

OCDE/GD(92)83

MONOGRAPHIES
SUR L'ENVIRONNEMENT
N 53

GESTION DES DECHETS CYANURES
- DOCUMENT D'ORIENTATION -

ORGANISATION DE COOPERATION ET DE DEVELOPPEMENT ECONOMIQUES
Paris 1992

>

POUR RAISONS TECHNIQUES, GRAPHIQUES/TABLEAUX/FACSIMILES INDISPONIBLES SUR OLIS

• •••• DIFFUSION GENERALE

MONOGRAPHIES SUR L'ENVIRONNEMENT

- Cette série est destinée à permettre une plus large diffusion de certains rapports techniques préparés par le Comité des politiques d'environnement et la Direction de l'Environnement de l'OCDE. Des copies additionnelles de ces Monographies, peuvent être obtenues sur demande en nombre limité.
- Cette Monographie est également disponible en anglais.

ORGANISATION DE COOPERATION ET DE DEVELOPPEMENT ECONOMIQUES

Copyright OCDE 1992

>

PREFACE

Le présent Document d'orientation a été élaboré en 1990-1991 sous la direction du Groupe de l'OCDE sur les politiques de gestion des déchets, dans le cadre de son programme de travail sur la réduction et le recyclage de flux prioritaires de déchets. Le 15 février 1992 le Comité des politiques d'environnement en a recommandé la mise en diffusion générale sous la responsabilité du Secrétaire général.

Liste de documents

TABLE DES MATIERES

•	••••••••	•••••••• Page
I.	Objet du présent document d'orientation••••	6
II.	Récapitulatif des moyens actuellement disponibles pour la gestion des cyanures et de leurs déchets•••	10
III.	Observations générales sur le contrôle des déchets cyanurés•	13
	A. Récapitulatif de la situation actuelle•••	13
	B. Méthodes de traitement et d'élimination des déchets cyanurés•	14
	C. Compilation des prescriptions actuellement applicables aux • déchets contenant des cyanures inorganiques•••	16
IV.	Stratégies et solutions pour réduire au minimum et gérer les déchets cyanurés••••••	19
	A. Remarques générales sur la réduction de l'utilisation • des cyanures••••••••	19
	B. Orientations visant des activités et intervenants déterminés•	21
	• - transport••••••••	21
	• - détermination des quantités de déchets cyanurés produits•	22
	• - producteurs primaires de cyanures••••	23
	• - entreprises de traitement thermique des métaux••	24
	• - finissage des métaux••••••	28
	• - industries extractives••••••	32
	• - les cyanures dans les sols contaminés•••	36
	• - grandes lignes d'action des pouvoirs publics au sens large•	38
APPENDICE	- Informations de base sur les cyanures•••	41
	A. Sources des déchets cyanurés••••••	41
	B. Modes d'élimination des cyanures••••	42
	C. Méthodes d'analyse appliquées à la détermination des cyanures•	45
ANNEXES•	••••••••	49

I. OBJET DU PRESENT DOCUMENT D'ORIENTATION

Le présent document d'orientation vise à fournir un éventail d'idées et de méthodes pour traiter les déchets cyanurés. Il ne saurait être considéré comme un "livre de recettes" indiquant toutes les étapes d'une procédure de gestion des déchets cyanurés. Les cyanures sont utilisés dans la production d'une très grande variété de biens demandés par la société, comme l'illustrent les figures 1 et 2. Ils servent depuis longtemps dans le traitement des métaux, la galvanoplastie et le traitement thermique et ont également un rôle primordial dans l'extraction des métaux précieux. Toutefois, la quasi-totalité des cyanures présentent une toxicité élevée pour les espèces vivantes et doivent être traités avec de grandes précautions tout au long de leur cycle de vie, de la conception d'un procédé où des cyanures entrent en jeu dans l'élimination des déchets cyanurés. Des volumes entiers ont été consacrés aux utilisations et à la gestion des cyanures. Les pays Membres de l'OCDE ont tous institué des contrôles de l'utilisation des cyanures. Les déchets cyanurés font aussi l'objet d'un contrôle strict en tant que déchets dangereux dans la zone OCDE. Le Chapitre III comporte un résumé des prescriptions applicables aux cyanures actuellement en vigueur dans divers pays Membres.

Ce document donne une compilation succincte des méthodes applicables à la gestion des cyanures, en particulier inorganiques ; ces méthodes intéressent au premier chef les producteurs de déchets cyanurés, les industriels qui éliminent ces déchets, les grands producteurs de cyanures inorganiques, les transporteurs de cyanures (produits et déchets) et les pouvoirs publics chargés de veiller au contrôle en bonne et due forme des produits et déchets cyanurés. Cette compilation vise à établir en un seul et unique document les principes d'un contrôle en bonne et due forme des flux de déchets cyanurés. Les informations fournies par un certain nombre de pays de l'OCDE ont servi à jeter les bases de ce document ; bon nombre d'entre elles sont jointes en annexe à titre de références.

En dépit de l'existence d'informations et de réglementations sur la gestion des cyanures et des déchets cyanurés, certains pays Membres ont constaté qu'une proportion non négligeable d'entreprises utilisatrices de cyanures ne font état ni de surveillance de ces substances ni de leur traitement. Nombre d'entre elles semblent ne pas tenir de registres en bonne et due forme des quantités de déchets ni de leurs méthodes d'élimination. Le respect des règles concernant la notification, la tenue de registres et les prescriptions de contrôle en matière de déchets cyanurés semble inégal d'un pays Membre à un autre, voire à l'intérieur d'un même pays. C'est pour ces raisons, entre autres, que les représentants des pays Membres ont jugé nécessaire de tenir compte dans ce document des points fondamentaux ci-dessous, afin de donner des orientations pour la réduction au minimum et la gestion des déchets cyanurés :

- 1) Les sources et quantités de cyanures doivent être décrites de façon à donner une indication des quantités de l'ensemble des cyanures inorganiques consommés annuellement dans les pays Membres ;
- 2) Description des pratiques actuelles de gestion des cyanures sur tout
 - leur cycle de vie ;

FIGURE 1

FIGURE 2

- 3) Description des matériaux cyanurés dont le contrôle importe réellement ;
- 4) Indication des méthodes d'analyse appropriées pour la détermination des cyanures, ainsi que des moyens adéquats de rendre compte des résultats.
- 5) Solutions de remplacement à l'utilisation des cyanures : évaluation, faisabilité et utilité de substituts possibles ;
- 6) Transfert d'information et de technologie entraînant la réduction des quantités de cyanures ou leur élimination de façon plus saine pour l'environnement ;
- 7) Questions réglementaires concernant tous les aspects de la production, de l'utilisation et de l'élimination des cyanures en vue de proposer des éléments qui se prêtent à une action des pouvoirs publics.

Les efforts en la matière ont pour résultat de jeter les bases des méthodes et solutions de réduction au minimum et de gestion des déchets cyanurés qui font l'objet du présent document d'orientation. Les méthodes et solutions doivent être suffisamment souples pour que les parties intéressées telles que pouvoirs publics (niveau local, état fédéré ou niveau national), entreprises de production, de transport, de recyclage, d'élimination etc. puissent s'y référer comme à une base à laquelle incorporer toute exigence spécifique la plus appropriée aux conditions existantes ou prévues en matière de flux de déchets cyanurés. Sur cette base, il serait idéal que les parties intéressées oeuvrent en commun à la mise au point d'une méthode de gestion des déchets cyanurés qui soit la plus bénéfique ou la moins nuisible à l'environnement dans son ensemble, à un coût acceptable, tant à long terme qu'à court terme.

En d'autres termes, ce document d'orientation a pour objet de fournir une base solide à la totalité des parties intéressées, afin de définir des objectifs et moyens appropriés pour ce qui est de réduire la production de déchets cyanurés et de les gérer d'une manière saine pour l'environnement. Ce document en tant que tel peut servir de point de départ à l'examen des méthodes de gestion existantes, à la mise au point de méthodes nouvelles ou différentes ou à leur extension. Il n'est pas destiné cependant - pas plus qu'il ne s'y prête - à être transposé directement en code de conduite ou en cadre juridiquement contraignant pour la gestion des déchets cyanurés.

II. RECAPITULATIF DES MOYENS ACTUELLEMENT DISPONIBLES POUR LA GESTION DES CYANURES ET DE LEURS DECHETS

La production de cyanures inorganiques est sous le contrôle de quelques grandes entreprises. Elles veillent à ce que l'offre reste assez proche de la demande. Il y a probablement très peu de cyanures stockés à très long terme. Le marché semble donc se comporter plus ou moins comme on le suppose en théorie. La surveillance et le contrôle attentifs de projets comme la gazéification du charbon et l'exploitation de hauts fourneaux, qui risquent de produire de grandes quantités de sous-produits cyanurés, relèvent de toute évidence de la responsabilité des pouvoirs publics.

D'une façon générale, il existe des procédures largement décrites dans des publications et éprouvées, pour le contrôle des mouvements de produits cyanurés et de déchets cyanurés. L'application de ces procédures doit suffire à maintenir les risques de transport de matières cyanurées à un niveau suffisamment faible. De plus, ces procédures sont constamment révisées par des groupes d'experts internationaux, dont le Comité d'experts en matière de transport des marchandises dangereuses des Nations Unies. Enfin, s'il se produit un accident, un régime de responsabilité est mis en place afin d'aider à la réparation de tout dommage.

Dans certaines entreprises industrielles dont les procédés emploient traditionnellement des cyanures, comme le traitement thermique et le finissage des métaux, il existe de nouveaux procédés qui réduisent à la fois les quantités de cyanures nécessaires et les déchets produits. Des actions qui favorisent ces procédés peuvent être prises, tels que des accords librement consentis entre l'industrie et les pouvoirs publics, l'aide aux PME et aux efforts de recherche par exemple.

Un moyen possible de déterminer s'il s'opère une réduction des quantités de déchets cyanurés, consisterait à obtenir un bilan des cyanures fournis et des déchets cyanurés produits par unité de production commercialisée. Sans cette mesure, il n'existe pas de moyen réaliste de déterminer si, en fait, les déchets diminuent, restent à niveau constant ou augmentent.

Les opérations d'extraction tendent à réutiliser les cyanures jusqu'à ce que leur concentration soit tombée à un point tel qu'ils sont inaptes à la complexation des métaux précieux à partir de leurs minerais. Les résidus qui comportent des cyanures doivent être gérés correctement, mais il semble qu'il n'y ait pas de méthode toute tracée pour réduire ou remplacer la consommation de cyanures dans l'extraction des métaux précieux. L'augmentation d'environ 30 pour cent de la consommation mondiale de cyanures prévue pour les années 90 est imputable à ce secteur d'activités. Des recherches et études pilotes sont cependant en cours, avec pour objectif, par la récupération des cyanures qui autrement auraient été éliminés, de réduire de moitié environ la quantité totale de cyanures nécessaires pour obtenir une quantité donnée de métal précieux à partir du minerai.

