

**Partie III Catégorie de source (f):
Les procédés spécifiques de production de
substances chimiques entraînant des rejets de
substances inscrites à l'Annexe C**

Section VI. F Les procédés spécifiques de production de substances chimiques entraînant des rejets de substances inscrites à l'Annexe C

Table des matières

VI.F Les procédés spécifiques de production de substances chimiques entraînant des rejets de substances inscrites à l'Annexe C	4
1. Description de procédé	4
1.1 Introduction aux procédés chimiques organiques	4
1.2 Le co-produit: le chlorure d'hydrogène (HCl)	6
1.3 Chloration directe	6
1.4 Oxychlorination	6
1.5 Isolation du produit principal	10
1.6 Destruction de sous-produits	11
1.7 Résumé: Les points communs des procédés organiques	12
1.8 Procédés chimiques inorganiques	14
2. Sources potentielles de produits chimiques inscrits à l'Annexe C	16
2.1 Le procédé d'oxychloration	17
2.2 Le procédé à l'acétylène pour le chlorure de vinyle	18
2.3 Le dioxyde de titane, procédé au chlore	18
2.4 Destruction de sou-produits	18
2.5 Produits	19
3. Procédés alternatifs qui évitent la formation de substances chimiques inscrites à l'Annexe C	19
3.1 Considérations générales	19
3.2 Dioxyde de titane, procédé au sulfate	20
4. Mesures primaires et secondaires	21
4.1 Options de fabrication réduisant les émissions de produits chimiques inscrits à l'Annexe C	21
4.2 Mesures primaires	21
4.3 Mesures secondaires: Meilleures techniques disponibles pour les pratiques de traitement de déchets	24
5. Résumé des mesures	24
6. Normes et mesures de performance	24
6.1 Normes de performance	24
6.2 Mesures des performances	25

Annexe I. Synthèse des commodités chimiques	26
Références	28

Figures

Figure 1. Schéma général du procédé	5
Figure 2. Procédés C ₁ et C ₂	8
Figure 3. Schéma d'un procédé d'oxychloration	9
Figure 4. Destruction de sous-produits	12
Figure 5. Schéma fonctionnel d'un procédé organique générique	13
Figure 6. Le procédé au chlore pour la fabrication du dioxyde de titane.....	15

VI.F Les procédés spécifiques de production de substances chimiques entraînant des rejets de substances inscrites à l'Annexe C

Résumé

Cette section est focalisée sur les procédés utilisés pour la fabrication de produits chimiques industriels qui sont susceptibles de mener à la formation de polluant organiques persistants (en particulier ceux inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm). La plupart des procédés décrits partagent des étapes communes, y compris la chloration de matières premières organiques ou minérales, la purification des produits, la séparation des produits (normalement par distillation), la destruction de sous-produits à haut poids moléculaire et le recyclage ou la vente de l'acide chlorhydrique. La clef aux meilleures techniques disponibles est la séparation et la destruction efficaces des sous-produits organo-chlorés, qui pourraient contenir des polluants organiques persistants, tout comme les conseils au sujet de tous procédé d'incinération qui pourrait être utilisé. Pour certains produits, on présente aussi des procédés de fabrication améliorés qui réduisent la formation de polluants organiques persistants. On fournit également une gamme de normes de performance associées aux meilleurs techniques disponibles pour chaque procédé individuellement.

1. Description de procédé

1.1 Introduction aux procédés chimiques organiques

Cette section est focalisée sur les procédés pour la fabrication de produits chimiques industriels qui pourraient théoriquement donner naissance aux substances inscrites à l'Annexe C de la Convention de Stockholm. La chloration est utilisée pour la synthèse de centaines de produits chimiques industriels et de spécialités (Wiley Interscience 2000; World Chlorine Council 2002). On peut également utiliser la chimie du chlore dans des procédés où le produit final ne contient pas d'atomes de chlore. Dans des conditions modernes opératoire cependant ces procédés ne représentent pas normalement une source majeure d'émission de produits chimiques inscrits à l'Annexe C (UNEP 2003; EPA 2001).

Beaucoup de principes généraux présentés ici – y compris l'utilisation efficace de matières premières et la minimisation de sous-produits et de déchets – sont des principes qui vont dans le sens d'une meilleure performance économique et écologique, en ligne avec les principes modernes de ce qui est connu sous le terme chimie et ingénierie vertes. On peut les appliquer aussi à un nombre beaucoup plus grand de procédés de fabrication utilisés pour faire une large gamme de produits chimiques fins (spécialités, faibles volumes), y compris des pesticides et produits pharmaceutiques. La fabrication de tels produits peut dépendre des propriétés uniques du chlore, qui est fait un outil indispensable dans la synthèse chimique.

On donne dans l'Annexe 1 de cette section une liste de quelques-uns des procédés menant à des produits chimiques industriels (Wiley Interscience 2000). Il ne tombe pas dans le cadre de cette section d'essayer de définir les meilleures techniques disponibles et les meilleures pratiques environnementales pour chacun de ces procédés individuellement; on examinera plutôt les procédés pour mettre en évidence ceux qu'ils ont en commun, et comment ces pratiques

communes peuvent être exploitées pour réduire la formation, et en particulier le rejet, de produits inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm.

La plupart des procédés concernent un hydrocarbure, saturé ou non saturé, qui est mis en contact avec du chlore élémentaire, et aussi un catalyseur dans la majorité des procédés. Les réactions peuvent être des additions électrophiles à des oléfines, des chlorations d'aromatiques ou des scissions homolytiques de liaisons carbone-hydrogène avec la formation ensuite du chlorure aliphatique. Dans de nombreux cas, des atomes de chlore sont présents dans le produit final ; dans d'autres, par exemple l'addition d'un alcool ou amine au phosgène pour obtenir des plastiques polycarbonate et polyuréthane, il n'y a pas d'atomes de chlore présents dans le produit final. En plus, la plupart des procédés génèrent de l'acide chlorhydrique (HCl) en tant que co-produit, à la suite d'une déshalogénéation ou d'une réaction de radicaux libres entre le chlore et l'hydrogène aliphatique (Figures 1 et 2).

Les produits bruts de ces réactions peuvent être variables en ce qui concerne le rendement global et la pureté, et comme dans tous les procédés de chimie industrielle, une purification du produit final est nécessaire avant que l'on puisse utiliser le produit sur place ou le vendre. La purification peut impliquer la séparation d'un mélange de produits ayant une valeur marchande – dans beaucoup de cas une gamme de produits utiles à partir d'une seule réaction – ou la séparation de produits vendables résultant de la formation inévitable de sous-produits à haute masse moléculaire. Pour la plupart des produits organiques, et pour quelques produits inorganiques, cette étape de purification implique une distillation.

En général, on ne peut vendre les produits à haute masse moléculaire en tant que tels. Dans certains cas ils peuvent être oxydés thermiquement, avec le HCl, le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂) comme produits de cette oxydation. Le HCl est récupéré et réutilisé comme partie intégrale du procédé. Dans certains cas, ces produits sont considérés comme des déchets à détruire, normalement par une incinération de produits toxiques, bien que le recyclage du HCl soit assez courant.

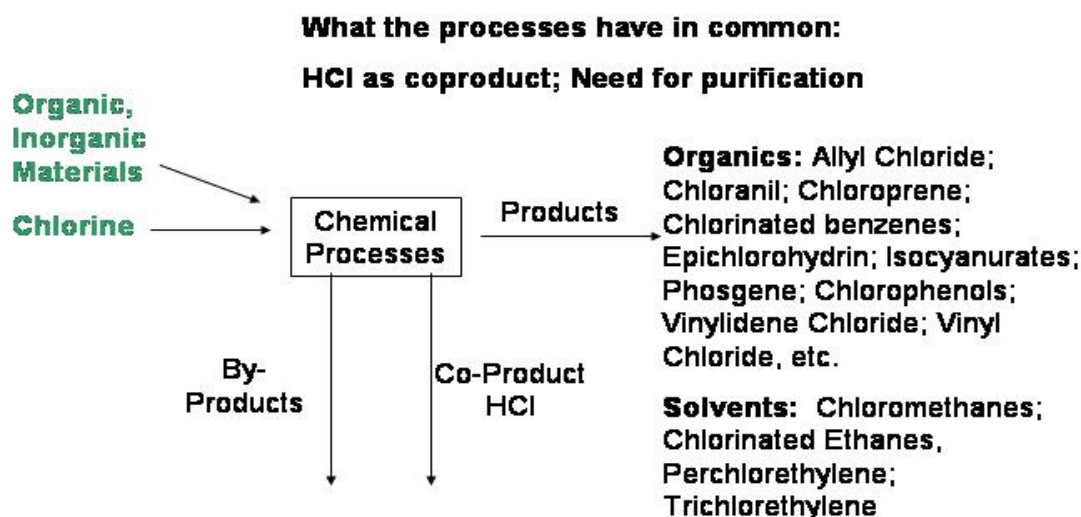


Figure 1. Schéma général du procédé

Ce que les procédés ont en commun: le HCl en tant que co-produit; Nécessité de purification

Matériaux organiques, inorganiques Chlore	Procédés chimiques	Produits	Produits organiques : chlorure allylique ; chloranile ; chloroprène ; benzènes chlorés ; épichlorhydrine ; isocyanurates ; phosgène ; chlorophénols ; chlorure de vinylidène ; chlorure de vinyle ; chlorure, etc.
Sous-produits	HCl comme co-produit		Solvants : chlorométhanes ; éthanes chlorés ; perchloréthylène ; trichloréthylène

1.2 Le co-produit : le chlorure d'hydrogène (HCl)

L'acide chlorhydrique (HCl) est traité par une ou plusieurs des méthodes suivantes. Il peut être simplement neutralisé et rejeté en tant que sel (chlorure de sodium). Dans certains procédés cependant, le HCl peut représenter une partie importante de la quantité de chlore introduit au départ ; la neutralisation et le rejet peut alors constituer un manque à gagner significatif au niveau des pertes en matières premières.

Le HCl peut être récupéré, hydraté, puis vendu comme produit commercial, l'acide muriatique (acide chlorhydrique), ou utilisé pour l'ajustement de pH dans des cellules chlor-alcali. Il y a donc un recyclage électrolytique du HCl en chlore. Aux Etats-Unis, on a procédé à l'analyse de l'acide muriatique, provenant comme sous-produit de la fabrication du chlorure de vinyle, pour détecter la présence de dibenzo-*p*-dioxines polychlorés (PCDD) et de dibenzofuranes polychlorés (PCDF); des concentrations d'environ 20 pg I-TEQ/L ont été trouvées (0,004 g I-TEQ/an pour la production commerciale aux Etats Unis) (Carroll *et al.* 1997).¹

On peut aussi sécher le HCl, l'oxyder sur catalyseur et, en présence de matière premières organiques, l'utiliser comme un réactif à base de chlore élémentaire pour fabriquer encore plus du sous-produit désiré. Le procédé utiliser pour faire ceci s'appelle l'oxychloration et représente un moyen pour réaliser une récupération *in situ* d'une source intéressante de chlore.

1.3 Chloration directe

L'addition de chlore, par une réaction utilisant des radicaux libres, aux hydrocarbures aliphatiques, typiquement le méthane, et l'addition électrophile directe d'un halogène à un alkylène sont bien connues comme procédés de base de la chimie organique. Industriellement, le premier procédé est catalysé par la lumière et le second est normalement une réaction à basse température catalysée par le chlorure ferrique (FeCl₃) (site Internet : OxyVinyls). Pour le premier, on cherche un mécanisme à radical libre. Par contre, pour le second, il se produit des réactions secondaires indésirables à cause des radicaux libres, ce qui peut être inhibé par de faibles concentrations d'oxygène.

