.

6.2 Procédé

6.2.1 Pendant la phase d'oxychloration, c'est l'oxygène qui est considéré comme la BAT dans les nouvelles installations; de l'air peut cependant être utilisé dans des cas particuliers. Les réacteurs à lit fluidisé et à lit fixe peuvent être considérés comme la BAT sous réserve que dans le cas des équipements à lit fixe, la maîtrise des émissions dangereuses soit telle que sur le plan de l'impact environnemental, l'on obtienne les mêmes résultats qu'avec un lit fluidisé. (Bien que la quantité de dioxines formées dans les lits fixes soit plus importante, il n'y a pas, au contraire de ce qui se passe avec les lits fluidisés, de transfert au circuit des effluents). Dans l'avenir, il se peut que la chloration directe au ferrate de sodium ou avec d'autres catalyseurs réduise la formation de sous-produits chlorés.

6.3 Conception des installations

6.3.1 Tous les événements sont branchés au matériel de prévention de la pollution atmosphérique, ceci à l'exception des événements des gaz contenant des mélanges explosifs de composés organiques et d'oxygène, et des gros

détendeurs qui, du fait de l'ampleur du débit, risquent d'éteindre les torchères et les incinérateurs. Par ailleurs, des événements non raccordés sont équipés de plaques de rupture du côté haute pression, afin d'éviter les fuites.

6.3.2 Des fuites à l'origine d'émissions fugitives de polluants atmosphériques peuvent être évitées et minimisées, ceci en optant pour les matériels suivants:

- vannes et soupapes à soufflet ou à double joint d'étanchéité ou équipement aussi efficace;
- pompes: à double joint d'étanchéité, avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- compresseurs et pompes à vide: à double joint d'étanchéité avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- agitateurs: à double joint d'étanchéité avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- brides (raccords): minimiser le nombre de brides et de raccords. Garnitures de haute qualité.

6.3.3 Réseaux séparatifs de collecte:

- des eaux usées polluées du procédé;
- des eaux potentiellement polluées dues aux fuites et autres sources, dont l'eau de refroidissement et de ruissellement des zones des trains de procédé, etc.;
- de l'eau non contaminée.

6.3.4 Pour empêcher les émissions de composants volatiles dans l'atmosphère, il convient de créer des circuits de collecte fermés (égouts) pour recueillir l'eau industrielle contaminée. Les réseaux des égouts devraient être réalisés en matières anti-corrosion, et conçus pour éviter les fuites.

6.3.5 Dans le cas des usines nouvelles ou perfectionnées, il convient d'installer les tuyauteries, pompes etc. hors sol. Dans le cas des installations existantes, les tuyauteries et les pompes doivent être placées dans des gaines, de manière à être accessibles pour les contrôles et les réparations.

6.4 Equipements de stockage

6.4.1 Les installations de stockage peuvent être constituées par des réservoirs conçus pour éviter les fuites ainsi que la pollution du sol et des eaux par des fuites; l'on peut aussi ne charger le VCM que sur des camions, wagons ou navires dont les citernes soient équipées de circuits de renvoi de la vapeur, de manière à empêcher les émissions dans l'atmosphère.

6.5 Contrôle et automatisation du procédé

6.5.1 Il convient que les résultats des contrôles des paramètres environnementaux soient en permanence à la disposition des préposés et de la direction.

6.6 Opérations

6.6.1 Un système de gestion de l'environnement devrait être créé, dont les exigences d'exploitation seraient les suivantes:

- contrôles systématiques, et contrôles aux instruments afin de déceler les fuites et les émissions fugitives dans l'atmosphère, l'eau et le sol;
- interventions rapides afin de remédier aux fuites décelées;
- faire en sorte que les émissions dues à la dépressurisation, à la vidange, à la purge et au nettoyage du matériel soient traitées dans un matériel de réduction de la pollution de l'air ou des eaux avant le rejet.

6.7 Traitement des polluants atmosphériques

6.7.1 Les sources ci-après (événements) devraient être raccordées au dispositif de récupération des composés organochlorés:

- réacteur à chloration directe;
- réacteur d'oxychloration;
- colonnes de distillation et sécheurs de sous-produits, dont les fractions légères et lourdes;
- séparation du VCM/EDC;
- purification du VCM;
- pompes à vide;
- appareillages d'échantillonnage;
- réservoirs et conduites d'EDC, de VCM et de sous-produits;
- circuit de collecte des eaux polluées;
- réservoir tampon destiné aux eaux polluées.

6.7.2 Il convient d'employer des méthodes efficaces de récupération des composés organochlorés et de l'éthylène, telles que:

- renvoi au procédé pour recyclage;
- réfrigération et condensation;
- adsorption dans des solvants, suivie d'un désessencement;
- adsorption sur des solides, suivie d'une désorption.

6.7.3 Il convient d'employer des méthodes efficaces visant à réduire plus encore les teneurs en composés chlorés et en éthylène dans les gaz perdus de la récupération, telles que incinération thermique et incinération catalytique.

6.7.4 Il est possible de réduire la teneur en HCl formé par absorption pendant l'incinération de composés organiques chlorés:

- par un mélange d'eau/acide chlorhydrique, de manière à récupérer le HCl sur les gaz concentrés;
- par une solution alcaline afin de réduire les émissions de HCl dans les gaz dilués, et en récupérant également les gaz perdus.

6.7.5 Dans toutes les conditions d'exploitation, y compris à la mise en service, moment où les teneurs en éthylène sont élevées, un incinérateur d'une capacité suffisante permet de réduire les émissions atmosphériques.

6.7.6 On trouvera au **tableau 9** les teneurs signalées comme pouvant être obtenues après traitement des gaz perdus des usines de VCM basées sur la BAT (cf. § 4.8.3.2).