La contamination des sols et le risque de transport par lixiviation des déchets cyanurés dans les réserves d'eau peuvent résulter d'une évacuation inadéquate des déchets cyanurés dans le sol ou en surface ; les fuites

industrielles et les déversements résultant d'accidents survenus au cours du transport peuvent aussi provoquer ces problèmes. De nombreux pays Membres interdisent l'évacuation des cyanures dans le sol ou en surface ou exigent un traitement préalable poussé. De plus en plus, les fournisseurs de produits de base cyanurés reprennent les déchets de leurs clients, souvent des PME, afin d'en garantir la bonne évacuation. De toute évidence, les installations d'évacuation adéquates et efficaces pour les déchets cyanurés solides, boueux et liquides à forte concentration doivent être disponibles et attentivement surveillés. L'évacuation des déchets cyanurés dans la mer a été pratiquée dans le passé mais qu'elle a fortement diminué.

Les règlements de sécurité industrielle comme le Règlement sur le Contrôle des substances dangereuses pour la santé au Royaume-Uni et la Loi sur l'hygiène et la Sécurité industrielles aux Etats-Unis, exigent que soient évalués tous les risques potentiels pour la santé sur le lieu de travail et que les ouvriers ne soient exposés à aucun risque significatif pour la santé. Ces réglementations incitent fortement à réduire l'utilisation des cyanures, la manipulation des cyanures et la production des déchets cyanurés.

Plusieurs méthodes de traitement physico-chimique sont utilisées pour éliminer les cyanures ; voir tableau 1. Dans nombre d'entre elles, les cyanures ne sont pas récupérés. Toutefois, des techniques modernes comme l'électrodialyse, l'osmose inverse, l'échange d'ions et d'autres procédés permettraient une récupération, mais les coûts en capital de ces techniques sont relativement élevés. Des efforts soutenus d'amélioration et de rentabilisation des méthodes d'évacuation apparaissent souhaitables.

Tableau 1

TRAITEMENT DIRECT - COUTS DE TRAITEMENT DES FLUX DE DECHETS CYANURES

- Technique.....Indice de coût (unité de prix/
-unité de cyanure)
-(Dollars par kg CN-)

Chloration alcaline (hypochlorite) en cyanate•8,50

Chloration alcaline en CO2/N2•••17,0

Chlorure/acide en ammoniac•••9,25

Adsorption sur charbon actif•••8,5-12,8

Complexation du fer••••7,65

Combustion •••••2,60

Oxydation au peroxyde d'hydrogène••5,20

Procédé Kastone (Formaldéhyde)•••5,70

Electrolyse •••••2,00

Ozonisation •••••20,0

Permanganate •••••26,7

Hydrolyse aqueuse (utile seulement à des températures et pressions élevées) 4,3

Valeurs moyennes de mise en décharge (1990)

Royaume-Uni 16\$/tonne
 Allemagne 178\$/tonne
 France 50\$/tonne

COUTS EN CAPITAL - COUTS UNITAIRES/UNITE DE VOLUME
 POUR UNE INSTALLATION A 50M3/JOUR

- Méthode•Indice de coût
-(unité de coût/volume unitaire)

Chloration •••••3,0

Electrolyse •••••12,5

Méthode biologique••••2,6

Adsorption au charbon actif•••40,0

Ozonisation •••••8,3

Procédé Kastone•••••1,0

Hydrolyse aqueuse••••7,2

III. OBSERVATIONS GENERALES SUR LE CONTROLE DES DECHETS CYANURES

A. Récapitulatif de la situation actuelle

Tous les pays Membres traitent les déchets cyanurés comme des déchets dangereux. Dans de nombreux cas, aucune limite inférieure de concentration n'est indiquée. Certains pays fixent néanmoins une limite : les Pays-Bas la fixent à 50 mg/kg pour les cyanures inorganiques ; le Japon définit, pour la méthode d'extraction, une limite de 1 mg/l de cyanures libres dans l'extrait ; les Etats-Unis ont fixé, pour le total des cyanures, des normes de rejet d'effluents à ne pas dépasser de 1,2 mg/litre en valeur journalière et de 0,65 mg/l en moyenne mensuelle. Dans ces pays, tout lot de déchets cyanurés dépassant ces concentrations doit être traité comme déchet dangereux.

Au Royaume-Uni, la réglementation stipule que l'ingestion d'une quantité de 5 cm³ de matière par 20 kg de poids de corps humain ne doit pas être létale ou causer de graves atteintes. Dans ces conditions, le document N 23 du Royaume-Uni sur la gestion des déchets préconise de limiter les concentrations de cyanures libres dans des solutions aqueuses de déchets à 4,6 g/kg et, dans les déchets solides d'une densité de 1,5 g/cm³, la concentration limite est calculée à 3,1 g/kg. Au Royaume-Uni donc, un lot de déchets cyanurés où les concentrations dépassent ces valeurs est soumis à tous les contrôles appliqués aux déchets "spéciaux" ou dangereux.

Le contrôle est appliqué dans les pays Membres aux cyanures libres, aux cyanures complexes et aux substances en équilibre avec les cyanures libres comme le cyanure de cadmium par exemple. La constante d'équilibre de dissociation pour les espèces cyanurées telles que le cyanure de nickel dans l'eau peut être un moyen de corrélérer la toxicité de ces espèces avec le niveau de contrôle nécessaire. Pour les cyanures libres, on peut mesurer la constante de dissociation par un essai simple à réaliser qui donne une valeur "non ambiguë" (avec une faible incertitude) permettant de fixer un niveau de contrôle objectivement mesurable et reproductible. La réaction est néanmoins très lente dans le cas de certaines espèces.

Les essais qui peuvent être corrélés avec des propriétés en rapport direct avec la toxicité permettent un contrôle plus sélectif des espèces que les simples normes de concentration. La nature spécifique de cyanure présent dans un matériau ou dans des déchets influera sur la toxicité potentielle de ce matériau ou déchet. Ainsi, les ferrocyanures ou les ferricyanures inorganiques formés lors de l'extraction des cyanures dans les opérations de gazéification du charbon présentent une toxicité extrêmement faible. Il faut donc bien garder présent à l'esprit la répartition entre les espèces au moment de choisir les niveaux de contrôle (voir la Section C de l'Appendice pour les méthodes relatives à la répartition entre les espèces). Indépendamment de la base retenue pour déterminer la concentration de cyanure entraînant un contrôle, l'échantillonnage de matrices de déchets hétérogènes et la méthode d'analyse qui est ensuite appliquée à ces échantillons peuvent contribuer de façon cruciale à assurer que ces contrôles sont bien appliqués conformément aux seuils préalablement établis.

Certaines industries comme celles du traitement de surface des métaux, du traitement thermique et de l'extraction de métaux précieux utilisent les cyanures inorganiques comme intermédiaires essentiels. Les représentants de ces industries sont convaincus que, dans la pratique actuelle, la consommation des cyanures est probablement réduite à un niveau très proche du minimum réalisable : les produits qui sont effectivement tributaires des cyanures sont préparés avec une quantité minimale de cyanures et, si on éliminait les cyanures, ou bien il ne serait plus possible de fabriquer aisément les produits en question ou bien ils présenteraient des propriétés moins souhaitables. Le remplacement des cyanures par d'autres matériaux n'est pas encore possible à ce jour, de nombreux organismes sont convaincus que des percées dans ce sens sont peu probables dans un avenir proche. Par ailleurs, des techniques récemment mises au point dans les procédés de production de l'industrie du traitement de surface des métaux et du traitement thermique peuvent réduire et ont effectivement réduit de manière significative les quantités de déchets cyanurés produits par ces industries.

Les producteurs de cyanures prévoient d'augmenter la production d'environ 30 pour cent dans le monde en 1990. La majeure partie de ce surcroît de production répondra à une augmentation de la demande de cyanures dans l'extraction de métaux précieux. Cette extraction se fait principalement dans les pays non membres de l'OCDE, surtout en Afrique australe et en Amérique latine. Parmi les pays Membres, l'Australie, le Canada et les Etats-Unis sont les principaux pays extracteurs de métaux précieux.

Une demande accrue de la part des extracteurs de métaux précieux a entraîné une augmentation de prix des cyanures. Cette pression à la hausse sur les prix a contraint d'autres utilisateurs comme les entreprises de galvanoplastie et du traitement thermique à réduire dans toute la mesure du possible l'usage des cyanures. On recourt de plus en plus souvent aux techniques de revêtement non électrolytiques. Toutefois, selon les experts industriels, ce procédé a quasiment atteint le développement maximal que l'on puisse raisonnablement en attendre. Il est donc probable que le taux d'utilisation des cyanures reste approximativement à son niveau actuel dans la zone OCDE. Une augmentation de plusieurs pour cent par an de la consommation de cyanures est prévue dans les prochaines années en dehors de cette zone. La production mondiale actuelle de cyanures inorganiques exprimée en équivalents de cyanure de sodium s'élève probablement à un chiffre compris entre 300 000 et 500 000 tonnes par an.

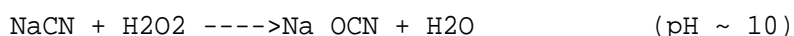
B. Méthodes de traitement et d'élimination des déchets cyanurés

Des estimations grossières montrent que 25 à 35 pour cent du cyanure de sodium utilisé en galvanoplastie et en traitement thermique se retrouvent, pour finir, dans différents flux de déchets. Dans l'extraction de métaux précieux, où les cyanures représentent une fraction non négligeable du coût de traitement, ils sont récupérés dans la mesure du possible. Actuellement toutefois, tout au plus cinq pour cent sont récupérés à partir du surnageant recyclé. Souvent, les déchets résiduels sont simplement déposés dans des bassins; la concentration moyenne est de l'ordre de 80 mg/kg. La concentration du mélange cyanuré dans le procédé de lavage à contre-courant pour obtenir des métaux précieux étant d'environ 300 mg/kg, environ 25 à 30 pour cent des cyanures utilisés sont finalement envoyés dans les bassins à déchets, selon les pratiques courantes. Les résultats de recherches effectuées en Nouvelle-Zélande

et au Canada indiquent que la combinaison de procédés comme l'échange d'ions et l'acidification permettrait de récupérer environ 95 pour cent des cyanures résiduels dans les déchets sous forme de boues ou environ la moitié des cyanures d'origine (0,25 à 1 kg de cyanure de sodium ou de calcium par tonne de minerai traité). On essaie actuellement de confirmer ces résultats à l'échelle pilote et, si la faisabilité tant technique qu'économique de ces techniques se confirme, elles pourraient contribuer de façon importante à la réduction des déchets cyanurés issus des opérations d'extraction de métaux précieux.