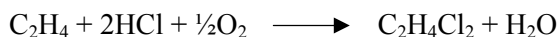
Il n'existe que peu de chances qu'il se forme des polluants organiques persistants en tant que sous-produits dans les procédés de chloration directe d'hydrocarbures aliphatiques purs. Des matières premières aromatiques peuvent aussi être chlorées directement à l'aide d'un catalyseur acide de

¹ Pour des informations sur les mesures de toxicité, voir la Section I.C, sous-section 3 du présent document

Lewis. La présence de chlorures aromatiques, produits par le procédé, ouvre la possibilité de formation de polluants organiques persistants dans certaines conditions.

1.4 Oxychloration

Dans les procédés d'oxychloration, une substance organique telle que l'éthylène réagit avec du HCl sec, et de l'air ou de l'oxygène pur dans une réaction à catalyse hétérogène (Figure 3). Un exemple est la réaction entre le HCl, l'oxygène et l'éthylène pour donner le dichloréthylène et de l'eau.



Bien qu'il y ait plusieurs procédés différents commerciaux d'oxychloration, la réaction se fait dans chaque cas en phase gazeuse sur un catalyseur Deacon modifié. Au contraire du procédé Deacon (qui utilise de l'air ou de l'oxygène pour oxyder le HCl en chlore (Cl_2) et H_2O en chauffant avec un catalyseur) l'oxychloration de l'éthylène se produit facilement à des températures bien plus faibles que celles nécessaires pour l'oxydation directe du HCl *per se*. Le catalyseur contient généralement du chlorure cuivrique (CuCl_2) comme matière première principale, imprégné dans un support poreux comme l'alumine, et peut aussi contenir de nombreux autres additifs.

La réaction d'oxychloration génère de la chaleur et demande donc un refroidissement pour contrôler la température, ce qui est essentiel pour une fabrication efficace du dichloréthylène. Bien qu'il existe une température minimale effective pour les réactions, des températures excessivement élevées dans les réacteurs mènent à la production de davantage de sous-produits, surtout à travers une oxydation accrue de l'éthylène en oxydes de carbone et une augmentation du craquage du dichloréthylène. Le craquage du dichloroéthylène mène au monomère de chlorure de vinyle (VCM) puis à une oxychloration, ainsi progressivement à des sous-produits à haute masse moléculaire avec des taux de substitution avec du chlore plus élevés. Des températures excessives ($> 300^\circ \text{C}$) peuvent aussi désactiver le catalyseur à cause d'une sublimation plus forte du CuCl_2 . Il y a une forte pression commerciale pour éviter ces conditions de réaction (surchauffe) qui sont susceptibles de mener à la production de sous-produits polychlorés.

On utilise deux types de systèmes catalytiques en oxychloration : lit fixe et lit fluidisé. Les deux peuvent être considérés comme des meilleures techniques disponibles (European Commission 2003).

L'utilisation de certaines matières premières dans un procédé d'oxychloration peut mener à une formation plus importante de polluants organiques persistants. Par exemple l'oxychloration de résidus de distillation dans une unité de chlorure de vinyle peut produire des quantités significatives de PCDD/PCDF (UK Environment Agency 1997).

Figure 2. Procédés C₁ et C₂

(Wiley Interscience 2000)

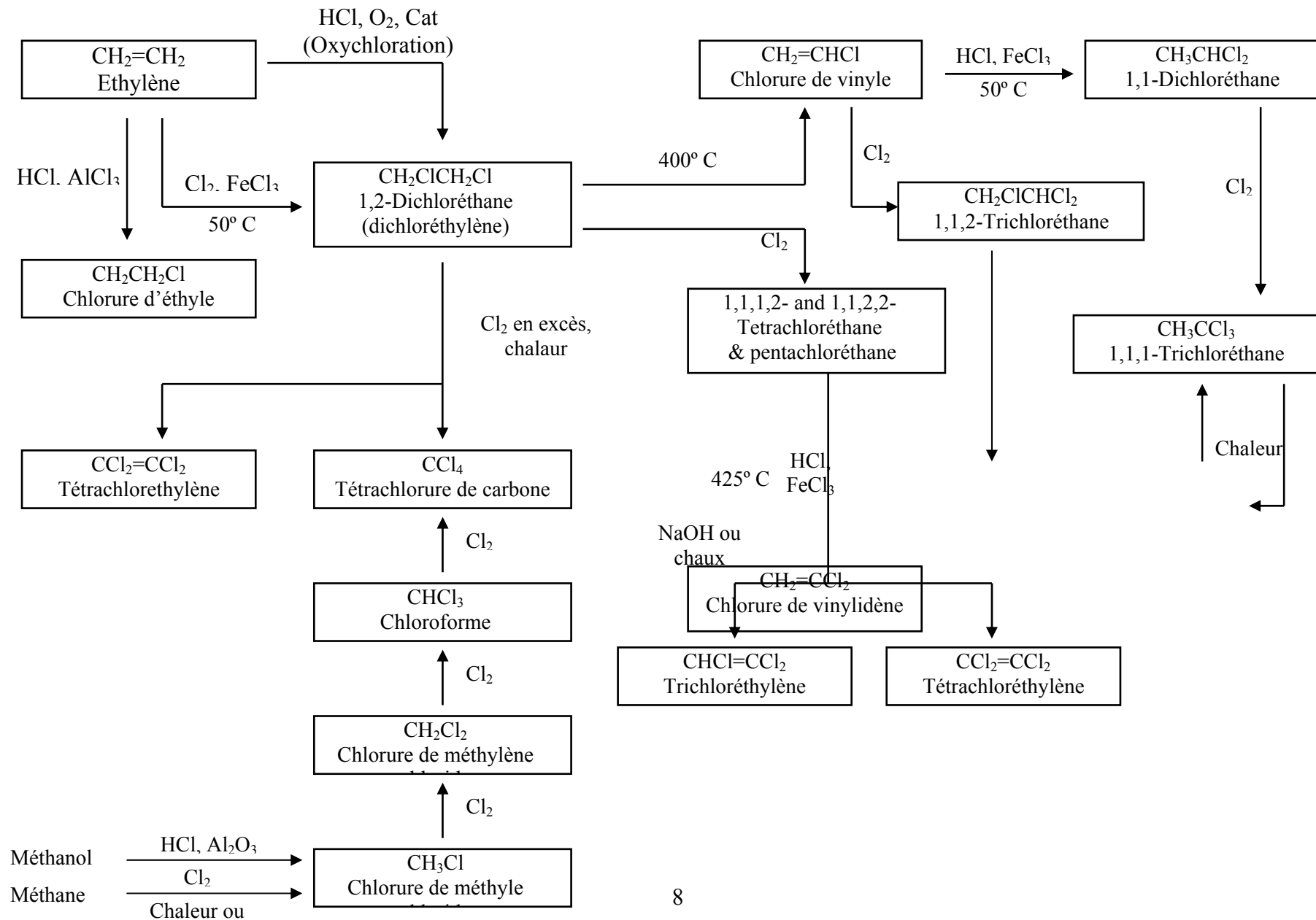
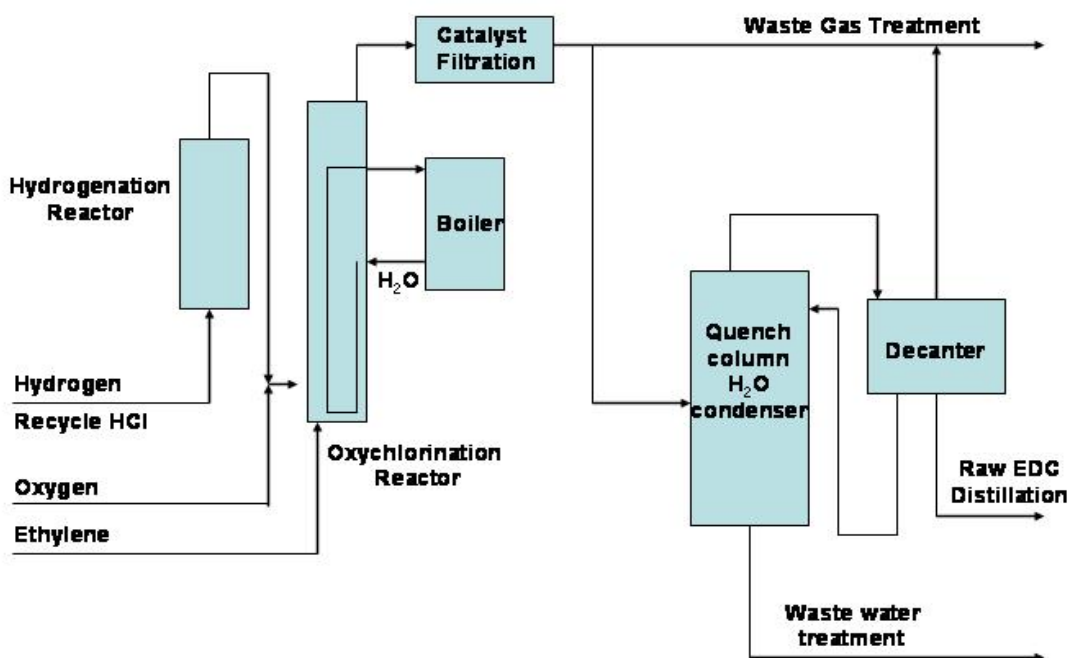


Figure 3. Schéma d'un procédé d'oxychloration



Source: Site Internet Vinnolit.

Réacteur d'hydrogénation	filtration du catalyseur	traitement des gaz de procédé	
hydrogène	chaudière		

HCl recyclé	réacteur d'oxychloration	colonne de trempe	décanteur
		condensateur H ₂ O	
Oxygène			distillation du dichloréthylène brut

Ethylène			traitement des eaux usées

1.4.1 Oxychloration en lit fixe

Les réacteurs à lit fixe ressemblent à des échangeurs de chaleur multitubes, avec le catalyseur placé dans des tubes verticaux tenu par une plaque tubulaire en haut et en bas. Il est important que le catalyseur soit tassé de manière régulière dans les tubes afin de garantir une uniformité pour les pertes de pression, l'écoulement et le temps de résidence dans chaque tube. La chaleur de réaction est évacuée en générant de la vapeur sur le coté coquille du réacteur, ou bien en faisant y passer un autre liquide caloporteur.

Le contrôle de température dans ces réactions est important. On peut réduire les chances de création de points chauds en garnissant les tubes du réacteur avec un catalyseur actif et des mélanges diluants dans des proportions qui varient le long des tubes pour qu'il y ait une

activité faible du catalyseur à l'entrée du tube, et une activité augmentant régulièrement jusqu'à un maximum à la sortie.

Autrement, les tubes peuvent être garnis avec un catalyseur formulé pour avoir un gradient d'activité le long des tubes. On peut aussi utiliser des réacteurs multiples en série pour l'oxychloration en lit fixe, fournissant ainsi un gradient similaire d'activité. L'utilisation d'oxygène pur comme alimentation à la place de l'air permet de réduire la température et donc de diminuer la formation de sous-produits chlorés; cependant il faut évaluer cette approche en tenant compte de l'énergie nécessaire pour obtenir de l'oxygène pur. En adaptant les apports d'air et d'oxygène, et en modulant l'activité du catalyseur, on aplatit le profil de température, ce qui permet un meilleur contrôle de la température (site internet : OxyVinyls).