Tableau 9: Teneurs signalées comme pouvant être obtenues

Somme de l'EDC et du VCM d'origines ponctuelles	< 1 mg/Nm ³
Dioxines d'origines ponctuelles (I-TEQ)	< 0,1 ng/Nm ³
HCl d'origines ponctuelles	< 10 mg/Nm ³

6.7.7 Les contrôles effectués sur les émissions des cheminées pourraient notamment être le contrôle continu aux instruments sur ligne des éléments suivants: O₂, CO et température, et l'échantillonnage périodique pour dosage des éléments suivants: C₂H₄, VCM, EDC, Cl₂, HCl et dioxines.

6.7.8 Les teneurs dans les émissions fugitives, telles que signalées comme réalisables, sont indiquées au **tableau 10**.

Tableau 10: Emissions fugitives

Hydrocarbures chlorés volatiles d'origines diffuses	< 5 kg/h
EDC dans l'atmosphère des ateliers	< 2 ppm (8 mg/Nm ³)
VCM dans l'atmosphère des ateliers	< 1 ppm (2,6 mg/Nm ³)

6.7.9 Le contrôle des teneurs dans les émissions fugitives pourrait englober les éléments suivants:

- contrôle continu aux instruments sur ligne de: C₂H₄, VCM et EDC en 10 ou 20 emplacements de l'atmosphère interne de l'usine;

- contrôles ponctuels du VCM et de l'EDC grâce à des instruments portatifs, afin de détecter les fuites;
- appareils de contrôle personnels (autrement dit à pastilles de charbon actif) du VCM;
- lorsque possible: mesure des émissions massiques, par exemple grâce à une technique de traçage.

6.8 Traitement des polluants des eaux

6.8.1 Les flux d'eaux polluées devant être raccordés à une installation de traitement sont notamment les suivants:

- eau de réaction de l'oxychloration;
- eau de lavage et condensats de la purification de l'EDC;
- autres condensats;
- eau de rinçage des joints d'étanchéité des pompes, des pompes à vide et des ballons de gaz;
- eau de nettoyage issue des opérations d'entretien;
- eau séparée dans les réservoirs de stockage de l'EDC à l'état humide et des fractions légères.

6.8.2 Il est possible d'assurer une élimination efficace des composés organiques chlorés volatiles tels que l'EDC, le VCM, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone par une épuration à la vapeur ou à l'air, et d'obtenir des teneurs inférieures à 1 mg/l dans l'effluent, avant traitement biologique. La matière désessenciée (EDC, VCM, etc.) devrait être condensée et récupérée, ou incinérée.

6.8.3 Les rejets de cuivre avec les effluents peuvent être réduits par une précipitation en milieu alcalin et par une séparation par décantation, ces techniques donnant des teneurs inférieures à 1 mg/l dans les effluents. A titre d'alternative, l'électrolyse pourrait être employée, par exemple dans les cas où les effluents contiennent de l'ammoniac.

6.8.4 La présence de composants apparentés aux dioxines dans les effluents de la fabrication de l'EDC est influencée par la technique appliquée au procédé d'oxychloration. Lorsqu'il s'agit de la technique du lit fluidisé, une forte proportion de ces composants peut être éliminée à la précipitation du cuivre, ceci parallèlement au résidu de catalyseur (boues métallifères). Il est en outre possible d'assurer une élimination complémentaire des composants apparentés aux dioxines par floculation et décantation, ou par filtration et/ou peut être obtenue par absorption sur de la boue activée pendant le traitement biologique ou à titre de traitement complémentaire de l'effluent de l'installation de traitement biologique.

6.8.5 Dans les cas où un traitement biologique est effectué, les rejets maxima pouvant être obtenus dans les eaux usées des usines de VCM sont indiqués au **tableau 11** (cf. § 4.9.3.2).

Tableau 11: Rejets maxima signalés comme ayant été obtenus dans les eaux usées

hydrocarbures totaux chlorés	1 mg/litre
dioxines	0,1 ng/litre
Σhexachlorobenzène + pentachlorobenzène	1 µg/litre (microgramme/litre)
hexachlorobutadiène	1 µg/litre (microgramme/litre)
cuiivre, total	1 mg/litre
DCO	125 mg/litre

6.8.6 Les contrôles des eaux usées traitées pourraient englober les éléments suivants:

- contrôle continu sur ligne du débit et du pH;
- échantillonnage continu, proportionnel au débit, afin de doser les solides, l'EDC, le CO, la DCO/DBO et le Cu;
- échantillonnage périodique en vue du dosage des éléments suivants: VCM, dioxines, hexachlorobenzène, hexachlorobutadiène et autres composés organiques chlorés.

Il conviendrait d'installer, à la sortie des circuits d'eau susceptible d'être polluée, des appareils de contrôle continu de teneur en EDC ayant un seuil de détection de 1mg EDC/l, appareils qui seraient branchés à un système d'alarme.

6.9 Déchets

6.9.1 Il conviendrait d'accorder la priorité au premier chef à la minimisation des déchets, et à leur renvoi au procédé pour recyclage. Pour détruire les boues engendrées par le traitement des eaux usées, ainsi que le coke engendré par le craquage de l'EDC, l'incinération dans un incinérateur de déchets chimiques est conseillée. La mise dans une décharge à déchets chimiques de type sûr est une option pour la boue engendrée par le traitement des eaux usées, pour le coke du craquage de l'EDC et pour le catalyseur au cuivre usé, sous réserve que les teneurs en organohalogénés dans les déchets ne soient pas significatives.

7 Meilleures techniques disponibles pour les usines de PCV en suspension - résumé et conclusions

7.1 Introduction

7.1.1 Les éléments définis comme constituant la BAT dans la fabrication du s-PVC sont résumés dans ce chapitre. Le texte est extrait du chapitre 5.

7.2 Procédés

7.2.1 La technologie des réacteurs clos est considérée comme la BAT dans toutes les nouvelles usines (futures). Dans le cas des usines nouvelles, le procédé en circuit ouvert ne peut être envisagé que si l'on fabrique des spécialités (petits lots, etc.). Il conviendrait que la pâte de PVC à l'entrée des sécheurs des usines BAT ait une teneur résiduelle maximum en VCM de 20 g VCM par tonne de PVC en suspension (moyenne annuelle).