Dans la zone OCDE, la plupart des déchets cyanurés semblent se présenter dans les eaux résiduaires diluées. De nombreux pays ont fixé des limites de l'ordre de 0,5 à 2 mg/kg pour l'évacuation en égout. Dans quelques zones, l'évacuation d'effluents avec des concentrations pouvant atteindre 10 mg/kg est autorisée. En Allemagne, ces limites vont de 0,1 mg/kg à 1 mg/kg de cyanure sous la forme dissociable d'un acide faible.

Les flux de déchets cyanurés aqueux dilués sont souvent traités par chloration alcaline ; la méthode à deux bacs est maintenant préconisée dans la plupart des pays de l'OCDE. Les coûts de traitement dépendent de nombreux facteurs. Dans la zone OCDE, le peroxyde d'hydrogène est de plus en plus répandu comme agent oxydant pour convertir le cyanure en cyanate dans le traitement des liquides dilués :



Cette réaction se produit quelle que soit la concentration de cyanure et indépendamment de la température. Le problème qui s'est posé dans le passé est l'extrême lenteur de la réaction. Toutefois, la réaction peut être catalysée par un additif breveté qui ne produit pas lui-même de déchets dangereux. La méthode au peroxyde d'hydrogène a pour avantage non négligeable que le sous-produit est de l'eau et non du chlorure de sodium comme c'est le cas dans la chloration. Les eaux usées traitées ne s'enrichissent donc pas de sels mais sont diluées par la réaction elle-même. Cette méthode a pour inconvénients le coût très élevé des réactifs, le fait que les cyanures ne sont pas récupérés et que H₂O₂ doit être traité par un système de contrôle très perfectionné : il est par exemple impératif d'exercer un contrôle très strict des conditions de stockage de H₂O₂ et de l'hypochlorite. Quoi qu'il en soit, les personnes qui proposent cette méthode soutiennent qu'elle est moins coûteuse que la chloration alcaline.

D'une manière générale, les liquides cyanurés plus concentrés sont eux aussi traités par des méthodes physico-chimiques. Fin 1989, le prix moyen du traitement des déchets liquides contenant 5 pour cent de cyanures en poids était, en Europe, d'environ 425\$ par tonne.

Le tableau 1, établi à partir des données fournies par le Royaume-Uni, fournit un classement relatif des coûts de traitement des déchets cyanurés selon diverses méthodes par comparaison avec les coûts de mise en décharge. En outre, des estimations des coûts relatifs en capital correspondant à l'installation des procédés de traitement des déchets sont également données. L'Appendice comporte d'autres informations sur les déchets cyanurés et leur traitement.

C. Compilation des prescriptions actuellement applicables aux déchets contenant des cyanures inorganiques

Autriche : Les lignes directrices actuelles limitent la mise en décharge ordinaire des déchets cyanurés à 0,02 mg/kg. Pour la mise en décharge contrôlée, la concentration est de 0,1 mg/kg. Enfin, pour le dépôt dans une décharge dûment autorisée réservée à un type de déchets, la concentration est de 10 mg/kg. L'Autriche entend donner force de loi à ces lignes directrices.

Japon : Une série d'installations industrielles sont recensées comme sources potentielles de déchets cyanurés (voir Annexe 6). Un essai de lixiviation est effectué sur des échantillons de déchets cyanurés, ces échantillons étant mélangés à des déchets et agités pendant six heures en milieu acide. Si le HCN absorbé dans l'extrait est concentré à raison de 1 mg/l ou plus, les déchets sont classés comme "dangereux". On présume que toutes les eaux usées rejetées doivent répondre à cette condition.

Allemagne : Pour ce qui est des rejets d'eaux usées, il existe des niveaux de concentration contraignants pour les cyanures dissociables à l'acide faible dans les secteurs d'activité industrielle suivants, selon le §7a de la Loi sur la gestion de l'eau :

- traitement des métaux 0,2 mg/l ;
- trempe 1 mg/l ;
- traitement des minerais 0,1 mg/l ;
- production de pigments inorganiques (bleu-fer) 1 mg/l ;
- production de métaux non ferreux 0,1 mg/l ;
- cokeries : 0,5 g/t de houille.

La Loi fédérale sur la gestion des déchets et les réglementations et décrets passés à ce titre ne prévoient pas de niveaux de concentration à des fins de contrôle. Il existe cependant des limites de concentration pour les déchets cyanurés à mettre en décharge.

La limite de concentration dans le lixiviat (procédure d'essai de lixiviation selon la norme DIN 38405-D 1, TA Abfall, Section I 4.4.3 et Annexes B+D), servant de critère d'admission dans les décharges, est de 1 mg/l.

Pour les déchets qui ne répondent pas à cette norme, un traitement préalable plus poussé reste nécessaire. S'ils sont alors conformes aux critères requis pour l'évacuation dans le sol, on peut les éliminer selon cette méthode (pour les critères, voir TA Abfall, Section I 4.4.3.2).

La classification des déchets cyanurés comme déchets soumis à contrôle selon la législation allemande ne dépend pas tant de niveaux de concentration déterminés que des procédés de production considérés.

Les niveaux de concentration entrent en ligne de compte lorsqu'il s'agit de déterminer la qualité d'un déchet eu égard aux solutions appropriées de récupération, d'élimination ou de traitement.

Italie : La teneur en cyanures des rejets d'eaux usées ne doit pas dépasser 1,0 mg/l.

Pays-Bas : Tout déchet dont la concentration en cyanures inorganiques dépasse 50 mg/kg relève de la Loi sur les déchets chimiques. Dans les cas où les cyanures inorganiques risquent d'avoir contaminé les eaux souterraines, une concentration de 30 •g/l dans la nappe phréatique détermine une enquête et une concentration de 100 •g/l peut entraîner des mesures correctives. Lorsque c'est le sol qui risque d'avoir été contaminé, une concentration de 10 mg de cyanures inorganiques par kilogramme de sol sec donne lieu à une enquête et une concentration de 100 mg/kg de sol sec peut déterminer des mesures correctives.

Canada : Dans la Province de Québec, s'il existe un risque de contamination des eaux souterraines par les cyanures inorganiques, une concentration de 200 •g/l détermine une enquête et une concentration de 400 •g/l peut donner lieu à des mesures correctives. Lorsque c'est le sol qui risque d'avoir été contaminé, une concentration de 10 mg/kg de sol sec donne lieu à une enquête et une concentration de 100 mg/kg peut déterminer des mesures correctives.

Royaume-Uni : Si l'ingestion de 5 cm³ de déchets contenant des cyanures inorganiques par 20 kg de poids de corps humain est suivie de lésions graves ou de décès, les déchets doivent être traités comme des déchets dangereux et, partant, soumis à tous les contrôles de la section 17 de la Loi sur la lutte contre la pollution. Le document N 23 du Royaume-Uni sur la gestion des déchets préconise de limiter les concentrations de cyanures libres dans les solutions aqueuses de déchets à 4,6 g/kg (0,46 pour cent) et, dans les déchets solides d'une densité de 1,5 g/cm³, à 3,1 g/kg (0,31 pour cent). La concentration de cyanures dans les eaux usées diluées doit rester comprise entre 1 et 10 mg/l pour le rejet en égout.

Etats-Unis : On recourt aux Etats-Unis à deux mécanismes pour identifier les déchets dangereux :

- des listes, qui répertorient les déchets comme dangereux en fonction de la source qui les produit (qu'il s'agisse d'une source dite "générale", telle que les "opérations de dégraissage", ou d'une source "particulièr", comme la "production de créosote" ; et,
- des "descriptifs", qui répertorient les déchets comme dangereux en fonction d'une concentration donnée d'un constituant préoccupant particulier (on considère par exemple que les déchets présentent une toxicité si la concentration d'arsenic dans un extrait prélevé sur un échantillon représentatif de ces déchets dépasse 5 mg/l).

En conséquence, il convient d'évaluer les déchets cyanurés flux par flux afin de déterminer s'il s'agit de déchets dangereux réglementés.

Le trait caractérisant les déchets dangereux que les déchets cyanurés présentent le plus couramment est la réactivité ; à titre d'indication, l'Agence pour la Protection de l'Environnement recommande de considérer comme dangereux les déchets dégageant plus de 250 mg HCN/kg de déchets (en recourant à une procédure d'essai provisoire qui consiste à acidifier les déchets pour produire du HCN).

Les déchets dangereux réglementés (y compris les déchets cyanurés) font l'objet d'un contrôle strict utilisant :

- des normes de stockage sur site pour la phase préalable au transport ;
- des normes applicables au document de suivi et au transport ;
- des normes techniques précisées par type d'unité de gestion de déchets, applicables à la destination hors site ;
- des niveaux de traitement auxquels il faut se conformer (ou des méthodes à employer impérativement) avant de pouvoir éliminer les déchets dans une décharge ;
- des conditions d'autorisation qui prévoient la possibilité de commentaires de la part du public ;
- des mesures de nettoyage pour la totalité de l'installation, y compris des dispositions relatives aux rejets qui ont diffusé hors du site ;
- l'obligation de faire la preuve de la capacité financière de payer les dommages futurs qui pourraient résulter de l'exploitation des installations ;
- des clauses de responsabilité pour les dommages causés à des tiers par une mauvaise gestion des déchets, qu'il s'agisse ou non d'événements imprévus ;
- des normes techniques de fermeture de l'installation, notamment une surveillance des décharges pendant trente ans après fermeture.

IV. STRATEGIES ET SOLUTIONS POUR REDUIRE AU MINIMUM ET GERER LES DECHETS CYANURES

A. Remarques générales sur la réduction de l'utilisation des cyanures

Si on adopte une stratégie intégrée sur l'ensemble du cycle de vie pour maîtriser les cyanures, la première mesure consiste logiquement à chercher à savoir si les biens et services actuellement tributaires, en totalité ou en partie, des cyanures, pourraient être produits ou fournis avec des quantités de cyanures nettement inférieures, voire nulles. Toute l'information actuelle laisse fortement entendre que la réponse à cette question est tout simplement négative. De plus, il est prévu pour l'avenir à moyen terme que la situation reste la même.

Pour réduire de manière significative la demande de cyanures, une des solutions possibles consiste à réglementer l'utilisation des cyanures de la même façon que celle du mercure ou du cadmium dont on cherche également à réduire la consommation. Si cette méthode venait à être retenue, un certain nombre de petites et moyennes entreprises en pâtiraient probablement et certains produits pour lesquels la demande est forte risqueraient de disparaître du marché en l'absence actuelle de produits adéquats pour remplacer les composés cyanurés.