1.4.2 Oxychloration en lit fluidisé

Les réacteurs à lit fluidisé pour l'oxychloration sont normalement des chambres verticales cylindriques équipées d'une grille et un distributeur des matières entrantes conçu pour donner une bonne fluidisation et une bonne distribution des matériaux. Ils comprennent des serpentins de refroidissement interne pour évacuer la chaleur, et utilisent des cyclones intérieurs ou extérieurs pour minimiser l'entraînement du catalyseur. La fluidisation du catalyseur assure un très bon contact entre les matières entrantes et les vapeurs des matières produites, le catalyseur et les surfaces de transfert de chaleur, et permet d'obtenir une répartition uniforme de la température à l'intérieur du réacteur. La chaleur de réaction est évacuée en générant de la vapeur dans les serpentins de refroidissement, ou en y faisant circuler un autre milieu de transfert.

Des températures opératoires entre 220°–245° C et une pression mesurée de 150–500 kPa (22–73 psig) sont typiques pour l'oxychloration dans un réacteur à lit fluidisé. Les oxychloration en lit fixe se font normalement à des températures plus élevées (230°–300° C) et des pressions mesurées de 150–1'400 kPa (22–203 psig). Les sous-produits chlorés de l'oxychloration de l'éthylène comprennent normalement 1,1,2-trichloréthane, chloroforme, tétrachlorure de carbone, chlorure d'éthyle, chloral, 2-chloroéthanol, tous les congénères du chlorure vinylique, et des produits à plus haut point d'ébullition (site Internet OxyVinyls).

1.5 Isolation du produit principal

Un autre aspect commun à tous ces procédés est la nécessité de purifier les produits qui seront soit vendus ou utilisés dans d'autres étapes en aval du procédé. Dans presque tous les cas, les produits organiques de la réaction seront distillés. Une distillation fractionnée sépare les différents flux de produits recherchés, et sépare aussi les produits recherchés de matériaux non voulus à haut poids moléculaire, appelés après-coulants ou goudrons.

Dans l'Union Européenne, la Directive sur la Prévention et Réduction Intégrées de la Pollution (Integrated Pollution Prevention and Control : IPPC) exige l'utilisation des meilleures techniques disponibles dans la préparation d'une demande d'autorisation pour une nouvelle unité de production. Pour rendre ceci plus facile, des documents de référence sur les meilleures techniques disponibles (BREF) sont produits, dans le cadre de la Directive, par le Bureau Européen de l'IPPC. Plusieurs d'entre eux sont pertinents pour la mise en œuvre des meilleures techniques disponibles aux procédés utilisant la chloration : par exemple, le BREF relatif aux procédés de chimie organique à grand volume, préparés dans le cadre de la Directive, contient des considérations sur la distillation (European Commission 2003).

La distillation est une opération standard d'ingénierie. Elle est basée sur des vaporisations et condensations cycliques de liquide dans une colonne, qui est typiquement constituée de garnissages ou de plateaux afin de maximiser la surface de contact. La vapeur qui atteint le haut de la colonne est enrichie en matériaux ayant le point d'ébullition le plus faible dans le mélange de distillation.

La conception et l'opération d'unités de distillation sont bien comprises, à la fois du point de vue de la théorie de séparation, et dans la pratique. Pour les matériaux non azéotropes et ayant des points d'ébullition bien séparés — par exemple le chlorure de vinyle et PCDD/PCDF — on peut effectuer des séparations virtuellement complètes dans une colonne qui est bien conçue et bien utilisée (site Internet : ChEResources).

Les produits recherchés sont isolés et transportés comme liquides. Pour des produits qui ont des points d'ébullition supérieurs à la température ambiante (par ex. le dichloréthane) on utilise des récipients fermés, mais non pressurisés. Pour des produits avec des points d'ébullition en dessous de l'ambiant (par ex., chlorure de vinyle, chlore) des récipients pressurisés sont utilisés.

Certaines isolations de produits ne sont pas adaptées à la distillation. En principe, on peut utiliser des techniques similaires et rigoureuses (par ex., la recristallisation) pour des produits spécifiques. Dans la mesure où ces pratiques sont capables de produire un résultat similaire, par exemple une isolation de sous-produits dans un flux séparé, celles-ci pourraient être qualifiées dans certaines circonstances comme meilleures techniques disponibles.

1.6 Destruction de sous-produits

Des matériaux non désirés, comme des fractions lourdes, sont généralement détruits par des traitements thermiques, avec ou sans oxygène. La Figure 4 montre une unité prototype de destruction de produits non désirables avec récupération du HCl.

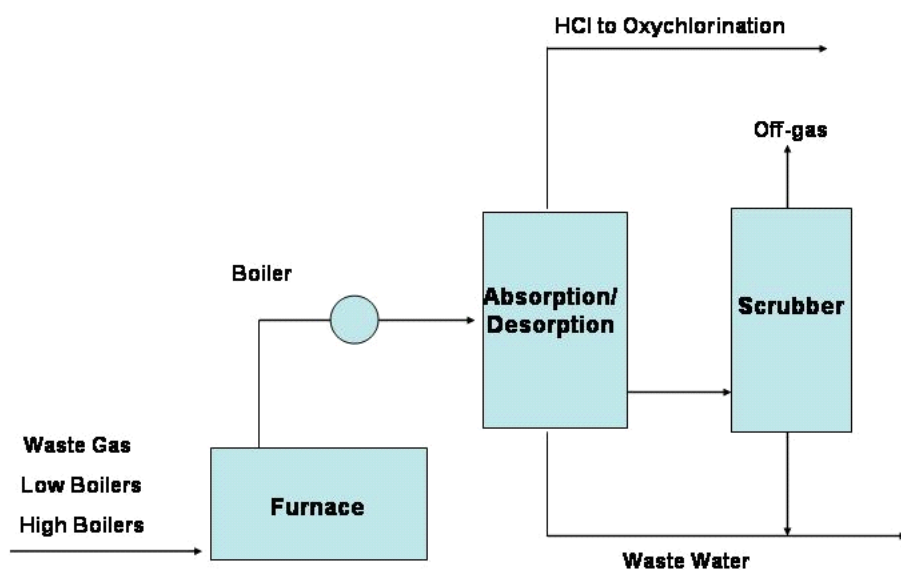
La gestion écologiquement rationnelle de sous-produits et divers déchets provenant de procédés chimiques est cruciale pour éviter le rejet de substances inscrites à l'Annexe C dans l'environnement. Cette gestion comprend à la fois la destruction efficace et performante des déchets générés par un procédé, et des méthodes en fin de chaîne (*end of pipe*) pour éviter de tels rejets. Ces méthodes de destruction et de traitement en fin de chaîne pour les industries chimiques et autres sont normalement bien définies par la réglementation, et devront être suivies de près par les opérateurs et autorités.

Les émissions dans l'air et l'eau, ainsi que rejets de solides résultant de ces procédés peuvent être analysés pour les produits chimiques inscrits à l'Annexe C, et traités de manière appropriée. Des informations complémentaires sont disponibles dans les BREF de l'Union Européenne sur les procédés chimiques organiques à grand volume, et sur le traitement des émissions aqueuses et gazeuses dans le secteur chimique. Une revue des technologies pour le traitement de l'air, l'eau et des solides se trouve dans les considérations d'ensemble de la Section (III.C) du présent document.

En général, les meilleures techniques disponibles pour les rejets dans l'air peuvent comprendre la récupération et le recyclage du HCl, la combustion des volatiles à l'état de traces, le lavage des émissions d'incinérateurs avec de l'eau, des solutions alcalines ou de l'alcali sec, et l'addition de charbon actif et filtres à manche pour l'élimination de matière particulaire. Ceux-ci peuvent être utilisés seuls ou en combinaison. Le traitement des effluents aqueux peut comprendre un stripping et la récupération (condensation ou absorption) de matière volatiles de l'eau.

La purification biologique des eaux en aval avec élimination des solides est effectuée dans des unités spéciales de traitement des eaux. On tiendra compte des meilleures techniques disponibles pour les deux (air et eaux) dans le processus d'attribution de permis pour les installations où l'on incinère des résidus lourds du procédé.

Figure 4. Destruction de sous-produits



HCl vers l'oxychloration

Chaudière absorption/désorption épurateur

Gaz de procédé

Produits à bas et à haut points d'ébullition four eaux usées

1.7 Résumé: Les points communs des procédés organiques

La Figure 5 résume de manière générique plusieurs des procédés décrits, y compris la chloration de matières premières organiques ou inorganiques, la purification des produits, la séparation des divers flux pour être recyclés (HCl, produits à point d'ébullition moyen), destruction de sous-produits (produits organiques à haut point d'ébullition) et la vente des produits (à bas point d'ébullition, HCl, produits finaux).

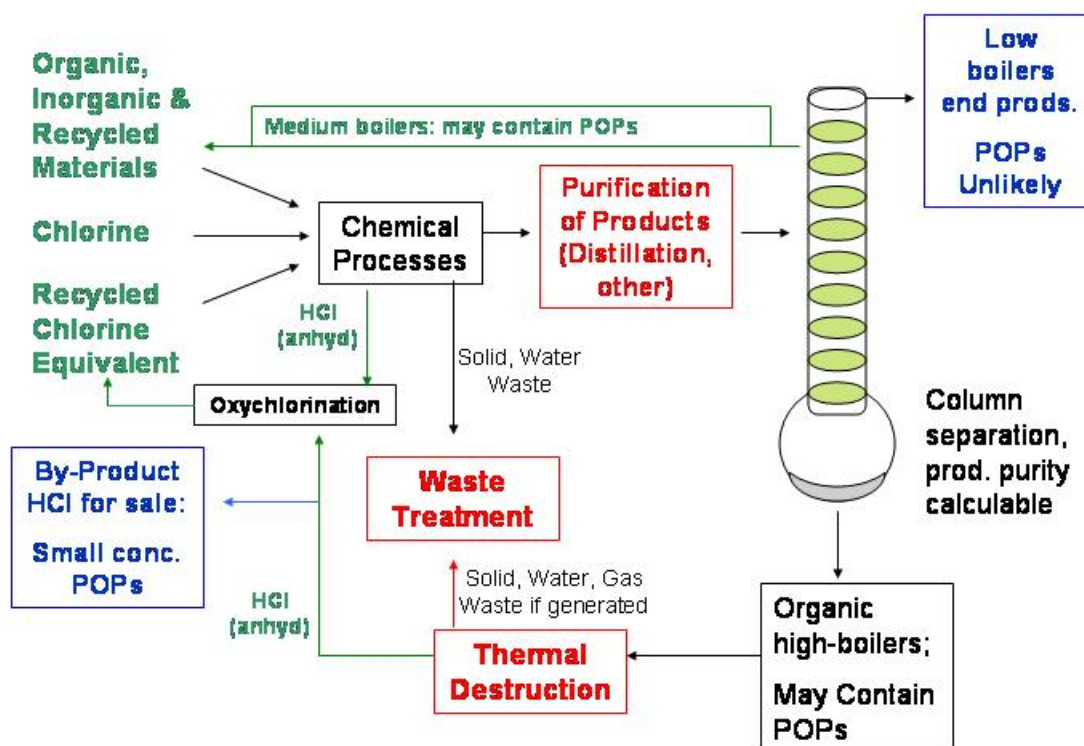
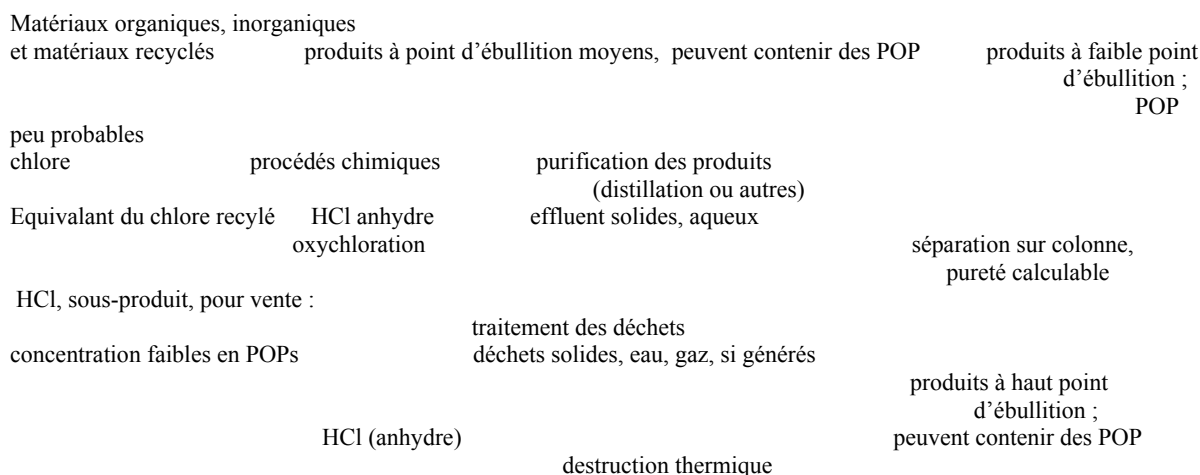
L'EPA des Etats-Unis note :