7.3 Conception des installations

7.3.1 Les sources de gaz perdu à brancher au dispositif de récupération du VCM sont notamment les suivantes:

- événements d'évacuation des gaz inertes des réacteurs, des autres réservoirs du procédé et des pompes de la partie polymérisation;
- vapeurs non condensées provenant de la tête de l'épurateur de pâte;
- vapeur de tête de l'épurateur d'effluent;
- événements des réservoirs contenant du VCM.

7.3.2 Tous les événements doivent être branchés au matériel de prévention de la pollution atmosphérique, ceci à l'exception:

- des événements des gaz contenant des mélanges explosifs de composés organiques et d'oxygène;
- des gros détendeurs qui, du fait de l'ampleur du débit, risquent d'éteindre les torchères et les incinérateurs;
- des gaz perdus des sécheurs de PVC.

Dans le cas des événements non raccordés, des plaques de rupture sont montées du côté haute pression afin d'éviter les fuites.

7.3.3 La prévention et la minimisation des fuites à l'origine d'émissions fugitives de polluants atmosphériques pourraient englober les éléments suivants:

- vannes et soupapes: à soufflet ou à double garniture d'étanchéité ou mesures tout aussi efficaces;
- pompes: à double joint d'étanchéité, avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- compresseurs et pompes à vide: à double joint d'étanchéité avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- agitateurs: à double joint d'étanchéité avec joint liquide, à entraînement magnétique ou à gaine;
- brides (raccords): minimiser le nombre de brides et de raccords. Garnitures de haute qualité.

7.3.4 Les réacteurs de polymérisation étant vidés de temps à autre, les flux d'eaux usées seraient recueillis dans un réservoir égalisateur de type fermé.

7.4 Installations de stockage, de chargement et de déchargement

7.4.1 Le VCM est stocké soit dans des réservoirs réfrigérés, sous pression atmosphérique, soit dans des réservoirs pressurisés, à température ambiante. Il conviendrait que les réservoirs soient branchés au dispositif de récupération du VCM.

7.5 Contrôle et automatisation du procédé

7.5.1 Sous réserve que les résultats des contrôles des paramètres environnementaux soient en permanence à la disposition des préposés et de la direction, il est possible d'intervenir rapidement afin d'empêcher les émissions anormales.

7.6 Opérations

7.6.1 Les mesures complémentaires suivantes visent à empêcher l'évacuation d'urgence du VCM dans l'atmosphère:

- contrôle informatisé de l'alimentation des réacteurs et des paramètres d'exploitation;
- alimentation électrique de secours pour les agitateurs;
- capacité de secours de refroidissement des réacteurs;
- capacité d'évent de secours de type contrôlé, aboutissant aux dispositifs de récupération du VCM;
- systèmes d'inhibition des produits chimiques, permettant d'interrompre la réaction.

7.6.2 Méthodes efficaces d'élimination du VCM résiduel dans les réacteurs:

- dépressurisation du réacteur, par une évacuation vers la récupération du VCM;
- vidange du liquide et évacuation à des réservoirs clos;
- rinçage et nettoyage du réacteur à l'eau;
- vidange et évacuation de cette eau au circuit d'épuration des effluents;
- passage à la vapeur et/ou rinçage du réacteur avec un gaz inerte afin d'éliminer les traces résiduelles de VCM, avec transfert des gaz au dispositif de récupération du VCM.

7.6.3 Prévention des charges hors normes par un contrôle de qualité, dont pesage et alimentation automatiques. Un système de gestion de l'environnement devrait être mis en place et exploité.

7.7 Traitement des polluants atmosphériques

7.7.1 La seule source sujette à l'épuration du gaz de VCM est le gaz perdu du circuit de récupération du VCM. L'élimination et la récupération du VCM peuvent être obtenues grâce à des systèmes tels que l'absorption par des solvants organiques, ou l'adsorption sur du charbon actif. L'incinération dans des conditions contrôlées constitue une option complémentaire ou alternative. Les flux de gaz contenant du PVC peuvent être épurés efficacement sur des filtres en tissu ou dans des séparateurs à cyclone bien conçus.

7.7.2 Il a été signalé que dans les usines de PVC en suspension appliquant la BAT, il était possible d'obtenir une moyenne d'émission totale maximum à long terme de 70 g VCM/tonne de PVC en suspension, ce chiffre comprenant les émissions fugitives.

7.7.3 Dans le contrôle des émissions des cheminées, il convient de comprendre une surveillance permanente aux instruments sur ligne du VCM, O₂, CO et température, tandis que le contrôle des émissions fugitives devrait comprendre:

- la surveillance permanente du VCM par des instruments montés sur ligne en de nombreux points (entre 10 et 20 emplacements) de l'ambiance de l'usine;
- des contrôles ponctuels du VCM par des instruments portatifs, afin de déceler les fuites;
- des appareils de contrôle du VCM, de type individuel (autrement dit, des pastilles de charbon activé).

7.8 Traitement des polluants des eaux

7.8.1 Il conviendrait de recueillir les flux d'eau industrielle contenant du VCM dans un circuit fermé, et de la traiter dans un épurateur d'eau afin d'en enlever le VCM résiduel et de le récupérer:

- condensats de l'épurateur de tête de suspension, s'il en est;

- condensats du circuit de récupération du VCM;
- eaux des séparateurs de phase VCM/eau;
- eau de nettoyage du réacteur;
- rinçures des joints des pompes ou du ballon de gaz;
- effluents des circuits de vide.