Une méthode moins draconienne consisterait à mettre sur pied des accords non contraignants avec les producteurs et utilisateurs de cyanures pour en limiter la demande. Le problème lié à cette méthode est que l'on a de bonnes raisons de penser que le marché lui-même contribue fortement à réduire la demande de cyanures dans certains secteurs économiques clés comme la galvanoplastie et le traitement thermique. Les utilisateurs de cyanures ont ressenti la pression liée à l'augmentation de prix du produit qui a résulté de l'accroissement de la demande de la part des raffineurs de métaux précieux, et s'est ajoutée aux augmentations de prix correspondant à l'évacuation légale des déchets cyanurés. Les efforts visant à réduire la demande de manière significative, par des moyens contraignants ou non, ne sont donc susceptibles de porter leurs fruits que si les produits tributaires des cyanures pour leur fabrication voient leurs quantités se réduire ou sont éliminés du marché.

Même si les pays Membres devaient en arriver à prendre la mesure difficile de demander des réductions de la production et de l'utilisation des cyanures, la consommation mondiale ne diminuerait pas pour autant à court ou à moyen terme selon toute probabilité. Un certain nombre de pays non membres sont autosuffisants en matière de production de cyanures, notamment le Brésil et l'Afrique du Sud ; l'approvisionnement des raffineurs de métaux précieux continuerait donc presque certainement à être couvert par ces sources. Ce serait, tous comptes faits, priver les entreprises des pays Membres de leurs ventes sans pour autant diminuer la demande et la consommation des cyanures dans le monde.

On peut en conclure que la seule façon de réduire les augmentations de la demande de cyanures dans le monde consiste à réduire les opérations d'extraction de métaux précieux principalement dans les pays développés. En fait, cette méthode est probablement impossible à mettre en oeuvre et peu souhaitable d'une manière générale, dans la mesure où elle supprimerait une

source de revenus pour des pays ayant besoin de fonds. En outre, les métaux précieux sont, de tous les biens, les moins soumis aux tentatives de contrôle gouvernemental. Les gouvernements des pays Membres ne peuvent probablement pas forcer une réduction de la demande globale de cyanures. Ils pourraient cependant prendre des mesures pour s'assurer que les déchets cyanurés produits par les grands producteurs de cyanures dans leur zone de compétence soient réduits au minimum, en imposant des inspections, des audits ou des taxes sur l'élimination des cyanures.

Dans ce contexte, les quantités considérables de HCN qui se forment en tant que sous-produit de la synthèse de cyanures organiques comme l'acrylonitrile sont préoccupantes. Ce HCN peut être utilisé pour la préparation d'autres composés comme le NaCN et le KCN. Ces sous-produits peuvent aussi servir de combustible pour d'autres applications de l'installation. Si on ne l'utilise pas, le HCN risque de contribuer à la pollution atmosphérique et les déchets cyanurés d'être entraînés sous la forme boueuse ou solide où ils sont retenus dans les dispositifs de lutte contre la pollution atmosphérique. Une question de principe se pose : les installations productrices de ces sous-produits seront-elles autorisées à fonctionner sous réserve que le HCN soit converti en d'autres composés cyanurés commercialisables ? Une intervention peut paraître utile à certains gouvernements pour éviter dans toute la mesure du possible que le HCN résiduel ne se transforme en polluant atmosphérique et ne contribue à la production de déchets dangereux, des taxes d'élimination élevées pourraient ainsi être imposées pour la gestion de chaque unité de sous-produit cyanuré sans autre utilisation.

De plus, les pouvoirs publics peuvent encourager et soutenir les efforts de recherche visant à trouver des substituts des cyanures dans divers procédés industriels. Cette voie a, de fait, été suivie dans un certain nombre d'exemples. A ce jour, les résultats ont conduit à adopter d'autres procédés, ce qui s'est traduit par une nette diminution de la demande de cyanures dans certaines applications. Aucun substitut pleinement satisfaisant n'a été identifié jusqu'à présent. Par ailleurs, une expérience et des connaissances considérables ont été acquises dans le traitement des déchets cyanurés ; toute préparation de remplacement nécessiterait peut-être de nouvelles méthodes qui pourraient être aussi dangereuses, voire davantage, pour l'être humain ou l'environnement que ne l'est le traitement des déchets cyanurés.

Dans la mesure où de nombreux utilisateurs de cyanures sont de petites et moyennes entreprises, il serait peut-être utile d'informer ces utilisateurs, voire de procéder à des transferts de technologie pour leur permettre d'employer des procédés exigeant une moindre quantité de cyanures. En fait, les pouvoirs publics et l'industrie s'attachent à trouver de moyens équitables pour encourager les petites et moyennes entreprises (PME) à adopter de nouvelles méthodes ou technologies. Dans de nombreux pays il existe des associations professionnelles qui font office de centre de transfert d'information. En Allemagne, les PME peuvent obtenir jusqu'à deux jours de consultation gratuite; cette consultation vise au déploiement des techniques de réduction de la pollution, par exemple des cyanures. Des prêts à faible taux d'intérêt existent également dans certaines régions pour le déploiement de nouveaux procédés. Des subventions gouvernementales sont occasionnellement octroyées à cette fin. On pourrait aussi envisager une aide au transfert de technologie et au déploiement des technologies pour réduire la consommation de cyanures.

En plus des utilisations actuelles assez bien contrôlées des cyanures, il existe d'autres sources potentiellement importantes de ces matériaux susceptibles de contribuer à la contamination de l'environnement ; si la gazéification du charbon, par exemple, devenait une source d'énergie de substitution importante, la production potentielle de cyanures par ce procédé pourrait largement dépasser le déversement total actuel de cyanures dans l'environnement. L'exploitation des hauts fourneaux peut aussi contribuer pour une part importante à la formation de HCN. Les pouvoirs publics ont certainement les moyens d'être informés de ces sources de rejet de cyanures dans l'environnement ainsi que d'autres qui sont virtuellement importantes mais non prévues et non contrôlées. Les actions destinées à réduire au minimum ces possibilités sont bien du ressort des pouvoirs publics.

B. Orientations visant des activités et intervenants déterminés

(1) Transport

Les cyanures, organiques comme inorganiques, qu'il s'agisse de biens du commerce ou de déchets, sont des "produits dangereux" dans tous les modes de transport. Les cyanures inorganiques sont classés comme substances toxiques (voir chapitre 6 du "Livre orange" des Nations Unies, Sixième édition révisée*). Certains cyanures organiques sont classés produits inflammables présentant, en outre, un risque de toxicité. L'emballage destiné au transport de divers éléments cyanurés fait généralement partie du Groupe I spécifiant que l'élément présente un "grand danger" ; les emballages du Groupe I sont en conséquence les plus robustes et sont soigneusement contrôlés. On notera qu'aux fins de transport, les ferricyanures et les ferrocyanures sont considérés comme non dangereux. Le transport des liquides cyanurés présente toujours un risque supérieur à celui des produits cyanurés solides, du point de vue de la difficulté de nettoyage en cas de déversement, de la mobilité, etc.

Il existe au moins un grand producteur ou transporteur de cyanure de sodium qui fournit le produit dans un sac de polypropylène contenu dans une doublure de polyéthylène scellée à chaud et placé dans une boîte de contre-plaqué fixée sur une palette intégrale normalisée. Ce conditionnement est conforme aux dispositions définies pour les Grands récipients pour vrac répertoriés au Chapitre 16 du "Livre orange" des Nations Unies et son utilisation est homologuée par plusieurs pays Membres tels que l'Australie, le Canada, les Etats-Unis et le Royaume-Uni. Le poids de cyanure de sodium par conteneur est d'environ 850 kg.

Le transport des cyanures en haute mer nécessite un permis délivré par les autorités compétentes conformément aux règles de l'Organisation Maritime Internationale. Certains pays Membres comme le Japon contrôlent soigneusement les exportations et importations de cyanures puisqu'un certain nombre de préparations cyanurées peuvent être répertoriées comme des précurseurs pour la fabrication d'armes chimiques. Afin de traiter ces questions commerciales, certains groupes de l'industrie chimique s'attèlent au développement de codes de bonne pratique applicables au commerce des cyanures.

* Le Livre Orange est la dénomination populaire des Recommandations relatives au Transport des marchandises dangereuses, Document ST/SG/AC.10/1 des Nations Unies, New York.

Les produits cyanurés y compris les déchets qui font l'objet de transports internationaux sont donc pleinement couverts par une gamme de dispositions portant sur l'étiquetage, le conditionnement et le marquage. La responsabilité pour tout dommage survenant pendant le transport international de produits cyanurés ou de déchets cyanurés est définie aux termes des accords internationaux relatifs au transport par route et par rail (Convention sur la responsabilité civile pour les dommages causés au cours du transport de marchandises dangereuses par route, rail et bateaux de navigation intérieure) et en haute mer (Convention sur la responsabilité et l'indemnisation dans le contexte du transport par mer de substances nocives ou dangereuses (HNS) en préparation). Presque tous les pays Membres imposent aussi des mesures de contrôle minutieuses pour le transport des cyanures et des déchets cyanurés. Des orientations pour faire face à des déversements et autres accidents au cours du transport sont également fournies dans la plupart des pays Membres.

Orientation

- a) Tous les cyanures et déchets cyanurés faisant l'objet d'un transport doivent être conditionnés, étiquetés et accompagnés des documents nécessaires conformément aux Recommandations du Livre Orange des Nations Unies et à toute autre réglementation nationale en vigueur concernant les règles d'identification et de classification applicables aux déchets dangereux, les documents de suivi des déchets dangereux, etc.
- b) Dans le cas de transport de déchets cyanurés, la partie responsable de tout dommage survenant en cours de transport doit être clairement identifiée par des moyens légaux ou réglementaires de sorte que les contrats concernant l'assurance et les conditions de chargement, transport et déchargement puissent être établis sans ambiguïté sur ce point entre expéditeur, transporteur et destinataire.

(2) Détermination des quantités de déchets cyanurés produits

Sauf à convenir d'une méthode permettant de déterminer la quantité de déchets cyanurés produite par unité de temps, il est impossible d'opérer des comparaisons temporelles et spatiales des progrès enregistrés. Dans l'orientation proposée, on adopte les définitions suivantes :

- . On entend par opérations d'élimination définitive toutes les opérations répertoriées au Tableau 2A de la Décision C(88)90 (Final) du Conseil de l'OCDE et reproduites à l'Annexe 4A de la Convention de Bâle du 22 mars 1989 sur le contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux et de leur élimination ; et
- . On entend par opérations de récupération toutes les opérations répertoriées au Tableau 2B de la Décision C(88)90(Final) du Conseil de l'OCDE et reproduites à l'Annexe 4B de la Convention de Bâle.