“Quatre mécanismes majeurs ont été proposés pour expliquer la formation de furanes et dioxines halogénés dans la fabrication de substances organiques chlorés: (1) l'halogénéation directe de dioxines ou de furanes ;(2) la réaction d'un halogène ortho avec un phénate; (3) la perte de l'halogène (par ex., chlore ou brome) d'un phénate halogéné pour donner des furanes halogénés ; et (4) des réactions entre halogènes substitués en ortho- et méta-” (EPA 1997).

Le mécanisme (1) suppose l'existence d'une structure cyclique PCDD ou PCDF déjà formée, peut-être non-halogénée. Les mécanismes 2 à 4 décrivent des réactions de produits aromatiques halogénés ou de phénols halogénés. Un certain nombre de facteurs influence la quantité de PCDD et de PCDF qui peut se former dans un procédé de fabrication donné, parmi lesquels la température, le pH, le catalyseur, et les cinétiques de réaction (EPA 1997). L'influence de ces facteurs peut être affectée par la chimie particulière, par exemple la présence de matériaux organiques aromatiques ou aliphatiques.

De la même manière, Fiedler *et al.*(2000) ont noté que la possibilité de formation de PCDD/PCDF dans des procédés chimiques pour la fabrication de matériaux contenant du chlore décroît généralement dans l'ordre : chlorophénols > chlorobenzènes > chlorures aliphatiques > chlorures inorganiques. Cette tendance peut encore être modulée par d'autres conditions de réaction. La production totale sera affectée à la fois par la facilité de formation, et le volume concerné, de telle manière à ce qu'un procédé à grand volume tel que la fabrication de chlore peut donner un plus grand flux massique qu'un procédé à haute concentration et haut rendement, mais avec un petit volume.

Figure 5. Schéma fonctionnel d'un procédé organique générique



1.8 Procédés chimiques inorganiques

Le chlore est utilisé pour la production de produits inorganiques, qu'il reste dans le produit final (NaOCl , ClO_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , etc.) ou qu'il soit simplement utilisé dans le procédé (TiO_2 , Si). Ces produits inorganiques peuvent être utilisés soit de manière stoechiométrique (NaOCl , ClO_2) ou en tant que catalyseurs (FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , etc.). Il existe deux procédés de fabrication de produits minéraux qui sont en relation avec quelques substances inscrites à l'Annexe C : le procédé au chlorure pour la fabrication du dioxyde de titane (TiO_2) exploité par certains producteurs, la fabrication du chlorure de magnésium anhydre (MgCl_2), un intermédiaire dans la fabrication du magnésium métallique. D'autres procédés de carbochloration de métaux pour le traitement de minerais peuvent se faire dans des conditions similaires.

1.8.1 Le chlore et l'hydroxyde de sodium ou potassium

Le chlore et l'hydroxyde de sodium ou de potassium sont produits par l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium et de potassium respectivement. Il existe de nombreuses technologies associées à ce procédé, et bien qu'un traitement complet sorte du cadre de ce document, un survol en est fourni par plusieurs références générales (European Commission 2001, Annexe 1; Wiley Interscience 2000).

On sait de manière anecdotique, ce qui est confirmé par des rapports sur des rejets de polluants organiques persistants dans des installations modernes de chlor-alcali, qu'il existe une possibilité de formation de dioxines et de furanes à un point quelconque dans le procédé chlor-alcali.

On sait que l'utilisation d'électrode en graphite dans ce procédé peut être une source de produits chimiques inscrits à l'Annexe C. On considère généralement que ce procédé est obsolète dans des installations modernes (voir la sous-section 4.2.2 ci-dessous). Par rapport à d'autres sources dans le procédé, on ne dispose pas d'une bonne compréhension du mécanisme de la formation ; on pense cependant que le contact entre du chlore élémentaire et des structures préformées apparentées au furane, présentes dans les joints organiques, pourraient en être une source (voir sous-section 2.2). Même dans des procédés modernes on a mesuré la présence de PCDD/PCDF dans les rejets, et ils sont donc produits dans ces procédés.

1.8.2 Dioxyde de titane

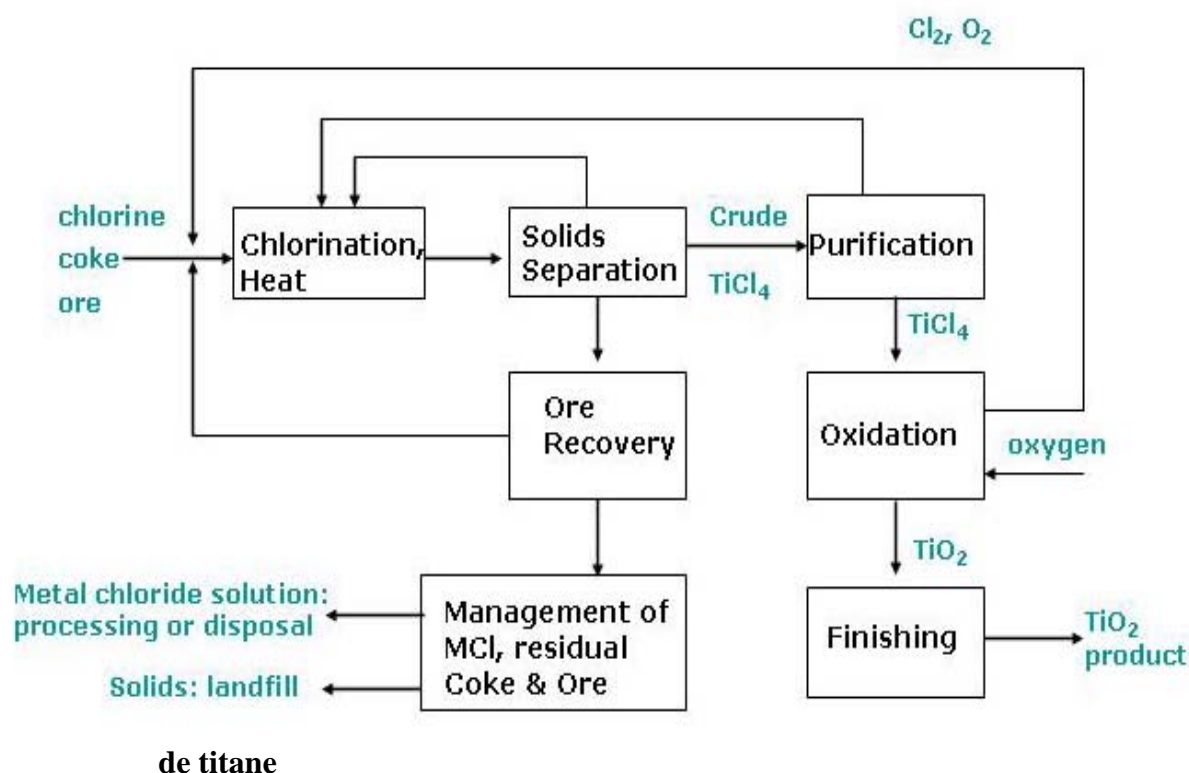
Deux procédés sont utilisés pour la fabrication du dioxyde de titane (TiO_2) : le procédé au chlore et le procédé au sulfate. Ils représentent un cas d'école intéressant : le procédé au chlore produit bien moins de déchets mais peut être une source de polluants organiques persistants. Le procédé au sulfate implique beaucoup plus de déchets dans d'autres catégories, ce qui est un problème car le dioxyde de titane est un produit chimique à haut volume.

La fabrication du dioxyde de titane avec le procédé au sulfate mène à des quantités importantes d'acides épuisés contaminés, de concentrations variables. Dans le passé, on ne pouvait pas recycler de tels acides ou les utiliser dans d'autres procédés de fabrication. Au cours des dernières années, des méthodes ont été développées et sont maintenant couramment utilisées pour la fabrication du dioxyde de titane dans les pays développés.

On utilise de plus en plus le procédé au chlore pendant ces trente dernières années comme un alternatif au procédé au sulfate générant des quantités importantes d'acides usés. L'option au chlore est un procédé relativement compact, permettant le recyclage de matériaux du procédé directement, sans de produits secondaires, et avec des produits d'une meilleure qualité et bien moins de déchets. Le minerai TiO_2 , par exemple le rutil ou

l'ilménite – contenant d'autres oxydes métalliques – est chloré à haute température pour donner du tétrachlorure de titane (TiCl_4), un liquide qui est stable et qu'on peut distiller. D'autres halogénures métalliques sont éliminés après refroidissement. Le TiCl_4 est ensuite purifié et oxydé avec de l'oxygène libérant du chlore qui est recyclé dans le procédé. Ce procédé d'oxydation est favorisé thermodynamiquement à des températures supérieures à 600°C . Un schéma simplifié du procédé au chlore est présenté dans la Figure 6 et une description plus détaillée de procédé au sulfate concurrentiel se trouve au paragraphe 3.1 ci-dessous.

Figure 6. Le procédé au chlore pour la fabrication du dioxyde



Chlore, coke, mineral	Chloration, chaleur	séparation des solides	TiCl_4 brut	purification
		Récupération de mineral	oxydation	oxygène
Solution de chlorure métallique; traitement ou élimination		gestion de MCl, et de coke et de minerais résiduels	polissage	le produit TiO_2
solides : vers décharge				

1.8.3 Chlorure de magnésium anhydre

Le chlorure de magnésium (MgCl_2) peut être fabriqué par la réaction entre l'oxyde de magnésium (MgO), du coke et du chlore élémentaire à $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Des détails sur ce procédé ainsi que ses rejets sont présentés à la Section VI.B (iii) de ce présent document (fabrication du magnésium).

2. Sources potentielles de produits chimiques inscrits à l'Annexe C

La présence ou la production de substances aromatiques est primordiale pour la formation de la structure de base des PCDD, PCDF, polychlorobiphényles (PCB) et l'hexachlorobenzène (HCB). Ces matériaux doivent, à un moment ou un autre, être chlorés. UNEP 2003 note que pour les procédés chimiques, la génération de PCDD/PCDF pourrait être favorisée dans ceux des procédés qui utilisent, seuls ou ensemble, le chlore élémentaire, des températures élevées, des conditions alcalines et une source de radicaux libres.