7.8.2 L'épuration à la vapeur permet d'obtenir une teneur en VCM inférieure à 1 mg/litre. Les effluents épurés sont transférés à un dispositif d'élimination des solides en suspension et en émulsion, et/ou de traitement biologique. Les particules de PVC en suspension et en émulsion peuvent être séparées par des techniques traditionnelles, telles que la filtration, la floculation et la décantation, etc. Dans les situations où il y a lieu de tenir compte de la présence de résidus d'adjuvants dans les effluents, le traitement biologique peut être une technique efficace, puisqu'elle permet de réduire la teneur en composés organiques biodégradables.

7.8.3 Les teneurs maxima signalées comme pouvant être obtenues dans une usine appliquant la BAT sont indiquées au **tableau 12** (cf. § 5.9.3.1).

Tableau 12: Teneurs signalées comme pouvant être obtenues dans les émissions

avant traitement biologique	1 mg VCM/litre
à la sortie des eaux usées	125 mg DCO/litre
particules à la sortie des eaux usées	30 mg PVC/litre

Ces teneurs n'impliquent pas qu'un traitement biologique est systématiquement nécessaire.

7.8.4 Les contrôles pourraient consister en un enregistrement du débit, ainsi qu'en un échantillonnage continu, proportionnel au débit, le VCM, la DCO et les solides en suspension étant dosés sur les échantillons ainsi prélevés.

7.9 Déchets

7.9.1 En ce qui concerne les déchets de PVC, le premier choix devrait consister à les réutiliser comme matières premières dans la fabrication de produits. Les déchets et la boue de PVC qui subsistent pourraient être mis en décharge ou détruits dans un incinérateur de déchets chimiques.

7.10 VCM résiduel dans le PVC séché

7.10.1 Les teneurs en VCM résiduel dans les qualités de PVC obtenues après séchage sont indiquées au **tableau 13**.

Tableau 13: VCM résiduel dans le PVC sec

Qualité alimentaire et qualité médicale	< 1 gVCM/t PVC (en réalité, moins de 0,5 g)
Tout venant	< 5 gVCM/tPVC
Qualités spéciales	< 10g VCM/t PVC

Bibliographie

1. "PVC Industry. Input of organohalogens to the convention area." Presented by Norway 1994. INDSEC 6/15/1-E.
2. "On the environmental impact of the manufacture of polyvinyl chloride (PVC). A description of best available Techniques". European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM). Draft. Bruxelles, 5 août 1994.
3. "BAT for the vinyl chloride industry". European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM). Bruxelles, 5 août 1994.
4. "Description of BAT in EDC/VCM/PVC manufacturing process". Dirección General de Política Ambiental. Madrid, 15 juillet 1994.
5. "Produce high purity VCM product". Wong, E.V., Ambler, C.P., Baker, W.J and Parks Jr., J.C. Hydrocarbon processing, août 1992, pp.129-134.
6. "MUST". Rapports du Swedish Environmental Protection Board. Septembre 1986.
7. "Eco-profiles of the European polymer industry, report 6: Polyvinylchloride". Association of plastics manufacturers in Europe (APME), 1994.
8. "Dioxin factories". Greenpeace International, 1993.
9. "Final Report on Technical and Economic Aspects of Measures to Reduce Water Pollution Caused by the Discharge of Certain organochlorine compounds" Prepared for EC by REIS. Ricerche Economiche Industriali Scientifiche), 1989, Milan.
10. "PVC - The need for an industrial sector approach to environmental regulation". Greenpeace International, 1994.
11. "Processes and Environmental Issues related to VCM/PVC industry". Présenté par la France à l'INDSEC 1994 (INDSEC 6/15/2).
12. "Process Guidance Note IPR 4/6". HMIP, UK (1993).
13. "Report on data for priority hazardous substances in Norway". SFT (1993).
14. "Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran residues in estuarine and coastal North Sea sediments: sources and distribution", Evers *et al.*, Environ.Toxicology and Chemistry, septembre 1993.
15. "Sedimentological investigations of the Bohus Coast 1990", Cato, I., SGU, nr 72/92.
16. Directive CE 90/415 du 17 juillet 1990.
17. Directive CE 88/347.
18. "Déclaration ministérielle de la troisième conférence internationale sur la protection de la mer du Nord", La Haye, 1990.
19. "Protocol to the 1979 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution concerning the Control of volatile organic compounds or their Transboundary Fluxes", 8 novembre 1991.

20. German Waste Water Regulation for the Chemical Industry, Annexe 22 (1992).
21. Communiquée de presse, 10 juin 1993, Hydro Plast, Suède.
22. Haznews, No. 74, mai 1994, p.5.
23. COM (93) 423 finale du 14 septembre 1993, CEE.
24. Données soumises par Norsk Hydro à la SFT, janvier 1994.
25. Akzo. Rapport annuel 1992.
26. Characterisation of waste water from Norsk Hydro. Rapport à la SFT, avril 1991.

Appendice 1

1 Données de base de la détermination des teneurs dans les émissions, pouvant être obtenues dans les usines de VCM appliquant la BAT

1.1 Emissions dans l'eau

Base de calcul: volume moyen d'eaux usées dans les usines de VCM; 1,1 m³/tonne de produit. (9)