Orientation :

- a) On pourrait demander aux producteurs primaires de cyanures de rendre compte des quantités produites pour la vente (poids net par composés) et des quantités de déchets cyanurés issus des processus de

production qui sont soumis à des opérations d'élimination définitive. Ces comptes rendus seraient particulièrement utiles si, pour les établir, on se référait au Code international d'identification des déchets (CIID) décrit dans la Décision C(88)90(Final) du Conseil de l'OCDE.

- b) On pourrait demander aux utilisateurs de cyanures de rendre compte des quantités obtenues (poids net par composés). On pourrait aussi demander de rendre compte des quantités de déchets cyanurés soumis à des opérations d'élimination définitive par unité de production ; il conviendrait, si possible, de se référer au Code international d'identification des déchets. Ainsi, en supposant que x tonnes d'un métal y soient cémentées par unité de temps, quelle serait la quantité de cyanures destinée à une élimination définitive? Ou bien, si "A" tonnes d'or étaient extraites du minerai, quelle serait la quantité de déchets cyanurés envoyés à l'élimination définitive?
 - c) Les pouvoirs publics pourraient exiger qu'il soit régulièrement rendu compte des quantités de déchets cyanurés en termes de quantités utiles de cyanures produits ou de production nécessitant les cyanures comme intermédiaire. On pourrait mettre ces données à la disposition du public tout en respectant les législations nationales sur la confidentialité des informations industrielles.
- (3) Producteurs primaires de cyanures

Les producteurs de matériaux cyanurés fournissent depuis longtemps à leur clientèle des informations et des fiches donnant le détail minutieux des caractéristiques des matériaux et des procédures de manipulation conformes à la sécurité. Les méthodes d'élimination semblent n'avoir été prises en compte qu'assez récemment. Le formulaire de la norme DIN (Norme industrielle allemande) présente neuf catégories de base ; l'Annexe 1 donne un exemplaire de ce formulaire pour un sel de carburation commercialisé, composé de cyanure alcalin (sous forme de NaCN), de chlorure de sodium et de métasilicate de sodium. On notera que la section 5.5 s'intitule "Evacuation" ; l'information fournie invite principalement le détenteur des déchets à se conformer aux règlements sur les déchets localement en vigueur.

En plus de l'information figurant à l'Annexe 1, le fournisseur donne d'autres instructions de sécurité et d'utilisation des produits. L'Annexe 2 reproduit un exemplaire de ces instructions ; on notera que l'évacuation apparaît en dernière page, indiquant que les solutions cyanurées diluées "peuvent être détoxiquées avec une solution d'hypochlorite de sodium (blanchiment)". Les instructions d'application de cette méthode sont également données par le fournisseur ; voir Annexe 3. La concentration maximale de cyanure que cette réaction peut traiter est de 1 g/l.

Les principaux fournisseurs de cyanures se tiennent de plus en plus informés de la façon dont leur clientèle utilise ces matériaux dans la pratique. Un client non respectueux de l'environnement court le risque de ne plus avoir accès à sa source d'approvisionnement en cyanures. Dans certains cas, les grands fournisseurs souhaitent récupérer les déchets cyanurés de leurs clients pour en centraliser le recyclage et la récupération et procéder à leur

évacuation finale sous le contrôle du producteur. Une des raisons importantes qui incite les producteurs à adopter ce comportement est la responsabilité qu'ils peuvent avoir à assumer si leurs produits sont en cause en cas d'atteinte à l'homme ou à l'environnement.

45. La clause d'information sur la sécurité et l'utilisation des cyanures est une obligation légale dans les pays Membres. Les données qu'il est impératif de fournir au minimum sont également prescrites. Les grands fournisseurs de cyanures sont de plus en plus soucieux d'assumer la responsabilité du sort de leurs produits dans l'environnement après la vente aux utilisateurs. Cette attitude peut être encouragée et uniformisée par le biais d'accords librement consentis entre producteurs et pouvoirs publics. Dans la mesure où la consommation de cyanures est mondiale mais la production limitée à un nombre relativement restreint de grandes entreprises, il semblerait nécessaire que ces accords aient une portée internationale.

- Orientation :

- a) On pourrait demander aux producteurs primaires de cyanures de codifier les actions qu'ils prennent actuellement pour informer la clientèle sur la gestion des cyanures et des déchets cyanurés et de rendre compte périodiquement de leurs résultats aux autorités compétentes.
- b) Les producteurs, les pouvoirs publics et les utilisateurs de cyanures pourraient coopérer pour organiser la collecte et le renvoi de certains déchets cyanurés au producteur afin que celui-ci procède à leur récupération ou à leur élimination définitive appropriée. (Il pourrait s'agir d'accords non contraignants englobant notamment la répartition des coûts, les obligations juridiques, la responsabilité et l'assurance ou tout autre point pertinent).
- c) On pourrait demander aux producteurs ou aux autorités compétentes d'effectuer des audits détaillés pour suivre les produits cyanurés - à l'exclusion des biens commercialisés - sur toute la durée de leur cycle de vie. Alors que l'audit serait obligatoire, certains de ses résultats devraient rester du domaine confidentiel de l'entreprise.
- d) On pourrait exiger que toute proposition visant à augmenter la capacité de production de cyanures s'accompagne d'une Evaluation de l'Impact sur l'Environnement (EIE) où il serait tenu compte des effets potentiels de toutes les opérations, de la conception à la surveillance de l'élimination des déchets.

(4) Entreprises de traitement thermique des métaux

Le traitement de surface des métaux, en particulier des pièces ferreuses, peut s'effectuer par immersion dans des bains de sels cyanurés soigneusement contrôlés. Cette activité est, en substance, un procédé à faible intensité technologique très facile à mettre en oeuvre et fait appel à une main d'oeuvre qu'il est facile de former. Le cyanure est consommé au cours du processus de traitement de surface et le bain de sel est surveillé, de nouvelles quantités d'agents de durcissement sont ajoutées chaque fois que

nécessaire. Dans le passé, lorsque le bain de sel nécessitait l'addition de ces agents, une partie du sel était extrait et remplacé. Les constituants extraits - qui peuvent contenir du baryum et éventuellement du plomb, du zinc et d'autres sels - se solidifient évidemment en déchets cyanurés. C'est encore pratique courante pour un certain nombre de spécialistes du traitement thermique. Les principaux utilisateurs de sels de traitement thermique cyanurés s'avèrent être des PME dont la consommation annuelle est inférieure ou égale à une tonne.

Au cours du procédé de traitement thermique lui-même, environ 70 pour cent de l'équivalent NaCN du bain de sel est consommé. Si on utilise la méthode par extraction pour régénérer le bain, environ 15 pour cent de l'équivalent NaCN se solidifient en résidus solides, alors que les 15 pour cent restants sont évacués sous forme de bains de trempe ou de rinçage. Ces bains présentent généralement des concentrations de cyanures d'environ 500 mg/kg en moyenne. Par ailleurs, la part de cyanures dans les résidus solides se situe généralement entre 2 et 10 pour cent et atteint occasionnellement 20 pour cent, la valeur moyenne est estimée à environ 6,5 pour cent selon le document N 8 du Royaume-Uni sur la gestion des déchets (2ème édition).

En Europe et au Japon, les composés soumis au traitement thermique sont lavés en cascade en consommant aussi peu d'eau que possible. En phase finale, cette eau présente une concentration de sels de traitement de 10 à 30 pour cent. On la soumet alors à une évaporation et les sels sont recyclés.

Il semble ne pas y avoir dans un avenir prévisible de substituts des produits cyanurés dans certaines opérations de traitement thermique. Compte tenu de cette situation, on peut se demander comment s'assurer au mieux que les quantités de déchets résultant de ces opérations sont réduites au minimum. Des procédés récents font réagir les sels fondus, périodiquement ou en continu, avec des substances organiques capables de retransformer les produits de réaction contenus dans le mélange du bain en agents actifs de durcissement. Cette réaction donne lieu à un dégagement de gaz mais les substances organiques ne contiennent pas de métal ; l'autorégénération ne provoque donc quasiment aucun changement de volume du bain. L'extraction des sels usés devient inutile. L'opération se solde par le fait qu'il n'y a pratiquement aucun déchet cyanuré solide à évacuer. De plus, certains sels de baryum utilisés dans le bain peuvent eux aussi être recyclés.

Il existe aujourd'hui des installations de traitement thermique entièrement informatisées. On peut disposer le bain de sel, le bain de trempe, la tour de rinçage, etc. l'un à la suite de l'autre et alimenter l'installation par un engin automatique de levage ; on peut traiter les gaz qui se dégagent avec un appareil d'épuration de l'air approprié, ce qui évite d'avoir à recouvrir l'installation. L'utilisation d'additifs de bains conçus à cet effet rend presque inutile d'extraire les sels de cyanure usés dans les installations automatiques ou manuelles. Au cours des dix dernières années, l'utilisation de sels de cyanure a nettement diminué, des procédés de substitution ayant été introduits. Au Royaume-Uni, par exemple, on consommait environ 6 000 tonnes de sels de cyanures par an à la fin des années 70 alors que ce chiffre est maintenant d'environ 3 000 tonnes par an, ce qui correspond à environ 1 000 tonnes d'équivalent NaCN. Il semble donc tout à fait évident que la réglementation de protection de l'environnement, surtout dans le domaine de

l'élimination des déchets, ait contribué à inciter l'industrie à mettre au point des procédés de traitement thermique qui ne produisent pas de déchets salins dangereux.

L'évaluation du coût sur la durée de vie des installations de traitement thermique, qui tient compte de la main-d'oeuvre, des coûts d'exploitation et de maintenance, de la disponibilité de l'installation, de la sécurité industrielle et des questions d'environnement telles que les coûts et responsabilités potentiels liés à l'élimination des déchets dangereux conduit à préconiser l'utilisation d'installations à bains de sels automatisées avec des additifs appropriés de régénération des sels. Au fur et à mesure que les installations anciennes atteignent le stade où de nouveaux investissements sont souhaitables, une des façons de diminuer l'utilisation des cyanures et la production de déchets consiste à encourager l'adoption de ces méthodes modernes.

Une des difficultés virtuelles tient à ce qu'une grande majorité des entreprises de traitement thermique sont des PME. Pour ces entreprises, les enjeux principaux consistent souvent à s'assurer au quotidien que les biens commercialisables sont disponibles à la vente et que la trésorerie est suffisante. Il peut ne pas être facile de rassembler le capital nécessaire à l'acquisition de nouvelles installations automatisées. En outre, l'automatisation peut rendre superflue une partie du personnel. En revanche, l'utilisation d'additifs qui rendent moins nécessaire d'extraire des portions du bain devrait être dans les possibilités financières des entreprises de traitement thermique par bain de sels en activité.