Pour la formation de PCDD/PCDF il faut qu'il y ait une source d'oxygène ou des PCDD/PCDF (ou structure analogues) non-chlorés. Bien qu'il soit difficile d'imaginer des situations où les PCDD/PCDF sont générés sans la possibilité de générer les PCB ou HCB, les PCDD/PCDF sont favorisés en tant que sous-produits dans les procédés où les phénols chlorés constituent le support sur lequel on fait réagir des phénols avec du chlore, surtout si l'on utilise des alcalis (voir les sous-sections 4.2.3, 4.2.4 et 4.2.5 ci-dessous). La combustion est une source très probable pour tous ces matériaux; la formation de sous-produits dépend de la technologie précise utilisée dans les procédés de combustion, surtout ceux qui impliquent des combustions non contrôlées. Les réactions de carbochlorination (par ex., MgO transformé en MgCl₂) peuvent également représenter une source (voir sous-section 1.8 ci-dessus).

Le HCB peut se former de manière préférentielle dans des réactions du même type que celles citées plus haut, si l'oxygène ou des matériaux oxygénés sont exclus. Des réactions électrolytiques avec des électrodes en graphite tombent dans cette catégorie. On peut obtenir un résultat similaire lorsque des composés aliphatiques cycliques chlorés sont présents et qu'une déshalogénéation peut se produire, comme dans des réactions où l'hexachloro-cyclohexane est la matière première.

Dans certains cas, la source du carbone aromatique peut être fortuite. Le benzène, présent comme une impureté dans les matières premières de presque toute réaction de chloration, pourrait mener au HCB comme sous-produit, même si on ne s'y attendrait pas d'après la chimie de la réaction mise en œuvre. Quelques brevets se réfèrent à une réduction des aromatiques dans les matières premières dans d'autres produits, comme moyen pour réduire la production par inadvertance de polluants organiques persistants comme sous-produits (voir la sous-section 4.2.8). Finalement, si le HCB est la matière première dans un procédé, l'entraînement de cette substance dans le produit final provoquera une contamination (voir la sous-section 4.2.5).

Plusieurs inventaires nationaux présentent des estimations des émissions concernant les PCDD/PCDF et PCB. Pour les PCDD/PCDF, les inventaires couvrent généralement la génération non-intentionnelle de produits. Ce sujet est traité dans le Toolkit du PNUE (UNEP 2003). Dans le cas des PCB, les inventaires, s'ils existent, couvrent surtout des produits anciens encore en service, des déchets stockés ou des productions récentes. Très peu de données sur la génération de PCB par inadvertance existent.

Il est important de noter qu'il existe des sources de tous ces sous-produits qui ne sont pas liés à des procédés chimiques, mais leur rejet ne peut être évité que par la mise en place de technologies de haute performances, par la fermeture des cycles et par l'installation de contrôles internes et externes des flux de produits et de déchets, et des émissions, ces contrôles étant liés à leur destruction.

Pour le HCB, qui peut être à la fois un produit et un sous-produit, la situation est similaire à celle des PCB ; cependant il existe quelques inventaires pour le HCB en tant que sous-produit. Le pic de production mondiale et des émissions du HCB s'est produit à la fin des années '70 et tôt dans les années '80. La production se trouvait à un niveau d'environ 10'000 tons par an entre 1978 et 1981 (Rippen and Frank 1986) dont 80% était vraisemblablement en Europe. Un apport important dans l'environnement de ce produit était son utilisation en tant que pesticide, surtout comme fongicide pour les graines des oignons et le grand millet, et aussi pour des cultures telles que le blé, l'orge, l'avoine et le seigle, et comme fongicide pour contrôler la carie du blé.

Depuis lors, à cause de plusieurs réglementations et interdictions, la production et les émissions se sont réduites de manière significative. Bailey (2001) a publié une étude sur les sources et émissions du HCB à travers le monde au milieu des années '90. Les émissions totales pour cette période ont été estimées à 10–90 tonnes par an. Dans les années '90 la contribution de diverses sources aux émissions mondiales totales était : combustion de fuel 3,7% ; l'industrie du fer et de l'acier 0,3% ; l'industrie des non-ferreux 36% ; l'industrie de chimie organique 5,8% ; autres usages de solvant 0,004% ; incinération des déchets 26% ; et utilisation comme pesticide 28%. Il y avait des différences considérables entre l'Europe, les Etats-Unis et le Canada.

Une analyse détaillée récente des publications sur les émissions de HCB a été préparée sous forme du Euro Chlor Science Dossier (Barber, Sweetman and Jones 2005). Ce dossier fournit une vue d'ensemble assez complète de toute les informations pertinentes publiées jusqu'en 2004. Il donne des détails sur la fabrication et les émissions pendant différentes périodes, pour des pays et régions différents et pour des utilisations différentes ; il traite également des sources secondaires et historiques. Une version plus courte de ce dossier a été publiée dans la littérature à examen collégial (Barber *et al.* 2005).

2.1 Le procédé d'oxychloration

La présence de chaleur, de chlore élémentaire, de cuivre d'un catalyseur comme le chlorure de cuivre et des matières organiques fait que le procédé d'oxychloration présente un potentiel de génération de substances inscrites à l'Annexe C, en particulier les PCDD/PCDF et le HCB. Des substances aromatiques peuvent être produites dans des procédés à haute température et peuvent également être présents dans les matières premières, y compris dans le HCl ou l'air. Les conditions dans un réacteur d'oxychloration sont similaires sous certains angles aux conditions qu'on trouve proche d'un incinérateur, en aval de la zone de combustion, mais il pourrait, ou ne pourrait pas, contenir des quantités similaires de carbone élémentaire sous forme de suie ou des hydrocarbures polycycliques aromatiques qui pourraient contribuer à la formation *de novo* de PCDF (Lenoir *et al.* 2001 ; site Internet OxyVinyls). Il est possible cependant d'éliminer presque complètement les produits chimiques inscrits à l'Annexe C qui sont formés dans ce procédé, sous forme de matériaux à haut point d'ébullition, à la suite d'une distillation.

Quelques produits chimiques inscrits à l'Annexe C colleront aux particules de catalyseur. Dans le cas de systèmes à lit fixe, ils peuvent faire partie du catalyseur usagé qui est mis hors service. On peut traiter ce matériau thermiquement pour détruire les substances organiques adsorbés, ou bien le placer dans une décharge autorisée. Dans un réacteur, les particules de catalyseur du lit fluidisé subissent une attrition et peuvent être entraînées dans les flux gazeux. Ces particules se retrouvent dans le déchet solide ou dans les solides biologiques éliminés à la fin du traitement des eaux.

2.1.1 Le procédé à l'acétylène pour le chlorure de vinyle

L'utilisation du procédé équilibré pour la fabrication du dichloréthylène, suivi du craquage pour donner du chlorure de vinyle, a presque entièrement, mais pas tout à fait, remplacé depuis cinquante ans la fabrication du chlorure de vinyle par le procédé à l'acétylène. Dans le procédé à l'acétylène, l'oxyde de calcium et le coke ou charbon sont chauffés ensemble jusqu'à environ

2,000° C pour donner du carbure de calcium (CaC_2). Lorsqu'on fait réagir le CaC_2 avec de l'eau, on forme de l'acétylène. On obtient le chlorure de vinyle par une réaction d'addition de HCl à l'acétylène à l'aide d'un catalyseur au mercure. Quelques analyses effectuées sur les effluents du procédé chlorure de vinyle n'ont mis en évidence que peu de produits inscrits à l'Annexe C. Le procédé pour faire le carbure de calcium est peu caractérisé cependant, mais l'augmentation récente dans les capacités pour fabriquer le carbure pourrait justifier des études plus détaillées.

2.1.2 Solvants chlorés

A cause du fait que les procédés pour fabriquer le trichloréthylène, le perchloréthylène, et le tétra-chlorure de carbone impliquent une chloration, une oxychloration et une pyrolyse, le sous-produit contiendra des substances inscrites à l'Annexe C. Ces matériaux peuvent être séparés des produits finaux par distillation et isolés pour laisser une fraction : le résidu de distillation. Il y a quelques années, ce type de matériau était envoyé en décharge ; depuis les années '70 cependant, on fait appel plutôt à une incinération, ou à une destruction thermique avec récupération et réutilisation du HCl.

Il n'y a que peu d'exemple de grands stocks encore existants de matériaux contenant du HCB provenant de fabrications anciennes de solvants, ou de fabrications plus récentes de mauvaise qualité. L'Annexe II de cette section est une étude d'une unité Tchèque (IPEN 2006a). Dans le dossier Euro Chlor il y a une description d'une situation en Australie qui dure depuis longtemps (Barber, Sweetman and Jones 2005). Il faut noter qu'aucune de ces deux études représente des meilleures techniques disponibles ni des meilleures pratiques environnementales ; en fait elles sont de bons exemples de l'inverse.

2.2 D'autres procédés faisant appel au chlore élémentaire

Il a été rapporté que le contact entre le chlore élémentaire et des pièces d'équipement fabriquées en matières organiques (joints d'étanchéité, garnitures, équipement en fibre de verre, etc.) qui pourraient contenir des substances aromatiques, des hydrocarbure polycycliques aromatiques ou du carbone élémentaire, peuvent donner naissance à des produits chimiques inscrits à l'Annexe C, souvent le PCDF. Dans certains procédés où des matériaux à haut point d'ébullition ou des condensats sont séparés du chlore élémentaire, et ne sont pas recyclés dans le procédé, des produits inscrits à l'Annexe C peuvent se trouver dans les effluents solides ou liquides.

2.3 Le dioxyde de titane, procédé au chlore

La présence de coke, de chlore, de métaux et des températures élevées peut donner naissance à des PCDD et PCDF similaires à ceux produits dans l'oxychloration. On s'attend à ce que les PCDD/PCDF, s'ils sont formés, se répartissent entre le ou les flux contenant du coke résiduel. Si le coke résiduel est utilisé pour la production de vapeur ou d'électricité, on doit tenir compte de la teneur possible en PCDD/PCDF.

Les émissions vers l'atmosphère provenant du procédé de chloration contiennent des traces de TiCl_4 , Cl_2 , HCl, CO et COS, même après la condensation du TiCl_4 . Le TiCl_4 , Cl_2 et HCl sont éliminés par un lavage en plusieurs étapes avec de l'acide. Les liqueurs de lavage sont recyclées dans le procédé ou récupérées and partiellement vendues en tant qu'acide chlorhydrique pur (28%).

2.4 Destruction de sous-produits

Trois types de traitements sont fréquemment utilisés pour les déchets, en particulier les résidus de distillation: l'incinération de produits dangereux, l'oxydation thermique et l'oxydation catalytique. On présente des détails sur chacun d'entre eux dans le chapitre sur le dichloréthylène et le chlorure de vinyle dans European Commission 2003. Quand on brûle des

résidus de distillation on peut générer quelques substances inscrites à l'Annexe C, comme dans tout procédé de combustion de produits dangereux. Le Bureau Européen de l'IPPC prépare actuellement un BREF sur les procédés de combustion de déchets ; il y a cependant des exigences juridiques et on applique déjà des meilleures technologies disponibles aux Etats-Unis, l'Union Européenne et le Japon, entre autres. Il existe aussi des alternatives à l'incinération de déchets solides municipaux, de déchets toxiques et de boues de stations d'épuration pour effectuer la destruction de certains types de sous-produits ; celles-ci sont présentées à la Section V.A du présent document (par exemple la réduction chimique en phase gazeuse, la déchloration catalysée par des bases, et la déshalogénéation mécano-chimique). Le procédé Catoxid[®] est un procédé catalytique à lit fluidisé pour l'oxydation de produits organiques. Il génère un flux de HCl et de CO₂, qui est envoyé en totalité au réacteur d'oxychloration pour un recyclage interne (Randall 1994).