1.1.1 Composés organochlorés

- a. hydrocarbures chlorés volatiles: (par exemple EDC, VCM, chloroforme, tétrachlorure de carbone, 1,1,1-éthane trichlorique, 1,1,2-éthane trichlorique, chlorure de méthyle):
- l'EDC est la principale des substances présentes dans l'effluent.
 - selon le CEFV (3), la BAT comprend le désessencement des eaux usées à la vapeur, méthode qui donne des teneurs moyennes mensuelles en EDC inférieures à 1 mg/l. Il est signalé que dans une usine qui produit environ 450000 tonnes de VCM/an, l'effluent désessencifié contient en général moins de 0,1 mg EDC/litre avant traitement biologique. Du fait des phénomènes ultérieurs d'évaporation, de l'adsorption sur des boues biologiques et de la dilution, la teneur à la fin du traitement biologique a des chances d'être inférieure à 0,1 mg/l.
 - d'après les résultats d'une étude réalisée pour la CE en octobre 1989 (9), aux fins de l'élaboration de la directive 90/415, les teneurs en dérivés du chlore total obtenues dans une usine sont inférieures à 1 mg/l. (Les moyennes ne sont pas indiquées ni les conditions du dosage). L'exemple porte sur une production de 200 000 tonnes de VCM/an.
 - la directive CE (16): plafonds en vigueur à compter du 1^{er} janvier 1995: EDC < 2,5 mg/l ou 5 g/tonnes produites. Les plafonds d'EDC sont désormais respectés dans la plupart des usines de la zone PARCOM (CEFV (3)).
 - les réglementations allemandes ("Annexe 22") (20) exigent que les AOX provenant des flux secondaires aient une teneur inférieure à 1 mg/l.
- b. autres composés chlorés:
- les relevés d'une usine au moins prouvent que des dioxines sont présentes à une teneur de < 0,1 ng/l et que les HCB (dont 4 autres substances, autrement dit 5 CB)-sont présents à une teneur < 1 µg/l à la sortie de l'installation de traitement biologique.
 - la directive CE (17) exige des plafonds de HCB et de HCBu de < 10 µg/l.

La BAT permettrait peut-être d'obtenir un plafond de teneur de < 1 mg/l (somme de tous les composés organiques chlorés, dont, p.ex. EDC, dioxine, HCB, HCBu), et des plafonds de <0,1 ng de dioxine/litre et de < 1 mg HCB et HCBd/litre. Ainsi, au total, les émissions dans les eaux de composés organiques chlorés provenant d'une usine appliquant la BAT seraient de l'ordre de 1 g/tonne de VCM. Compte tenu du peu de données à disposition, il convient cependant de considérer ces conclusions avec prudence.

1.1.2 Cuivre (Cu)

Selon l'Espagne (4): une teneur en Cu soluble de moins de 0,5 mg/l est réalisable. Une teneur en Cu total de moins de 1 mg/l (moyenne quotidienne) est obtenue dans les rejets en fin de circuit d'une usine équipée de réacteurs à lits fluidisés.

Des teneurs en Cu soluble de < 0,5 mg/litre, et en Cu total de 1 mg/l sont réalisables.

1.1.3 Demande chimique en oxygène (DCO)

Une DCO de < 125 mg/l est considérée comme pouvant être obtenue dans l'industrie de la chimie organique en général. La DCO pourrait cependant être nettement moindre.

Une DCO de < 125 mg/l peut être obtenue.

1.2 Emissions dans l'atmosphère - sources ponctuelles

1.2.1 Composés organochlorés

- a. hydrocarbures volatiles chlorés:
 - des plafonds d'émission d'origines ponctuelles (évents) de l'EDC et de VCM inférieurs à 5 mg/m³ sont possibles dans la plupart des usines. Dans plusieurs des Etats membres, les normes d'émission de l'EDC et du VCM sont de 5 mg/m³ ;
 - l'une des usines publie dans son rapport annuel des statistiques d'émissions de l'EDC et du VCM qui sont inférieures à 0,5 mg/m³ [moyenne annuelle]. Tous les gaz perdus de cette usine sont brûlés dans un incinérateur thermique (25);
- b. autres composés organochlorés:
 - l'on considère en général que les émissions de dioxines des incinérateurs exploités dans des conditions optimales sont inférieures à 0,1 ng/m³. C'est également le cas des incinérateurs implantés dans les usines de VCM (dont les incinérateurs destinés à détruire les sous-produits chlorés) (24). Des niveaux d'émission de HCB et des "substances comparables", de moins de 5 ng/m³, sont bien prouvés et devraient être considérés comme la BAT.

Avec la BAT, la somme des teneurs en EDC et en VCM d'origines ponctuelles pourrait être de $< 1 \text{ mg/m}^3$. Les émissions de dioxines sont de $< 0,1 \text{ ng/m}^3$.

1.2.2 Acide chlorhydrique

- Une teneur en HCl de moins de 30 mg/m^3 est obtenue à la plupart des usines, niveau conseillé comme la BAT par le CEFV.
- Des teneurs en HCl de moins de 10 mg/m^3 sont obtenues dans les usines équipées d'épurateurs humides au alcalis, ou d'un dispositif de récupération du HCl.
- Suivant l'Espagne (4) la BAT implique que la teneur en HCl inférieure à 10 mg/m^3 .
- Un plafond de 10 mg/m^3 est applicable dans certaines des nouvelles usines d'incinération des déchets, et il est par conséquent prouvé que ce plafond peut être respecté.

Une teneur en HCl inférieure à 10 mg/m^3 peut être obtenue dans une usine BAT.

1.3 Emissions dans l'atmosphère - émissions fugitives

1.3.1 Composés chlorés volatiles

- Il n'y a que dans quelques usines que l'on connaît les émissions grâce aux *contrôles* exercés sur les émissions fugitives. On retrouve dans les émissions fugitives: EDC, VCM, CCl_4 , CHCl_3 , 1,1,2 et 1,1,1-trichloroéthane (=“hydrocarbures chlorés Σ ”). L'EDC est la principale substance.
- Les niveaux des émissions ont été réduits au fur et à mesure de l'expérience acquise grâce aux contrôles.
- Selon les résultats des programmes de surveillance réalisés dans une usine fabriquant environ 450 000 tonnes/an, les émissions fugitives varient entre 8 et 15 kg/h “d'hydrocarbures chlorés Σ ”, et moins de 5 kg/h.
- Dans une usine d'une capacité annuelle de production de VCM supérieure à 400 000 tonnes/an, on signale que les émissions atmosphériques sont de 14 g de VCM par tonne de VCM produit. Cette statistique tient compte aussi bien des sources ponctuelles que fugitives, et est basée sur des dosages et des estimations.

Des émissions fugitives dépendent moins de la capacité de production et de la production annuelle que de la conception et de l'exploitation des installations. Le dernier chiffre ($\Sigma = 5 \text{ kg/h}$) indique le niveau des émissions pouvant être obtenu dans une usine de VCM relativement importante appliquant la BAT.