Une des solutions pour accroître l'utilisation des additifs appropriés consiste à améliorer le transfert de l'information ; les fournisseurs sont activement engagés dans cet effort. La concurrence des exploitants d'installations modernes de traitement thermique automatisé peut constituer une menace pour la survie de certaines entreprises de traitement thermique à l'ancienne manière. Dans une certaine mesure, les mécanismes du marché entraînent les entreprises de traitement thermique à améliorer leurs pratiques. Les mesures de protection de l'environnement existantes et proposées, en particulier la gestion des déchets cyanurés, qui est très coûteuse et constitue le coeur des problèmes futurs de responsabilité future pour le producteur de déchets, ont aussi entraîné une réduction de la production de déchets. Ces mesures ont eu pour effet secondaire d'inciter les assureurs des exploitants du traitement thermique à leur demander des preuves des efforts de réduction des déchets cyanurés rédigent des polices de responsabilité générale applicables à ces entreprises.

Si le processus de changement doit être encouragé par des incitations des pouvoirs publics, il existe un certain nombre de possibilités à cet effet. Le Tableau 2 indique certaines idées générales qui pourraient être encouragées par les pouvoirs publics ou par les pouvoirs publics et les Associations professionnelles en coopération. A titre d'exemple, une entreprise britannique a mis au point, avec les encouragements du Ministère de l'Environnement du Royaume-Uni, un procédé de carbonituration qui implique, entre autres, un traitement en phase gazeuse pour la cémentation des aciers faiblement alliés dans une atmosphère d'oxygène, d'ammoniac, de monoxyde et de dioxyde de carbone pendant des durées et à des températures déterminées. Ce procédé

TABLEAU 2

Quelques aspects généraux de la réduction des déchets
Problèmes et incitations éventuelles pour encourager la réduction des déchets

Efforts de réduction des
déchets

PHASE INITIALE :

- Bonne gestion
- Substitution des
facteurs de production
- Séparation des déchets
- Légères modifications
du procédé

PHASE à FORT APPORT EN CAPITAL :

- Investissements à fort
apport en capital,
comme les équipements
de recyclage ou de
traitement des eaux
usées

PHASE DE R&D :

- Recherche,
développement et
démonstration
de techniques

Principaux obstacles

- Manque d'information sur les méthodes de réduction des déchets
- Manque de compétence technique

- Financement non disponible
- Manque d'information sur les méthodes de réduction des déchets

- Technologie non disponible ou non démontrée

Mécanismes potentiels d'incitation

- Diffusion de l'information notamment par des lettres d'information ou des ateliers techniques
- Subventions pour les audits de déchets

- Garanties de prêts
- Prêts des pouvoirs publics
- Subventions pour la mise en oeuvre de projets
- Crédits d'impôts à l'investissement
- Bonification d'intérêts
- Déductions d'impôts

- Subventions à la R&D

- Diffusion des résultats des projets de R&D

élimine toute nécessité de recourir à des bains cyanurés ainsi que de peindre ou de galvaniser les pièces considérées. On compte parmi les applications actuelles les pièces d'automobiles telles que cadres de sièges, pistons, vilebrequins et organes de transmission.

Orientation

- a) On peut encourager les entreprises de traitement thermique à utiliser une méthode d'établissement des coûts fondée sur le cycle de vie, afin que les nouveaux investissements portent sur des opérations automatisées réduisant au minimum la production de déchets cyanurés. Dans ce contexte, on peut concevoir divers instruments économiques :
- . subventions directes
 - . amortissement rapide des nouveaux investissements ;
 - . échelle croissante des charges pour les produits de base cyanurés afin d'encourager la réduction au minimum des déchets;
 - . distribution subventionnée voire gratuite d'additifs pour réduire la nécessité d'épurer les bains cyanurés ;
 - . inspections ou audits rigoureux pour les industriels du traitement thermique
 - . taxe sur l'élimination des cyanures.
- b) On peut encourager les entreprises de traitement thermique à rendre compte de manière uniforme des quantités de déchets cyanurés solides ou boueux éliminées, à l'aide du Code international d'identification des déchets par exemple. Cette activité pourrait contribuer à planifier la juste capacité d'élimination de ces déchets. (N.B. Toute élimination de ces déchets sur place doit être soigneusement contrôlée (et suivie) par les autorités compétentes.)

(5) Finissage des métaux

Le traitement de surface des métaux englobe un certain nombre d'opérations :

- . Nettoyage : dégraissage, décapage, décalaminage par exemple
- . Galvanoplastie
- . Démétallisation, par voie électrolytique ou chimique par exemple
- . Anodisation
- . Revêtement
- . Usinage : décapage chimique par exemple

- . Polissage : bain chimique par exemple
- . Métallisation sous vide.

On peut se faire une idée des pratiques caractéristiques en consultant l'"Aperçu de l'industrie canadienne des traitements de surface" de décembre 1987 ; l'Annexe 4 en récapitule les résultats. L'industrie du finissage des métaux est surtout constituée de PME, certaines d'entre elles employant moins de dix personnes. La reprise du travail de ces PME par des entreprises plus grandes ne serait pas nécessairement efficace, dans la mesure où les services fournis sont très spécialisés et peuvent très bien n'être nécessaires à une grande entreprise que de manière intermittente. L'utilisation des cyanures est très répandue dans l'industrie du finissage des métaux. Selon une estimation grossière, la consommation annuelle de cyanures pour le finissage des métaux s'élève entre 15 000 et 20 000 tonnes dans la zone OCDE - Europe ; la consommation annuelle totale pour l'OCDE s'élève entre 35 000 et 50 000 tonnes.

Les cyanures sont utilisés depuis plus de 150 ans comme source d'un certain nombre d'électrolytes de grande valeur commerciale puisque les cyanures ont la capacité de complexer une grande variété d'ions métalliques. Actuellement, les électrolytes cyanurés servent principalement pour le zinc et ses alliages (galvanisation), le cuivre, le bronze, le laiton, l'argent et l'or. Un des procédés récemment mis au point consiste à utiliser du zinc avec environ un pour cent de revêtement au nickel pour remplacer la galvanisation à chaud de certaines pièces - surtout les carrosseries automobiles. Les bains cyanurés donnent une souplesse d'utilisation garantissant un revêtement satisfaisant sur toutes les zones de la pièce.

La concentration des cyanures dans les bains de métallisation a été considérablement réduite au cours des dix dernières années pour la galvanoplastie. Dans les années 70, les cyanures totaux dépassaient souvent 100 g/l avec 45 g/l de zinc. Récemment, cette proportion a été réduite à 10 g/l tant pour les cyanures que pour le zinc. Des électrolytes sans cyanure alcalins (10 g/l NaOH, 10 g/l Zn) et acides (KCl + acide borique) sont également utilisés. L'impact mécanique a aussi été expérimenté en utilisant des billes de verre afin de réduire la consommation de cyanures dans les opérations de galvanoplastie. Les bains au cadmium, cuivre, laiton et bronze comportent 20 à 90 g/l de cyanures en fonction du métal à déposer. La dorure consomme entre 2,5 et 8 g/l de KCN et l'argentage environ 7 à 40 g/l de cyanures. Le pré-traitement de l'aluminium nécessite aussi des bains cyanurés.

En 1990, le brevet américain 4895659 a été délivré à l'Université du Minnesota pour protéger un nouveau procédé de récupération des cyanures utilisés dans les bains de galvanoplastie. Dans ce procédé, un acide est ajouté aux solutions cyanurées après revêtement ; on fait diffuser le cyanure d'hydrogène ainsi produit à travers une membrane microporeuse. C'est de l'hydroxyde de sodium qui sert alors à neutraliser le cyanure du côté du perméat du diffuseur.

Les décapeurs de rouille alcalins peuvent contenir jusqu'à 50 g/l de NaCN alors que certains bains de décapage des métaux peuvent contenir jusqu'à 100 g/l de NaCN. Certaines solutions détachant la suie nécessitent aussi des cyanures ; selon des industriels, seules les solutions cyanurées permettent d'éliminer réellement la suie de charbon par exemple.

Les opérations de traitement des métaux peuvent donner des déchets cyanurés solides ou boueux, tels que sacs pour anode, boues de l'anode, résidus de broyage ou de polissage et décapants de plaque d'impression usagées. (Une liste des opérations industrielles produisant des résidus cyanurés est donnée à l'Annexe 6). D'une manière générale, des solutions et des eaux usées cyanurées sont aussi produites par le décapage du fer, de l'acier, du cuivre et des alliages de cuivre, les solutions de polissage mécanique, les détachants, les produits de nettoyage alcalins, les résidus d'extraction et les opérations de galvanoplastie.

Dans bien des cas, les déchets liquides dilués mais non les bains cyanurés concentrés produits dans les opérations de finissage des métaux sont traités sur place, généralement par des opérations de chloration alcaline. La chloration alcaline nécessitant une chloration en excès, des produits organiques chlorés peuvent se former à l'évacuation ; il faut un contrôle très strict du pH pour empêcher la libération de chlorure de cyanogène. La chloration alcaline peut cependant être strictement contrôlée, demande une mise de fonds relativement faible, est simple à mettre en oeuvre et ne présente pas de risque particulier d'incendie. Quoi qu'il en soit, l'Allemagne interdira l'utilisation de NaOCl pour le traitement des eaux résiduaires cyanurées des ateliers de galvanoplastie afin d'éviter tout risque de formation de résidus organiques chlorés. A partir de 1992, l'Allemagne limitera la quantité de composés organiques halogénés pouvant être absorbée sur du charbon actif à 1 mg/kg dans les eaux résiduaires issues des opérations de galvanoplastie. Ces dispositions obligeront les entreprises de revêtement à utiliser du peroxyde d'hydrogène et du KHSO₅ afin d'éviter que ne se forment des composés organiques halogénés dans le traitement des eaux résiduaires cyanurées diluées.

Comme il a été précédemment souligné, la limite de concentration est généralement comprise entre 0,5 et 2 mg/l pour l'évacuation d'eaux cyanurées dans les égouts, 1 mg/l étant la limite imposée dans plusieurs pays Membres comme l'Allemagne et l'Italie. Selon des représentants de l'industrie de finition des métaux, le seuil "techniquement réalisable" est de 0,1mg/l. Certaines régions d'Allemagne exigent des seuils de 0,1mg/l pour les cyanures dissociables à l'acide faible ; les coûts de traitement pour atteindre cette concentration sont supposés presque équivalents à ceux qui permettent d'atteindre 0,5 mg/l.

L'industrie de finissage des métaux, largement constituée de PME, ne peut, en général, pas assurer l'élimination de liquides cyanurés concentrés ou de déchets solides ou boueux sur place. La mise en place d'un service public d'évacuation des déchets fortement structuré apparaît donc nécessaire pour que la situation de l'industrie de la finition des métaux demeure saine. Dans des circonstances extrêmes, l'élimination sur place des liquides cyanurés concentrés peut être envisagée, mais on préfère un service d'élimination des déchets fiable et bien réglementée. En aucun cas les entreprises de traitement des métaux ne sont prêts à mettre au point des installations d'élimination des déchets cyanurés solides ou boueux sur place.