D'autres alternatives à l'incinération décrites dans ce document peuvent aussi être utilisées pour la destruction de certains types de sous-produits.

2.5 Produits

Plusieurs produits de ces procédés ont été analysés pour la présence de substances inscrites à l'Annexe C, en particulier les PCDD/PCDF. Les produits de la chaîne chlor-alcali jusqu'au chlorure de vinyle ont généralement des niveaux de contamination très faibles de ces substances très faibles ; cependant pour ces produits et d'autres la teneur en polluants organiques persistants peut dépendre de l'efficacité de la distillation ou d'autres procédés de purification.

IPEN (2006b) ainsi que les références y contenues donnent des indications sur les PCDD et PCDF résiduels qui peuvent se trouver dans divers produits. Des PCDD/PCDF ont aussi été détectés par Ni *et al.* (2005) dans cinq produits chimiques chlorés, y compris le triclosan. Les teneurs en HCB dans des pesticides sont décrites par Barber, Sweetman and Jones 2005, ainsi que dans les références y contenues. Des solvants chlorés fabriqués par des techniques modernes de purification ont été testés pour la présence de HCB ; on a trouvé des teneurs dans la fourchette de quelques µg/kg (parties par milliard) : < 20 pour le trichloréthylène et < 10 pour le perchloréthylène). Des informations similaires se trouvent dans PNUE 2003. Il est évident qu'une bonne étape de purification contribue à garantir de faibles niveaux de contaminants résiduels dans les produits.

3. Procédés alternatifs qui évitent la formation de substances chimiques inscrites à l'Annexe C

3.1 Considérations générales

Dans de nombreux cas il existe des procédés alternatifs pour la fabrication de produits chimiques recherchés. Dans le cas des procédés qui génèrent des produits inscrits à l'Annexe C, il peut exister des procédés alternatifs qui n'en génèrent pas. En conformité avec la Convention et les conseils avancés dans ce document de lignes directrices, ainsi qu'avec les bonnes pratiques des affaires, il est nécessaire de passer en revue des procédés et technologies alternatifs avant de construire de nouvelles installations ou de réhabiliter des unités de production actuelles.

3.2 Dioxyde de titane, procédé au sulfate

Pour le TiO_2 , il existe un procédé commercial alternatif, utilisant de l'acide sulfurique à la place du chlore.

Dans le procédé au sulfate pour le TiO_2 , le minerai est séché, broyé et criblé pour favoriser une bonne sulfatation par l'agitation avec de l'acide sulfurique dans une réaction de digestion exothermique en batch ou en continu. Un bon contrôle des conditions optimise la conversion du TiO_2 en sulfate de titanyle soluble dans l'eau, en utilisant le minimum d'acide. Le gâteau sec de sulfate métallique, de couleur vert-brun, qui en résulte est dissout dans de l'eau ou de l'acide dilué, et la solution est traitée pour assurer que l'on n'obtienne que la forme ferreux de fer dans la solution. On réduit la température de la solution pour éviter une hydrolyse prématurée, puis on la clarifie par sédimentation et floculation chimique. La solution claire est ensuite encore refroidie pour cristalliser un sulfate de fer hepta-hydrate grossier (connu sous le nom de mélanterite, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), qui est séparé du procédé et vendu en tant que sous-produit.

La « boue » insoluble est lavée pour récupérer la liqueur de sulfate de titanyle. Ce liquide est filtré pour enlever les dernières impuretés insolubles, puis évaporé vers une composition précise. On procède alors à une hydrolyse pour donner une suspension (« pâte ») qui est composée principalement d'agglomérats d'oxyde de titane hydraté.

On contrôle soigneusement la précipitation pour atteindre les diamètres de particules recherchés, en utilisant généralement une technique d'ensemencement ou de nucléation. On sépare ensuite la pâte de l'eau-mère et on la lave fortement pour éliminer toutes traces d'impuretés métalliques, à l'aide de chélates si nécessaires. La pâte lavée est traitée avec des produits chimiques qui modifient la texture physique et agissent en tant que catalyseurs pendant l'étape de calcination. Ce procédé peut mener à la forme cristalline anatase ou rutile, suivant les additifs utilisés avant la calcination (site Internet de Millennium Chemical Corporation).

Le procédé au sulfate demande de 2,4 à 3,5 tonnes d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) par tonne de TiO_2 , en fonction de la matière première utilisée. L'acide sulfurique est rejeté du procédé sous forme de sulfate, surtout comme sulfate de fer (II), ou comme acide sulfurique libre dans les acides usés. Le volume total d'acides usés produit par ce procédé est d'environ 6 à 9 tonnes par tonne de pigment. La récupération de l'acide sulfurique à partir des acides usés se fait par deux procédés:

- Récupération de l'acide libre par évaporation;
- Décomposition thermique des sulfates et la production de H_2SO_4 sur la base du dioxyde de soufre.

L'acide usé est concentré par évaporation jusqu'à environ 70%, valeur à laquelle le sulfate de fer a une solubilité minimale. L'acide est ensuite refroidi. Après cristallisation des sels, on les sépare de l'acide par filtration. L'acide qui est presque libéré de sels peut être recyclé directement, ou après une concentration supplémentaire. Une autre possibilité est de l'utiliser dans d'autres procédés, ou bien on peut le décomposer en SO_2 .

Les sulfates que l'on a séparés, fortement chargés en acide sulfurique, sont décomposés thermiquement dans des réacteurs à écoulement, à des températures de $800^\circ\text{--}1000^\circ\text{C}$ (avec addition de soufre, charbon ou fioul comme combustible) pour donner du dioxyde de soufre et l'oxyde de fer. Après lavage, le dioxyde de soufre obtenu est traité pour donner de l'acide sulfurique pur. L'oxyde de fer peut être réutilisé dans l'industrie du ciment.

Le procédé au chlore ne génère pas d'acides usés, et ceci veut dire que les quantités de déchets produits sont bien plus faibles. Il existe cependant la possibilité de la génération de quelques uns des produits inscrits à l'Annexe C, plus spécifiquement des furanes hautement chlorés (EPA 2006). La production de déchets dans le cas du procédé au sulfate, y compris de l'acide sulfurique et d'autres déchets minéraux, est plus importante, mais il n'y a pas d'indications que ceux-ci comprennent des substances inscrites à l'Annexe C. De chercher à éliminer de petites quantités de tels produits mais en produisant de plus grande quantités d'autres déchets, ne représente peut-être pas l'approche optimale pour l'environnement. Les meilleures techniques disponibles sont peut-être propres à chaque usine et doivent être considérées cas par cas.

4. Mesures primaires et secondaires

4.1 Options de fabrication réduisant les émissions de produits chimiques inscrits à l'Annexe C

Il n'entre pas dans le cadre de ce document d'orientation de fournir des commentaires sur la conception des installations chimiques et des procédés. Cependant, une opération effectuée avec responsabilité impose la reconnaissance du fait que les procédés chimiques, bien que nécessaires à la vie moderne, présentent certains risques. Afin de réduire ces risques autant que possible, les procédés doivent être conçus pour répondre à des normes tenant compte des connaissances techniques actuelles au niveau de la sécurité et de l'environnement ; de telles normes sont présentées par exemple dans les BREF de l'Union Européenne et des réglementations comparables aux Etats-Unis et au Japon. Il faut faire appel à des ingénieurs expérimentés dans la conception de procédés chimiques spécifiques.

L'étude de procédé doit tenir compte des possibilités de génération de sous-produits et de déchets, et doit faire des provisions pour leur manipulation ou leur élimination sans danger. Les schémas du procédé ne doivent tenir compte du fait que si dans le cas où le procédé exhibe un potentiel pour former des substances inscrites à l'Annexe C, les quatre flux sortant d'une installation – air, eau, solides et produit final – auront ce même potentiel. L'étude de procédé moderne tient compte de ce potentiel, quantifie sa réalité, prévoit de le contrôler, et inclut des opérations visant à réduire ou à éviter les émissions de ces matériaux, en ligne avec les exigences de la Convention. La gestion moderne de la sécurité comprend des formations poussées pour le personnel ainsi que de l'instrumentation suffisante pour l'analyse et le contrôle, de telle manière que l'ensemble de l'installation répond aux normes de responsabilité.

Les exigences principales pour une production moderne et sans risques peuvent être énoncées ainsi :

- Mise en œuvre des meilleures techniques disponibles, y compris des technologies haute performance, dans l'étude et la construction des installations;
- Cycles fermés efficaces pour le contrôle de sous-produits et la destruction des déchets et des émissions;
- Gestion efficace des sous-produits et de la manipulation de déchets;
- Installations spéciales pour la destruction des déchets et des émissions sous la responsabilité de l'entreprise elle-même et avec un contrôle externe;

- Un engagement garantissant une norme de 0,1 ng I-TEQ/m³ pour les émissions dans l'air dans la destruction de tout sous-produit, déchets et émissions;²
- Le développement d'un régime bien défini pour le suivi interne et externe des paramètres clefs de l'opération.

4.2 Mesures primaires

4.2.1 Distillation et recyclage interne des sous-produits

On utilise la distillation surtout pour la fabrication de produits ayant une pureté adaptée aux besoins de traitement en aval. Par exemple, le chlorure de vinyle est fabriqué par une oxychloration et est purifié par distillation. Une distillation rigoureuse est utilisée à cause de la possibilité de perturber le procédé de polymérisation en aval par la présence d'impuretés. Des matériaux non saturés qui pourraient agir en tant que co-monomères en compétition pendant la polymérisation, et des matériaux saturés ou aromatiques susceptibles de participer dans des réactions à radicaux libres autre que la polymérisation, peuvent avoir un impact négatif sur les cinétiques de la réaction de polymérisation.

La distillation et la haute pureté sont importantes pour une bonne fabrication. Les systèmes de distillation peuvent être étudiés pour effectuer la séparation de matériaux ayant des points d'ébullition proches, ou très espacés. Les points d'ébullition de produits chimiques fabriqués par chloration directe, et les points d'ébullition des impuretés en compétition permettent de faire une séparation efficace. Leurs points d'ébullition sont aussi suffisamment loin de ceux des produits inscrits à l'Annexe C cependant, pour qu'il soit possible d'effectuer une séparation virtuellement complète. European Commission 2003 indique que le dichloréthylène ne contient pas de quantités significatives de PCDD/PCDF.

La destruction de sous-produits chlorés permet de récupérer le HCl pour une réutilisation (site Internet Vinnolit). On considère que cette approche peut avoir un impact plus important car de petits changements dans la génération de polluants organiques persistants en amont de la distillation ne se répercutent pas sur la qualité des produits recherchés après la distillation.

La distillation est une technique qui permet de séparer le produit recherché des sous-produits présents par inadvertance ; elle est utilisée par toute l'industrie chimique, allant des commodités aux pesticides. Il est relativement simple, en principe, d'adapter la conception et l'opération de l'équipement de distillation. Les sous-produits résiduels dans le produit commercial peuvent être minimisés en adaptant la conception et l'opération de l'appareil de distillation. D'effectuer une séparation complète de produits ayant des points d'ébullition assez proches, comme par exemple ceux du chlorure de vinyle et les divers sous-produits à plus faible masse moléculaire est une question de conception et de construction appropriée, et aussi de coûts opératoires. Des différences dans les concentrations de diverses substances résiduelles dans des produits commerciaux qui sont inscrites à l'Annexe C peuvent être dues à des différences dans la législation locale pour les produits.