2 Plafonds pouvant être obtenus dans les usines de PVC en suspension appliquant la BAT

2.1 Emissions dans les eaux

(Volume d'eaux usées dans les usines de PVC en suspension: entre 4 et 5 m³/tonne de PVC en suspension (9)).

2.1.1 VCM

- La BAT englobe l'épuration efficace des eaux usées à la vapeur, ce qui donne une teneur en VCM inférieure à 1 mg/l.
- Le CEFV (3) considère qu'il est possible, dans les usines BAT, d'obtenir des teneurs en VCM inférieures à 1 mg/l et des teneurs en PVC en suspension inférieures à 5g/tonne.
- L'on ne connaît pas d'exemple de meilleures performances que celle-ci.
- Le niveau conseillé correspond à une installation appliquant la BAT, et est obtenu *avant* le traitement biologique.

Les effluents d'une usine de PVC appliquant la BAT doivent avoir une teneur inférieure à 1 mg VCM/l avant le traitement biologique.

2.1.2 DCO

- Les renseignements obtenus dans une usine moderne produisant plus de 200 000 tonnes/an indiquent que les rejets de carbone organique total (COT) se situent entre 100 et 200mg/l (0,5-1 kg/tonne de PVC en suspension) avant que l'effluent ne pénètre dans l'installation de traitement biologique.
- Dans le cas des nouvelles usines, des teneurs dans les rejets inférieures à 0,4 kg COT/tonne de PVC en suspension (moyenne annuelle) sont probables. Cette usine donne à penser que la corrélation entre la COT et la DCO serait de 1:3,6 (ce qui implique une DCO < 1,5 kg/tonne PVC en suspension) toujours avant la pénétration des effluents dans l'installation de traitement biologique.
- Le CEFV recommande une teneur en DCO de moins de 125 mg/l comme constituant le niveau de la BAT (ce qui implique environ 0,63 kg de DCO/tonne de PVC en suspension).
- L'on envisage par ailleurs une teneur en DCO de < 125 mg/l comme plafond applicable à l'ensemble de l'industrie de la chimie organique. Ce niveau peut être obtenu sans traitement biologique.

Une teneur en DCO de < 125 mg/l est réalisable dans les usines qui appliquent la BAT.

2.1.3 Solides en suspension (SS)/(particules de PVC)

- Dans une nouvelle usine fabriquant 200 000 tonnes de PVC en suspension, un rejet de particules de PVC (sous la forme de SS) inférieur à 100 g/tonne de PVC est considéré comme un objectif réaliste. (Dans ce cas la teneur dans les rejets d'eaux usées serait de moins de 20 mg/l).
- Suivant l'Espagne (4), les particules de PVC sont généralement considérées comme des solides, et une teneur plafond de moins de 30 mg/l devrait pouvoir être obtenue.
- La même teneur est recommandée comme la BAT par le CEFV (3).
- L'on connaît des exemples de vieilles usines, où en ce moment même, les rejets sont supérieurs à 2800 g SS/tonnes de PVC produit (les différences entre les méthodes d'analyse pourraient expliquer le décalage important par rapport aux meilleures usines).

Une teneur en SS < 30 mg/l pour les particules de PVC peut être obtenue dans une usine appliquant la BAT.

2.2 Emissions dans l'atmosphère

2.2.1 VCM

- Dans une nouvelle usine de PVC en suspension, l'on a estimé qu'au total, les émissions de VCM étaient inférieures à 1,5 kg/h (ce qui équivaut à moins de 70 g VCM/tonne de PVC en suspension), ceci englobant toutes les sources ponctuelles et fugitives de VCM pendant l'exploitation normale.
- Dans une autre usine moderne de PVC en suspension, l'on a signalé qu'au total, les émissions de VCM étaient inférieures à 65 g/tonne de PVC en suspension, chiffre englobant les teneurs à la sortie des unités de récupération et des sécheurs, et les émissions fugitives.
- L'Espagne (4) recommande une teneur en VCM, à la sortie des sécheurs, inférieure à 20 g/tonne de PVC en suspension (et qu'en outre, la teneur dans la zone de travail soit inférieure à 3ppm).
- La teneur en VCM résiduel dans la pâte de PVC en suspension après désessencement (à l'entrée de la section séchage) devrait être inférieure à 20 g VCM/tonne de PVC en suspension (3).
- Le CEFV (3) recommande un niveau BAT de moins de 100 g VCM/tonne de PVC en suspension.

Dans une usine de PVC en suspension appliquant la BAT, l'on estime qu'il est possible d'obtenir une teneur totale en VCM dans les émissions (dont tous les événements, les gaz perdus, l'air de ventilation et les émissions fugitives) inférieure à 70 g VCM/tonne de PVC en suspension.

2.3 VCM résiduel dans le PVC séché

2.3.1 Dans la plupart des applications de type général, la teneur résiduelle en VCM est inférieure à 5 g/tonne de PVC, tandis qu'elle est de moins de 0,5 g/tonne de PVC dans les applications alimentaires et pharmaceutiques, ces plafonds étant réalisables (3). Ces plafonds s'appliquent aussi bien au PVC en suspension qu'au PVC en émulsion à l'exception des qualités spéciales de PVC, cas dans lequel la teneur en VCM résiduel peut être supérieure (moins de 10 g/tonne de PVC en suspension).

La teneur en VCM résiduel dans le PVC de qualité commune est en général inférieure à 5g par tonne de PVC et inférieure à 0,5 g/tonne de PVC dans le cas des applications alimentaires et médicales.