En somme, des facteurs comme la hausse des prix du cyanure, la difficulté de trouver un moyen de transport approprié et disponible et l'augmentation du coût de celui-ci conjugués aux conditions d'obtention d'une

assurance responsabilité et aux mesures de protection de l'environnement de plus en plus strictes qui se traduisent par une augmentation constante des coûts d'élimination des déchets, obligent les entreprises de traitement des métaux à réduire les utilisations des cyanures au minimum réalisable. Quoi qu'il en soit, cette industrie ne peut pas fonctionner efficacement sans cyanures et cette situation a peu de chances de changer dans un avenir proche.

La quantité de cyanures consommée par unité de production dans l'industrie de traitement de surface des métaux, semble constituer un paramètre très représentatif par exemple du nombre d'éléments nettoyés par unité de poids de cyanure dans un bain dégraissant, la zone ou l'épaisseur de placage par unité de cyanure dans un électrolyte, etc. S'il n'est pas possible d'effectuer ce type de mesure, on ne peut déterminer un minimum justifiable pour l'utilisation des cyanures dans le finissage des métaux que de manière très empirique. Une fois ce minimum déterminé, on peut prévoir systématiquement des solutions d'évacuation qui ne nuisent pas à l'environnement pour traiter les déchets produits. Il en va de même du traitement thermique. Si on juge utile d'encourager les PME du secteur du finissage des métaux à réduire les déchets du finissage des métaux, le tableau 2 présente certaines méthodes envisageables. Les "Instructions générales de gestion des eaux usées" de l'Allemagne répertorient des méthodes de réduction de la consommation d'eau et de diminution des déchets issus des opérations de traitement des métaux.

Orientation :

- a) Il est nécessaire de surveiller rigoureusement la teneur en cyanures et la quantité totale des eaux résiduelles rejetées à l'égout par les industries de finissage des métaux. Des mesures vigoureuses de surveillance et d'application au niveau local sont nécessaires pour assurer la conformité aux normes.
- b) Les normes de qualité des rejets peuvent être négociées et convenues par toutes les parties intéressées. Ces normes doivent être uniformes, stables et appliquées efficacement. Des essais simples de conformité, faisant appel à des colorimètres de Lovibond par exemple, doivent être adoptés et fréquemment effectués.
- c) Un système bien organisé et fiable de collecte et d'élimination des déchets cyanurés solides ou boueux issus des opérations de finissage des métaux doit être disponible à un prix qui décourage les solutions d'élimination non appropriées.
- d) Les opérations d'élimination sur place nécessitent une surveillance et un contrôle normalisés par les autorités compétentes.
- e) Une méthode uniforme de tenue des registres permettant de suivre les cyanures de la livraison sur un site à leur élimination finale constituerait un outil très utile et devrait être mise au point, testée et appliquée.

f) Il convient d'encourager les efforts de recherche, de développement et de démonstration en ce qui concerne les technologies de récupération et les substituts des composés cyanurés dans les opérations de finissage des métaux, notamment la galvanoplastie. Il convient de diffuser largement les résultats de ces efforts.

(6) Industries extractives

La récente augmentation de la demande de cyanures inorganiques résulte essentiellement des opérations d'extraction de métaux précieux. La figure 3 donne un schéma type du traitement de l'or par concassage de roches aurifères et meulage jusqu'à la taille de résidus. Ces résidus sont alors lixiviés dans une solution cyanurée diluée, l'or est récupéré et les boues de résidus sont évacuées dans un bassin. La concentration de cyanures totaux tend à se situer entre 50 et 500 grammes par mètre cube de résidus ; en général, ces résidus contiennent aussi des complexes métallo-cyanurés de cuivre, de fer, de nickel et de zinc, parfois d'antimoine et d'arsenic. Des thio-cyanates, de l'ammoniac et d'autres cyanates sont souvent présents. Les effluents de ces résidus présentent souvent une toxicité aiguë pour les poissons ; si tel est le cas, il est probablement nécessaire de les traiter d'une manière ou d'une autre avant rejet.

Les déchets cyanurés étant placés dans un bassin, un des facteurs clés est la nature de la réaction par laquelle les cyanures se dégradent naturellement dans l'environnement physique du bassin. Les processus chimiques et biochimiques qui se produisent soit dans le bassin lui-même, soit dans le sol ou les eaux souterraines situées sous le bassin peuvent fortement altérer la forme et la concentration des composés cyanurés. Des facteurs spécifiques du site comme l'ensoleillement, la géologie et le type de minerai affectent la sorption, la lixiviation, la complexation, la volatilisation, la photodégradation, la biodégradation et l'oxydation des cyanures dans le bassin. Dans un climat chaud et ensoleillé, la dégradation des cyanures dissociables à l'acide faible peut se produire de telle sorte que la concentration de cyanures diminue d'un facteur deux environ toutes les cinquante heures jusqu'à deux cents heures, (soit 8 jours et demi). Ce stade correspond à la volatilisation et à la dégradation des cyanures libres. Par la suite, la dégradation est très lente et atteint une valeur asymptotique. Ce stade correspond à ce qui se produit pour les cyanures complexés relativement stables. Au cours d'un essai effectué en Nouvelle-Zélande, la concentration initiale de cyanure était de 400g/m³ et est tombée à environ 25 g/m³ en 200 heures. Dans les 600 heures qui ont suivi, elle est tombée de 25 g/m³ à une valeur limite de 15 g/m³. Il s'est avéré que la dégradation des cyanures se produisait environ dix fois plus lentement dans la masse des résidus, que dans les résidus exposés à l'atmosphère où la volatilisation est probablement un processus de dégradation important. La volatilisation des composés cyanurés des résidus de pollution atmosphérique entraîne manifestement certains problèmes. Il semble cependant qu'aucune mesure de ce phénomène n'ait été faite. Il reste à mettre au point des critères pour la conception de systèmes permettant d'obtenir une qualité d'effluents souhaitée de manière prévisible et reproductible. La recherche est en cours dans plusieurs pays (Australie, Canada, Etats-Unis, Nouvelle-Zélande) pour déterminer des mécanismes de contrôle et établir des critères de conception applicables à la gestion des déchets.

Figure 3

La lixiviation des cyanures par l'eau de pluie peut les faire s'infiltrer hors de la retenue. En estimant le rythme auquel les eaux de pluie risquent de traverser le bassin, on peut prévoir le profil temporel de l'infiltration des matériaux cyanurés sous la surface. La diminution des concentrations de cyanures sous la surface varie fortement en fonction du type de sol ou de roche que l'on trouve sous la retenue.

Il semble qu'il y ait actuellement trois principales variantes d'utilisation des cyanures dans l'extraction des métaux précieux : le procédé Merrill-Crowe (MC), celui d'adsorption par le charbon actif et le procédé de lixiviation en tas. Dans le premier procédé, deux flux de déchets sont produits : le premier est une solution libre de métal précieux contenant l'essentiel des cyanures et l'autre une boue de déchets solides lixiviés contenant le reste des composés cyanurés. Le deuxième procédé ne produit qu'un flux de déchets, des boues cyanurées. Il est de plus en plus envisagé de traiter ces flux de déchets pour récupérer ou réduire leur teneur en cyanure avant de les évacuer dans un bassin.

Un procédé breveté au Canada en 1982 préconise l'utilisation de mélanges SO₂ - air pour oxyder sélectivement les ions cyanures, qu'ils soient libres ou forment des complexes avec le métal de base ; le cuivre sert de catalyseur dans le processus. Le fer, sous forme de ferrocyanure, ne s'oxyde pas, mais précipite plutôt sous l'effet du cuivre et du zinc libérés par leurs complexes cyanurés respectifs. Le procédé SO₂ - air peut aussi traiter efficacement les boues issues du procédé au charbon actif. Il s'est avéré ramener les cyanures totaux et chacun des métaux couramment présents dans les effluents à des concentrations inférieures à 1 mg/l. On peut obtenir des résultats similaires en remplaçant le mélange SO₂ - air par le peroxyde d'hydrogène. Certains travaux utilisant du SO₂ pur sont aussi soumis à des essais ; les résultats préliminaires indiquent que les cyanures totaux, le cuivre et le fer pourraient être réduits à environ 0,1 mg/l dans le surnageant.

Des procédés de récupération et de réutilisation des cyanures contenus dans les effluents résultant de l'extraction des métaux précieux sont en cours de mise au point ou d'essai. Le procédé dit Cyanisorb sera testé en Nouvelle-Zélande à partir de 1991 ; ce procédé est destiné à récupérer environ cinquante pour cent des cyanures d'origine. On prétend qu'il est possible d'obtenir des taux de récupération encore meilleurs en réduisant l'alcalinité de la boue et en extrayant les cyanures résiduels avant d'éliminer le métal précieux plutôt qu'après. Le procédé Cy-Tech mis au point au Canada permet de récupérer des cyanures par échange d'ions, acidification, volatilisation et adsorption.

Orientation :

- a) Les efforts visant à mettre au point des méthodes économiquement viables d'élimination et de récupération des constituants cyanurés des flux de déchets résultant de l'extraction des métaux précieux doivent être poursuivis. (N.B. Il est nécessaire de surveiller les effluents issus de ces procédés eux-mêmes pour s'assurer qu'ils n'occasionnent pas de risques plus grands que les constituants cyanurés présents.) Les résultats de ces efforts doivent être portés à la connaissance de toutes les parties intéressées ; les aspects techniques et économiques doivent tous être minutieusement détaillés.

- b) Alors que peu de problèmes ont été signalés jusqu'à présent lorsqu'on a confiné les flux de déchets en surface, il semblerait utile de surveiller les éventuels rejets de ces bassins dans tous les milieux et de veiller à la diffusion des résultats.
- c) La maîtrise des cyanures issus de l'extraction des métaux précieux par confinement en surface dépend de la réduction au minimum du mouvement de l'eau à travers les déchets et de la prévention de toute fuite à partir du bassin. Plus les déchets cyanurés se dégradent vite, plus les possibilités qu'ont les rejets de nuire à l'homme ou à l'environnement sont faibles. La dégradation des cyanures peut être accélérée par l'évacuation des résidus sous forme de couches minces de façon à maximaliser leur exposition à l'atmosphère. On peut obtenir une bonne exposition en évacuant les résidus sur une zone aussi large que possible et en maintenant une faible profondeur dans les bassins de décantation des résidus.
- d) Appliquer les méthodes générales suivantes (empruntées au projet de Lignes directrices de la Nouvelle -Zélande) :

Phase I - Classification des déchets miniers

- • identifier et estimer les quantités des différentes formes de déchets (minerai d'oxyde, produits de flottation, concentré)
- • évaluer les concentrations de cyanures totaux et de cyanures dissociables à l'acide faible dans les solutions rejetées
- • si la concentration totale des cyanures est inférieure à 0,5 g/m³, les déchets sont classés comme stériles et aucun essai complémentaire n'est requis
- • si la concentration totale de cyanures est supérieure à 0,5 g/m³, les déchets sont classés comme cyanurés et il faut procéder à un essai de lixiviation des cyanures.