4.2.2 Elimination d'électrodes en carbone pour la fabrication chlor-alcali

Des technologies plus anciennes pour la fabrication de chlore et de soude caustique utilisaient des anodes en graphite. Des résidus trouvés dans des cellules de ce type contenaient des quantités significatives de PCDD et plus spécialement des PCDF (UNEP

² 1 ng (nanogramme) = 1 × 10⁻¹² kilogramme (1 × 10⁻⁹ gramme); Nm³ = mètre cube normal, volume de gaz sec mesuré à 0° C et 101,3 kPa. Pour des informations sur les mesures de toxicité, voir la Section I.C, sous-section 3 du présent document

2003). Ce problème a été résolu dans beaucoup de pays en adoptant une invention qui comprenait l'utilisation d'un revêtement de titane sur les électrodes (H.B. Beer en 1965), puis une substitution pour le graphite dans ces procédés (European Commission 2001). Dans la mesure où la technologie est encore utilisée, on peut dire que l'emploi d'électrodes en graphite n'est pas une meilleure technologie disponible.

4.2.3 Elimination du traitement alcalin du 1,2,4,5-tétrachlorophénol pour la fabrication du 2,4,5-trichlorophénol

La fabrication du 2,4,5-trichlorophénol est effectuée par le traitement alcalin du 1,2,4,5-tétrachlorobenzène. Ce phénol chloré, en présence d'un excès d'alcali, peut générer des quantités significatives de sous-produits comme les tétrachlorodibenzo-*p*-dioxines (TCDD). Ce procédé n'est pas une meilleure technique disponible.

4.2.4 Elimination du phénol dans la fabrication du chloranile

Ce procédé est décrit dans UNEP 2003. Le chloranile (2,3,5,6-tétrachloro-2,5-cyclohexadiène-1,4-dione) est le précurseur pour la fabrication des colorants dioxazine. Lorsqu'on prépare ceux-ci par la chloration du phénol ou de l'aniline avec le chlore élémentaire, des quantités significatives de PCDD/PCDF sont générées comme sous-produits. Ce procédé n'est pas une meilleure technique disponible. Une chloration d'hydroquinone par le HCl donne un produit bien plus pur.

4.2.5 Fabrication modifiée du pentachlorophénol et du pentachlorophénate de sodium

Les procédés suivants sont aussi décrits par UNEP 2003. Il existe trois procédés commerciaux pour la fabrication du pentachlorophénol: chloration du phénol par le Cl₂ avec un catalyseur, hydrolyse du HCB avec la soude caustique, et thermolyse du HCB. C'est ce premier procédé qui est le plus utilisé aujourd'hui. Le pentachlorophénate de sodium peut être fabriqué par hydrolyse du HCB ou, plus couramment, par le traitement du pentachlorophénol par la soude caustique.

Pour les deux produits, un bon contrôle des conditions de réactions (par ex., température, vitesse d'alimentation en chlore, et pureté des catalyseurs) mène à des diminutions significatives des micro-contaminants PCDD. On a diminué les émissions de ces matériaux aux Etats-Unis d'environ 3–4 mg I-TEQ/kg vers la fin des années '80 à environ 1 mg I-TEQ/kg dans les années depuis 1988 (EPA 2001).

Les installations utilisant des produits fabriqués par les procédés cités ci-dessus devront envisager l'opportunité de mettre en place des mesures secondaires pour leurs unités, en particulier des pratiques d'élimination des déchets utilisant des meilleures techniques disponibles.

4.2.6 L'utilisation d'hydrogène dans l'oxychloration

La pureté des matières premières dans le procédé d'oxychloration peut être un facteur dans la génération de sous-produits, bien que le problème ne concerne en principe que les niveaux faibles de l'acétylène qui est normalement présent dans le HCl venant du craquage du dichloréthylène. Il est possible en théorie que l'acétylène alimentant le réacteur d'oxychloration puisse être converti en produits C₂ hautement chlorés, et que ces derniers puissent mener à la formation de produits aromatiques chlorés par une cyclotrimérisation (site Internet OxyVinyls, les pages : Oxychlorination Technology and Hydrogenation Technology). On effectue souvent une hydrogénation sélective de cet acétylène pour donner de l'éthylène et de l'éthane dans un réacteur juste avant l'oxychloration pour éviter la synthèse de sous-produits, en particulier de produits aliphatiques polychlorés (voir Figure 2).

4.2.7 Entretien des catalyseurs et contrôle de l'uniformité de la température

Les réacteurs à lit fluidisé disposent normalement d'un meilleur contrôle de la température et d'une performance plus régulière, bien qu'il soit possible que le phénomène d'attrition de particules de catalyseur déjà mentionné mène à un entraînement vers d'autres flux du procédé. Dans le cas des catalyseurs utilisés pour l'oxychloration dans les lits fixes, un garnissage et un entretien adéquats peuvent réduire les points chauds et aussi réduire la dégradation du catalyseur, la perte de productivité et le potentiel pour la génération de produits à haute masse moléculaire. Les lits de catalyseurs sont changés régulièrement pour garantir une bonne efficacité.

4.2.8 Réduction des hydrocarbures aromatiques dans les matières premières pour le procédé d'oxychloration

Deux brevets préconisent un prétraitement de l'air ou des réactifs HCl utilisés dans l'oxychloration pour réduire les aromatiques, des précurseurs présumés pour divers polluants organiques persistants (Cowfer, Johnston and Popiel 1998, 2001). Cette technologie brevetée est protégée et de ce fait n'est peut-être pas appropriée pour la mise en œuvre de meilleures technologies disponibles ; cela indique quand-même une autre approche de base.

Il faut contrôler les produits alimentant un procédé pour minimiser ou éviter l'introduction de produits organiques, plus élevés en masse moléculaire, ou aromatiques, qui pourraient mener à une formation importante de composés de l'Annexe C. A cause du fait que des résidus de distillation présents dans les flux du dichloréthylène ou de solvants pourraient contenir ces composés, il est nécessaire de les traiter ces résidus de manière appropriée avant de les utiliser pour la fabrication de solvants.

4.3 Mesures secondaires: Meilleures techniques disponibles pour les pratiques de traitement de déchets

Le but d'une distillation ou autre étape de purification est de séparer les produits recherchés des sous-produits, et de concentrer les produits chimiques inscrits à l'Annexe C dans le flux des sous-produits. Il existe un certain nombre de procédés capables de traiter ces flux, dont plusieurs sont décrits dans la Section V.A du présent document. Les méthodes alternatives décrites dans cette section sont peut-être aussi adaptées, dans ce contexte, à la destruction de produits inscrits à l'Annexe C.

5. Résumé des mesures

On peut résumer les mesures pouvant mener à une réduction de produits chimiques inscrits à l'Annexe C générés par certains procédés de fabrication de produits chimiques, de la manière suivante:

- Modifier les procédés pour réduire la génération de produits chimiques inscrits à l'Annexe C;
- Incorporer des étapes qui traitent les impuretés se trouvant dans les matières premières, et appliquer des programmes rigoureux d'entretien opérationnel;
- Purifier les produits par distillation lorsque les propriétés physiques le permettent;
- Recycler à l'intérieur du procédé des sous-produits à haute masse moléculaire générés par inadvertance, ceci comme partie intégrante du procédé;
- Gérer les déchets en prenant pleinement en considération la possibilité de rejets vers l'air, la terre et l'eau de produits chimiques inscrits à l'Annexe C, et éviter toute formation par inadvertance

6. Normes et mesures de performance

6.1 Normes de performance

Des normes de performance peuvent être fixées à l'échelle locale dans les autorisations pour des installations particulières, et vont varier. Les émissions, en tant que sous-produit, de PCDD/PCDF sont mentionnées dans la Charte du Conseil Européen des Producteurs de Chlorure de Vinyle, et également par l'OSPAR (Oslo and Paris Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic), par la Décision 98/4 et l'adoption and l'adoption des meilleures techniques disponibles par PARCOM (Paris Commission), Recommandation 96/2. Cette norme est de 1 µg I-TEQ/tonne de capacité d'oxychloration annuelle pour les rejets vers l'eau. Les limites des émissions dans l'air données par le Charte du Conseil Européen des Producteurs de Chlorure de Vinyle sont de 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (site Internet ECVI). Cette limite correspond à la limite réglementaire de l'Union Européenne pour les émissions de PCDD/PCDF des incinérateurs vers l'air.

Dans l'Union Européenne, les exigences qui s'appliquent à l'industrie chimique sont basées sur la Directive du Conseil 69/61/EC sur la prévention et le contrôle intégrées de la pollution. Quatre BREF sur les meilleures techniques disponibles dans les industries des spécialités chimiques organiques et inorganiques de grand volume décrivent les exigences exhaustives pour la gestion écologiquement rationnelle de toutes les installations de l'industrie chimique, y compris les normes pour les émissions des PCDD/PCDF (European Commission 2001, 2003, 2006a, 2006b). Pour toute installation de combustion, ou partie d'une telle installation de l'industrie chimique à l'intérieur de l'Union Européenne, la limite fixée pour l'opération de l'installation est de 0,1 ng I-TEQ/Nm³.

Les émissions dans l'air des incinérateurs au Japon sont réglementées en fonction de la dimension, et suivant qu'ils sont neufs ou remis en état. Les grands incinérateurs nouveaux doivent limiter leurs émissions à moins de 0,1 ng I-TEQ/Nm³. Les émissions vers l'eau de ces procédés sont limitées à 10 pg I-TEQ/L d'effluent. Les limites dans d'autres régions ou pays seront typiquement en ligne avec la réglementation sur les incinérateurs de déchets toxiques en vigueur.

Aux Etats Unis, aussi bien que dans d'autres régions, des réglementations basées sur les meilleures technologies possible de contrôle (Maximum Achievable Control Technology : MACT) ont été proposées pour le contrôle du HCB et pour d'autres émissions toxiques des incinérateurs, des incinérateurs de déchets médicaux, des fours à ciment, et des fours pour les agrégats légers qui brûlent aussi des déchets toxiques.

L'Environmental Protection Agency (EPA) des Etats-Unis réglemente les concentrations maximales de HCB admises comme contaminant dans certains pesticides. Le niveau établi pour les micro-contaminants dans certains pesticides est de l'ordre de 40–50 parties par million. Comme il est noté par Bailey 2001, les vraies teneurs de HCB dans des pesticides pourraient être notablement plus faibles.

Au Canada, comme dans beaucoup de pays, le HCB est une substance interdite. La loi canadienne interdit la fabrication, l'utilisation, la vente ou l'importation du HCB. Ces restrictions ne s'appliquent pas cependant au HCB qui est:

- Un sous-produit occasionnel du procédé de fabrication d'un produit, et qui est présent dans le produit à une concentration qui n'excède pas 20 parties par milliard; ou
- Contenu dans un produit de contrôle (pesticides, herbicides, etc.) dans le sens de la Section 2 de la Loi Canadienne sur les Produits de Contrôle des Parasites.

6.2 Mesures des performances

Celles-ci peuvent inclure de la chimie analytique sur diverses émissions et, dans certaines zones, des informations sur les polluants organiques persistants transmises à un registre des rejets et des transferts de polluants, tel que l'Inventaire des Rejets de Produits Toxiques (Toxics Release Inventory) aux États Unis (EPA 2006; site Internet CCC).