Appendice 2

Vue d'ensemble des plafonds d'émission recommandés par le CEFV (3)

Tableau A.1 Usines de VCM

Substances	Emissions dans l'air (sources ponctuelles) mg/m ³	Emissions dans les eaux	
		mg/l (maxi.)	g/tonne EDC
VCM	< 5	0,1 *	
EDC	< 5	2,5 mg/l *	5 g/tonne EDC
Chloroforme	-	1 *	
1,1,2-tri-chloroéthane	-	0,5	
Cu		0,5 mg/l pour Cu soluble et 2 mg/l pour Cu total	1 g/tonne de capacité d'oxygène
DCO		125 mg/l	
Dioxines	< 0,1 ng/m ³	1 µg TCDD/tonne de capacité de purification de l'EDC (dont émissions dans air et eau)	
HCl /Cl ₂	< 30 +5		
Ethylène	< 150		
Hexachloro- benzène (HCB)		10 µg/l	
Hexachloro- butadiène (HCBu)		10 µg/l	
Chlorure de méthyle	< 1		

* avant traitement biologique

Tableau A.2 Usines de PVC en suspension

	Emissions dans l'air (émissions ponctuelles)	Rejets dans les eaux
VCM	100 g/tonne PVC en suspension	1 mg/l (5 g/tonne de capacité de production)
poussière de PVC		
particules de PVC		
DCO		125 mg/l

Appendice 3

Vue d'ensemble: réglementations nationales en vigueur (1994)

(A moins que l'on ne sache exactement quelles sources sont prises en compte ou au contraire exclues, ainsi que l'on ne connaisse les autres conditions/contraintes, et que l'on ne sache si ces valeurs représentent des maxima ou des moyennes, ces tableaux ne permettent pas de porter un jugement équitable sur la rigueur des réglementations appliquées dans les divers pays).

Tableau A.3 Usines de VCM - rejets dans les eaux

	VCM	EDC	AOX	Dioxine HCB HCBu	DCO ou COT	Cu	SS
Directive CE (16)		2,5 mg/l 5 g/tonne (moyenne mensuelle) *					
Belgique		Directive CE. Volume d'eau: 2,5 m ³ / tonne de capacité de production.	15 mg/l TOX (Cl). Concerne volume d'eau de 1,1 m ³ /tonne de capacité de production.)				
France		Directive CE	3 mg/l		DCO <15 mg/l		
Finlande	30 kg/mois (moyenne sur 6 mois)						
Allemagne		Directive CE	Annexe 22: < 0,1 mg/l ou < 20 g/tonne de capacité de production.				
Pays-Bas		Directive CE					
Norvège		0.35 mg/l; 1,7 kg/semaine (0,18 g/ tonne de capacité de production de VCM)			COT: 100 mg/l	1 mg/l et 1,7 kg semaine	
Portugal		Directive CE			DCO < 40 mg/l		SS < 60 mg/l
Espagne		Directive CE					
Suède	300 kg/an	< 1000 kg/an (en cours de révision)					
Suisse	(Pas de prod. de VCM)	-	-	-	-	-	-
Royaume-Uni	< 1mg/l (probable)		Somme de chlorées < 2 mg/l				

* Valeurs applicables à compter du 1^{er} janvier 1995 pour les installations fabriquant simultanément de l'EDC et du VCM.
Tonnes = capacité de production d'EDC, dont l'EDC recyclé.

Tableau A.4 Usines de VCM - émissions dans l'atmosphère

	VCM	EDC	dioxines
Belgique	< 5 mg/m ³	< 5 mg/m ³ (débit massique > 100g/h)	
Allemagne	< 5 mg/m ³ (moyenne quotidienne)	< 20 mg/m ³ (moyenne quotidienne, débit massique > 100 g/h)	
France	< 5 mg/m ³ (moyenne quotidienne)	< 20 mg/Nm ³ (débit massique < 100g/h)	
Pays-Bas	< 5mg/m ³ (moyenne horaire)	< 5 mg/m ³ , moyenne horaire	
Norvège	< 1 kg/h (env. 20g/t VCM)	< 1 kg/h	0.1 ng/m ³ *
Royaume-Uni	< 5 mg/m ³	proposition : < 20mg/m ³ débit massique < 100 g/h	
Suisse		(Pas de production de VCM)	
Portugal	0,1 mg/m ³ (appel en cours)		

* pour l'incinération des sous-produits liquides issus de la fabrication de l'EDC

Tableau A.5 Usines PVC - émissions dans l'atmosphère

	VCM
Belgique	< 5 mg/m ³
Allemagne	< 5 mg/m ³ (moyenne quotidienne) et/ou: 10 mg/kg PVC masse 100 mg/kg PVC en suspension (homo) 400 mg/kg PVC en suspension (co) 1500 mg/kg PVC émulsion
France	< 5 mg/m ³ (moyenne quotidienne) et/ou: 50 mg/kg PVC masse 1200mg/kg PVC émulsion 1500 mg/kg PVC Co-po
Finlande	1000 mg/kg PVC en suspension 4000 mg/kg PVC émulsion
Pays-Bas	< 5mg/m ³ (moyenne horaire)
Norvège	< 20 kg/h (PVC susp. + émul.) = env. 2000 mg/tonne (susp. + émul.)
Royaume-Uni	< 5 mg/m ³ (tous événements) et 100 mg/tonne PVC en suspension 1500 mg/tonne PVC + 200 mg/tonne d'émission-émulsion de PVC par ouverture réacteur-émulsion
Suisse	5 mg/m ³ (tous événements)
Portugal	0,1 mg/m ³ (appel en cours)

Appendice 4

Les polluants et leurs propriétés

(Source: Rapport des données relatives aux substances dangereuses prioritaires en Norvège, SFT, 1993:23)

Propriétés caractéristiques de l'éthane dichlorique 1,2 (EDC)

- Liquide à température ambiante, point d'ébullition 83°C
- S'échappe de l'eau par évaporation, mode de destruction plus important par son volume biodégradation
- Les teneurs mesurées dans la biosphère et dans l'hydrosphère ne prouvent aucune bioaccumulation
- Chroniquement toxique pour les organismes aquatiques
- Durée de vie prédite dans l'atmosphère: environ 50 jours
- L'EDC est éliminé de l'atmosphère par des processus de photooxydation, et n'a vraisemblablement aucun effet sur la couche d'ozone
- Cancérogène