Annexe I. Synthèse des commodités chimiques

Produit chimique	Procédé	Utilisation du procédé	Co-produits
Chlore, soude caustique	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2$ Voir European Commission 2001, 2003	Plus courant	
Organiques			
Chlorure d'allyle	Chloration directe du propylène > 300° C	Plus courant	HCl
	Pyrolyse du 1,2-dichloropropane	Moins courant	Oléfines chlorés, HCl
Colorant chloranile	voir UNEP 2003		
Chloroprène (2-chloro-1,3-butadiène)	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CuCl}/\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{vinyle acétylène} + \text{HCl} \rightarrow \text{chloroprène}$	Moins courant	NaCl; produits sur-chlorés
	Phase vapeur: butadiène + $\text{Cl}_2 \rightarrow$ 1,4- & 3,4-dichloro; isomérisé (catalyseur Cu) en 3,4-dichloro; HCl via NaOH; distillé pour séparer les mono-Cl à bas pt. d'ébullition; 3,4-di; 1,4-di; fractions lourdes	Plus courant	
Benzènes chlorés	Phase vapeur: benzène + chlore + HCl	Moins courant	Produit mixte HCl
	Phase liquide : $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$ pour donner un mélange; contrôlé par la quantité de l'agent de chloration (mono); quelques autres procédés spécialisés pour certains isomères; matériaux à haut Cl peuvent précipiter. Purifié par distillation et cristallisation; séparations difficiles	Plus courant	
Epichlorhydrine	Chlorure d'allyle + HOCl (eau au chlore) \rightarrow chlorohydrines glycérols + NaOH/(CaOH) ₂ \rightarrow épichlorhydrine Stripping à la vapeur puis distillation Aussi: propylène + O ₂ (catalyseur Pd) \rightarrow acétate d'allyle \rightarrow alcool allylique + Cl ₂ \rightarrow chlorure d'allyle	Plus courant	Produit hydrolysé; polymères
Désinfectants aux isocyanurates	Acide isocyanurique + NaOH + Cl ₂		
Phosgène	CO + Cl ₂ utilisés presque immédiatement pour donner du polycarbonate et polyuréthanes		
Phénols chlorés	Phénols moins chlorés ; phénol + Cl ₂ ; divers catalyseur acide type Lewis; FeCl ₃ , ZnCl ₂	Plus courant	
Pentachlorophénol (PCP)	Phénol + Cl ₂ ; AlCl ₃ comme catalyseur industriel principal; 100°–180° C	Plus courant	HCl
	hexachlorobenzène (HCB) + NaOH	Moins courant	NaCl
Pentachlorophénate de	PCP + NaOH	Plus courant	NaCl

Produit chimique	Procédé	Utilisation du procédé	Co-produits
sodium	HCB + NaOH	Moins courant	NaCl
Chlorure de vinylidène (ViCl ₂)	1,1,2-trichloréthane + NaOH ou Ca(OH) ₂ ; peut être aussi un co-produit de matériaux C ₂ chlorés à haute température	Plus courant	NaCl ou CaCl ₂
Chlorure de vinyle (VCM)	Acétylène + HCl → chlorure de vinyle; catalyseur Hg Éthylène + Cl ₂ → EDC (direct; catalyseur Fe); HCl + O ₂ + éthylène → EDC (oxychlore; catalyseur Cu) Voir : European Commission 2001, 2003	Moins courant Plus courant	
Produits C₁			
Chlorure de méthyle	CH ₄ + Cl ₂ avec chaleur ou lumière CH ₃ OH + HCl → CH ₃ Cl	Plus courant Plus courant	
Autres méthanes chlorés	CH ₃ Cl + Cl ₂ chaleur ou lumière → CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , CCl ₄ CS ₂ + Cl ₂ → S ₂ Cl ₂ + CCl ₄ CS ₂ + S ₂ Cl ₂ → S + CCl ₄	Plus courant Moins courant	
Produits C₂			
<i>Ethanes chlorés</i>			
1,1-di	VC + HCl/FeCl ₃	Plus courant	
1,2-di (EDC)	Éthylène + Cl ₂ → EDC (cata Fe) (chloration directe) Éthylène + HCl + O ₂ (cata Cu) → EDC (oxychloration)	Plus courant	
1,1,1-tri	1,1-di + Cl ₂ (photochimique)	Plus courant	HCl
	1,1,2-tri → 1,1,1-tri Ethane + Cl ₂	Plus courant Moins courant	
1,1,2-tri	VC + Cl ₂ EDC + Cl ₂	Plus courant Plus courant	HCl
1,1,1,2-tetra, 1,1,2,2-tetra	EDC + Cl ₂ (peut inclure l'oxychlore) C ₂ H ₂ + Cl ₂ C ₂ H ₄ + Cl ₂	Plus courant Plus courant	HCl HCl
1,1,1,2,2-penta	TCE + Cl ₂ → penta		
<i>Ethylènes chlorés</i>			
Trichloréthylène (TCE)	EDC + Cl ₂ → TCE + PCE	Plus courant	HCl

Produit chimique	Procédé	Utilisation du procédé	Co-produits
et perchloréthylène (PCE)	EDC + Cl ₂ → PCE + CCl ₄ 2 CCl ₄ → PCE EDC + Cl ₂ + O ₂ → PCE/TCE Tétrachloroéthanes + chaleur → TCE Pentachloréthane + chaleur → PCE	Plus courant Plus courant Plus courant Plus courant Moins courant	HCl HCl HCl
Inorganiques			
HCl	Sous-produits; sel + acide sulfurique; hydrogène + chlore; récupération de la combustion d'organochlorés	Plus courant	
TiO ₂	C, Cl ₂ , minerai TiO ₂ → TiCl ₄ + O ₂ → TiO ₂ Minerai TiO ₂ + H ₂ SO ₄ → Ti(SO ₄) ₂ → TiO ₂	Plus courant Moins courant	Cl ₂ , à recycler Sulfates
FeCl ₃	Fer ou oxyde de fer + HCl → FeCl ₃		
Hypochlorites	Na: 2NaOH + Cl ₂ → NaOCl Ca: Ca(OH) ₂ + 2Cl ₂ → Ca(OCl) ₂ aussi via NaOCl, utilisé pour faciliter l'élimination de chlorures ; récupéré puis séché		NaCl CaCl ₂
ZnCl ₂	Zn + HCl → ZnCl ₂		
ClO ₂	Généré à partir de HClO ₂ ou NaClO ₃		

Références

Bailey R.E. 2001. "Global Hexachlorobenzene Emissions." *Chemosphere* 43:2.

Barber J., Sweetman A. and Jones K. 2005. *Hexachlorobenzene: Sources, Environmental Fate and Risk Characterisation*. Euro Chlor. www.eurochlor.org/upload/documents/document187.pdf; annexes: www.eurochlor.org/upload/documents/document72.pdf

Barber J., Sweetman A., van Wijk D. and Jones K. 2005. "Hexachlorobenzene in the Global Environment: Emissions, Levels, Distribution, Trends and Processes." *Science of the Total Environment* 349:1-44.

Carroll W.F., Borrelli F.E., Jacobs R.A., Lewis J.W., McCreedy R.L., Tuhovak D.R. and Weston A.F. 1997. "Characterization of Emissions of Dioxins and Furans from Ethylene Dichloride (EDC), Vinyl Chloride (VCM) and Polyvinyl Chloride (PVC) Facilities in the United States: II, Ila Wastewater Treatment Solids and Aqueous Hydrochloric Acid." *Organohalogen Compd.* 32:447-450.

CCC (Chlorine Chemistry Council). *Total Releases (of PCDD/F) for 2000 and 2001*. www.trifacts.org/table.html.

ChEResources. *Distillation: ChE Links*.

www.cheresources.com/l_distillation.shtml.

Cowfer J.A., Johnston V.J. and Popiel L. 1998. *Method for Reducing Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds during Air Oxychlorination of C₁-C₃ Hydrocarbons*. US Patent 5,750,812.

Cowfer J.A., Johnston V.J. and Popiel L. 2001. *Method for Reducing Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds during Oxychlorination of C₁-C₃ Hydrocarbons*. US Patent 6,177,599.

ECVM (European Council of Vinyl Manufacturers). *Industry Charter for the Production of VCM and PVC*.

www.ecvm.org/img/db/SPVCcharter.pdf.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans*.

EPA-454/R-97-003. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2001.

Database of Sources of Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States. EPA, Washington, D.C.

www.epa.gov/ncea/dioxindb.htm.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2006. *TRI Explorer*.

EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/triexplorer/.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry*. BAT

Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

European Commission. 2003. *Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemicals Industry*. BAT

Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

European Commission. 2006a. *Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals: Solid and Others*. Draft BAT Reference Document (BREF). European

IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

European Commission. 2006b. *Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Speciality Inorganic Chemicals*. Draft

BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

Fiedler H., Hutzinger O., Welsch-Paulsch K. and Schmiedinger A.

2000. *Evaluation of the Occurrence of PCDD/PCDF and POPs in Wastes and Their Potential to Enter the Foodchain*. Final Report. Study

on behalf of the European Commission, DG Environment. University of Bayreuth.

IPEN (International POPs Elimination Network). 2006a. *The*

Spolchemie Chlor-Alkali and Chlorine-Based Chemical Production Plant in Usti nad Labem (Czech Republic): Case Study for

Hexachlorobenzene Unintentional Production.

IPEN (International POPs Elimination Network). 2006b. *Unintentional POPs in Pesticides*.(www.ipen.org)

Lenoir D., Wehrmeier A., Sidhu S.S. and Taylor P.H. 2001. "Formation and Inhibition of Chloroaromatic Micropollutants Formed in Incineration Processes." *Chemosphere* 43:107–114.

Millennium Chemical Corporation. *Titanium Dioxide Manufacturing Processes*. www.millenniumchem.com/.

Ni Y., Zang Z., Zang Q., Chen J., Wu Y. and Liang X. 2005. Distribution Patterns of PCDD/Fs in Chlorinated Chemicals. *Chemosphere* 60(6):779-84.

OxyVinyls. *Direct Chlorination*.
www.oxyvinyls.com/tech_licensing/DirectChlorination.html.

OxyVinyls. *Hydrogenation Technology*.
www.oxyvinyls.com/tech_licensing/Hydrogenation.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination: Fixed Bed Technology*.
www.oxyvinyls.com/tech_licensing/OxyFixedBed.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination: Fluid Bed Technology*.
www.oxyvinyls.com/tech_licensing/OxyFluidBed.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination Technology*.
www.oxyvinyls.com/tech_licensing/Oxychlorination.html.

Randall P.M. 1994. "Pollution Prevention Strategies for Minimization of Industrial Wastes in the VCM-PVC Industry." *Environmental Progress* 13:269–277.

Rippen G. and Frank R. 1986. "Estimation of Hexachlorobenzene Pathways from the Technosphere into the Environment." In: *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, Lyon* (eds. Morris C.R. and Cabral J.R.P.) IARC Scientific Publication No. 77. International Agency for Research on Cancer.

UK Environment Agency. 1997. *A Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK*. Research and Development Publication 3. Environment Agency, Bristol, United Kingdom.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva.
www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

Vinnolit. *VinTec By-product Recovery Process*.
www.vinnolit.de/lizenz/recover.htm.

Vinnolit. *VinTec EDC Oxychlorination Process*.
www.vinnolit.de/lizenz/oxy.htm.

Wiley Interscience. 2000. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Edition. John Wiley and Sons, New York.

World Chlorine Council. 2002. *Products of the Chlorine Tree*.
worldchlorine.com/publications/pdf/chlorine.pdf.