Propriétés caractéristiques du monomère de chlorure de vinyle (VCM)²

- Le VCM est un gaz à température ambiante, point d'ébullition -13°C, relativement peu soluble dans l'eau
- Le VCM qui pénètre dans les systèmes aqueux tend à s'évaporer, la demi-vie de la volatilisation à la surface de l'eau est de quelques heures ou moins. L'évaporation est un mode de destruction plus important par son volume que la biodégradation
- Dans les eaux souterraines, où la volatilisation ne peut pas se produire, le VCM s'hydrolyse lentement avec une demi-vie de l'ordre de 10 ans
- L'adsorption du VCM sur les sédiments et sur les sols est faible
- La bioaccumulation du VCM n'est pas de grande ampleur
- Possède une toxicité aiguë et chronique relativement faible pour les organismes aquatiques
- Les produits de la dégradation finale dans l'atmosphère sont le CO₂ et le HCl
- La demi-vie prédite dans l'atmosphère, du fait de la photooxydation, est de 36 heures ou moins
- Dans les sédiments et dans le sol, le VCM peut être décomposé par les bactéries qui oxydent le méthane
- Cancérogène

² Source: CEFV (3)

Propriétés caractéristiques du chloroforme

- Point d'ébullition: 76,7°C
- N'est pas susceptible de bioaccumulation
- Possède une toxicité aiguë (entre 1,6 et 105 mg/l)
- Cancérogène
- Se dégrade très lentement dans les eaux de surface, et modérément en milieu aérobie
- Durée de vie dans l'atmosphère: entre 60 et 100 ans

Propriétés caractéristiques du 1,1,1-éthane trichlorique

- Point d'ébullition: 74°C
- N'est pas susceptible de bioaccumulation
- Possède une toxicité aiguë modérée (7,5 à 280 mg/l)
- Dégradabilité en milieu abiotique: demi-vie dans l'eau 25 semaines
- Dégradabilité en milieu biotique: difficilement dégradable
- Durée de vie dans l'atmosphère: 5,7 à 10 ans
- Demi-vie dans l'atmosphère: 140 semaines
- Cancérogène pour la souris, mais pas pour le rat

Propriétés caractéristiques de l'hexachlorobenzène

- Point d'ébullition: 332°C
- Susceptible de bioaccumulation
- Forte toxicité aiguë (< 0,03 mg/l à 0,32 mg/l)
- Persistant
- Cancérogène

Propriétés caractéristiques du tétrachlorure de carbone

- Point d'ébullition: 76,7° C
- Non susceptible de bioaccumulation
- Toxicité aiguë (1,6 à 70 mg/l)
- Cancérogène
- Durée de vie dans l'atmosphère: 60 à 100 ans
- Hydrolyse, demi-vie: 7000 ans
- Très lentement dégradable, en particulier dans les eaux de surface

Propriétés caractéristiques de l'hexachlorobutadiène

- Point d'ébullition: 210 à 220°C
- Susceptible de bioaccumulation
- Forte toxicité aiguë (0,1 à 1,9 mg/l)
- Facilement dégradable (en milieu biotique)
- Métabolites mutagènes

Propriétés caractéristiques de l'éthane trichlorique 1,1,2³

- Point d'ébullition: 113°C
- Pas de bioaccumulation
- Biodégradable dans des conditions aérobies spécifiques
- Demi-vie dans la troposphère: 1 à 2 mois
- Ne peut pas atteindre la stratosphère, et n'a aucun potentiel de destruction de la couche d'ozone
- Toxicité aiguë modérée (19 à 430 mg/l)

Propriétés caractéristiques des dioxines (dioxines et furanes dibenzo-polychlorés) (comme équivalents du TCDD)

- Point d'ébullition supérieur à 900°C
- Forte toxicité aiguë
- Susceptibles de bioaccumulation
- Susceptibles de subir une amplification biologique
- Persistantes

³ Source: CEFV (3)

Appendice 5

Profil des isomères de dioxines dans les effluents d'une usine de VCM

(Exemple: effluent de l'épurateur d'une installation de VCM. Communiqué à la Direction norvégienne de la lutte contre la pollution par une usine norvégienne de VCM. Rapport du 25 juillet 1990)

Composant	ng/l	Récupération (%) des standards additionnels marqués au 13 C
volume (litre) par échantillon	2,84	
1378/1379-tétra-CDF	< 0,006	
1278-tétra-CDF	< 0,006	
2378-tétra-CDF	0,036	41
Somme des tétra-CDF	0,036	
12368/13479-penta-CDF	0,027	
12478-penta-CDF	0,017	
12378/12348-penta-CDF	0,048	
23478-penta-CDF	0,062	50
Somme des penta-CDF	0,203	
123478/123479-hexa-CDF	0,190	54
123678-hexa-CDF	0,143	
123789-hexa-CDF	0,05	
234678-hexa-CDF	0,083	
Somme des hexa-CDF	0,94	
1234678-hepta-CDF	0,80	55
1234789-hepta-CDF	0,24	
Somme des hepta-CDF	1,4	
Octa-CDF	12,3	
Somme des PCDF	14,9	
2378-tetra-CDD	< 0,01	84
Somme des tetra CDD		
12378-penta-CDD	< 0,016	33
Somme des penta CDD	< 0,016	
123478-hexa-CDD	< 0,016	
123678-hexa-CDD	< 0,016	57
123789-hexa-CDD	< 0,016	
Somme des hexa-CDD	< 0,016	
1234678-hepta-CDD	< 0,016	54
Somme des hepta-CDD	< 0,016	
Octa-CDD	0,18	62
Somme des PCDD	0,18	
2378-équivalents TCDD *	0,10	

* Modèle nordique (comparable à l'I-TEQ)