Phase II - Essai de lixiviation des cyanures

- • sélectionner et essayer tous les types de déchets cyanurés identifiés en phase I
- • déterminer les caractéristiques de lixiviation des résidus par des essais sur colonne et évaluer les effets nocifs potentiels des déchets cyanurés sur les eaux de surface et les eaux souterraines
- • si l'évaluation indique un impact négligeable sur les eaux de surface et les eaux souterraines, aucun essai complémentaire n'est requis
- • si l'évaluation indique un effet nocif potentiel sur les eaux de surface ou les eaux souterraines, il faut procéder à un essai de dégradation des cyanures.

Phase III - Essai de dégradation des cyanures dans les déchets

- • sélectionner et tester tous les types de déchets identifiés en Phase II
- • évaluer le taux de dégradation des cyanures totaux et des cyanures dissociables à l'acide faible dans les déchets exposés à l'atmosphère
- • évaluer le taux de dégradation des cyanures totaux et des cyanures dissociables à l'acide faible dans les déchets isolés de l'atmosphère
- • réévaluer les effets nocifs potentiels des déchets cyanurés sur les eaux de surface et les eaux souterraines en tenant compte de la dégradation des cyanures dans les sites de confinement des déchets
- • si l'évaluation indique un impact négligeable sur les eaux de surface et les eaux souterraines, aucun essai complémentaire n'est requis
- • si l'évaluation indique un risque d'effet nocif sur les eaux de surface et les eaux souterraines, il faut procéder à un nouvel essai de dégradation.

Phase IV - Essai de dégradation des cyanures dans le sous-sol

- • sélectionner et tester tous les types de déchets identifiés en phase III
- • évaluer le taux de dégradation des cyanures totaux et des cyanures dissociables à l'acide faible dans un environnement simulant le sol et les eaux souterraines
- • évaluer le degré d'atténuation des cyanures totaux et des cyanures dissociables à l'acide faible dans le sol et les roches
- • réévaluer les effets nocifs potentiels des déchets cyanurés sur les eaux de surface et les eaux souterraines en tenant compte de la dégradation et de l'atténuation des cyanures dans le sous-sol
- • si l'évaluation indique un impact négligeable sur les eaux de surface et les eaux souterraines, aucune autre action ne sera requise
- • si l'évaluation indique encore un risque d'effet nocif sur les eaux de surface et les eaux souterraines, il faut définir des mesures d'ingénierie et de traitement des déchets pour ramener l'impact des déchets cyanurés sur les eaux de surface et les eaux souterraines à un niveau admissible.

(7) Les cyanures dans les sols contaminés

La contamination du sol par les cyanures peut se produire pour deux raisons : (1) sur les sites industriels où les cyanures sont utilisés, galvanoplastie, métallurgie, traitement thermique, mines et très souvent les vieilles usines à gaz par exemple ; et (2) par suite de la mise en décharge de

produits cyanurés, de telle sorte qu'il se produit, ou pourrait se produire à l'avenir, une lixiviation et un transport d'espèces cyanurées potentiellement nuisibles. Le rejet de cyanures, surtout dans l'eau utilisée pour la boisson ou pour l'irrigation, peut gravement menacer la santé et l'économie des localités concernées. Les cyanures comptent parmi les espèces prépondérantes trouvées dans les sites contaminés aux Etats-Unis. Il y a risque de contamination du sol par les cyanures à proximité des fours à coke et peut-être des hauts fourneaux anciens.

Pour les êtres humains qui vivent dans une maison entourée par un sol contaminé, J.K. Hawley [Risk Analysis (US) 5, 289-302 (1985)] a mis au point une méthode permettant d'évaluer un modèle d'exposition sur la durée de vie et les risques chroniques pour la santé qui y sont associés. Selon cette méthode et les données de l'Organisation mondiale de la Santé relatives à la dose journalière admissible (DJA) pour une exposition chronique, l'exposition à des sols où les concentrations de toutes espèces de cyanures inorganiques dans le sol sont inférieures ou égales à 12g/kg (1,2 pour cent) entraînera un risque moyen d'altération de la santé inférieur à un sur un million sur toute la durée de vie. Pour les êtres humains absorbant deux litres d'eau par jour sur une durée de vie moyenne, la concentration de cyanures inorganiques libres dans l'eau ne doit pas dépasser 0,65 mg/litre en moyenne afin de garantir que la DJA ne soit pas dépassée.

Les cyanures peuvent passer des sols contaminés aux eaux potables ou aux eaux d'irrigation par lixiviation. L'Agence pour la Protection de l'Environnement des Etats-Unis a mis au point une procédure d'estimation applicable aux espèces organiques qui proviennent d'une matrice de déchets. Si ce modèle est applicable au NaCN, une concentration de 8 mg/kg de NaCN dans les déchets donnerait un lixiviat comportant moins de NaCN que la DJA. De même pour le KCN, une concentration de 15 mg/kg de KCN dans les déchets donnerait le même résultat.

Les Pays-Bas ont fixé des limites telles que si les cyanures libres atteignent une concentration de 30 microgrammes/litre dans les eaux souterraines, une enquête est demandée ; si la concentration atteint 100 microgrammes par litre, on peut exiger des actions pour y remédier. Dans les sols humides, les valeurs correspondantes sont respectivement de 10 mg/kg et de 100 mg/kg. Au Canada, le Québec a préconisé qu'une enquête soit réalisée à partir de valeurs de 200 •g/l dans les eaux souterraines, et qu'à partir de 400 •g/l il soit nécessaire d'adopter des mesures correctives. Dans les sols secs, les chiffres correspondants du Québec sont respectivement de 10 mg/kg et de 100 mg/kg, soit les mêmes qu'aux Pays-Bas.

Un certain nombre d'études ont été réalisées sur le moyen de remédier à la contamination des sols par les cyanures. Les sites de vieilles usines à gaz ont fait l'objet de bon nombre de ces efforts. Les méthodes thermiques d'épuration des sols cyanurés des vieilles usines à gaz semblent avoir donné toute satisfaction. Portés à des températures comprises entre 450 C et 500 C, même les complexes fer-cyanure très stables se décomposent presque stoechiométriquement en HCN et en oxydes ferreux. Le HCN se présente en phase gazeuse et est donc totalement chassé de la chambre de combustion. Avec des mesures appropriées de lutte contre la pollution atmosphérique, la valeur horaire moyenne de HCN peut facilement être maintenue au-dessous de 10 mg/m³.

Le traitement thermique des sols de Naarden (Pays-Bas) a permis de passer de sols présentant une concentration moyenne de 310 mg/kg à un niveau moyen de 3,5 mg/kg après nettoyage.

Le traitement des sols contaminés par les cyanures avec des méthodes de rinçage chimique a également fait ses preuves dans le nettoyage des sols. On apporte des agents de lixiviation tels que des solvants sur les sites contaminés et le sol est traité sur place. Les agents de lixiviation contaminés peuvent alors être repurifiés ou détruits par un procédé thermique. Ces techniques ont été appliquées au sol de vieilles usines à gaz à Berlin-Mariendorf (Allemagne), où les cyanures totaux sont passés de 5,3 mg/kg à 0,06 mg/kg.

Orientation :

- a) Une solution possible pour empêcher la contamination des sols par les cyanures consiste à interdire la mise en décharge des déchets cyanurés. Cette solution apparaît impossible à mettre en oeuvre dans le cas des résidus cyanurés résultant de l'extraction de métaux précieux. Appliquée à d'autres sources de déchets cyanurés boueux, solides et concentrés liquides, cette solution augmentera les coûts d'évacuation et dans certaines régions, si aucune entreprise d'évacuation autorisée ne se trouve à proximité relative des producteurs, les PME peuvent connaître de graves difficultés. Si les fournisseurs de cyanures à ces PME sont conduits par accord librement consenti ou contraints par des réglementations, à collecter ces déchets et en assurer la responsabilité, une interdiction d'évacuation dans une décharge est envisageable. Il importe de s'assurer que les effets de cette interdiction de mise en décharge se répartissent équitablement entre les parties concernées, en particulier les PME.
- b) Il apparaît nécessaire d'identifier les problèmes que pose la contamination des sols par les cyanures du fait de pratiques anciennes et de prendre des mesures à ce sujet. Les vieilles usines à gaz constituent une des principales sources de contamination des sols par les cyanures. De nombreux pays Membres ont déjà mis en oeuvre des programmes pour traiter la contamination des sols en général. S'il n'en existe aucun, certaines méthodes générales ont été définies : voir Volume 2 de Contaminated Soil 88, Kluwer Academic Publishers, pp. 1515 à 1525 par exemple.
- c) Il convient de surveiller régulièrement tout site où des cyanures ont été déposés ou risquent de se trouver comme les environs des fours à coke, des vieilles usines à gaz et des confinements en surface de résidus d'extraction des métaux précieux. Il faut convenir d'une méthode de surveillance et rendre compte régulièrement aux autorités compétentes.

(8) Grandes lignes d'action des pouvoirs publics au sens large

Une question que les pouvoirs publics peuvent être amenés à se poser eux-mêmes est celle de savoir si des difficultés particulières sont apparues dans la gestion des cyanures et des déchets cyanurés. Si tel est le cas, elles

ont vraisemblablement fait l'objet d'une documentation et d'actions. Les législations et réglementations actuelles tiennent-elles suffisamment compte de ces éventuels problèmes? De façon peut-être plus précise, les actions des parties intéressées sont-elles conformes aux règles actuelles et comment cette conformité est-elle mesurée? Enfin, en termes généraux, quels sont les rôles et actions appropriées des pouvoirs publics en matière de gestion des cyanures?

Un programme de gestion semble pouvoir s'articuler autour des éléments suivants :

- . Il doit exister un système d'élimination des déchets cyanurés solides et boueux qui respecte l'environnement. On peut supposer que les installations d'élimination elles-mêmes seraient agréées par les autorités compétentes, accessibles à un coût raisonnable aux entreprises utilisant leurs services et soumises à une surveillance et une inspection régulières par les autorités. Le transport des déchets cyanurés serait soumis à toutes les règles régissant le transport des matières dangereuses et serait sans doute suivi au moyen d'un système de document de transport.
- . Les opérations d'élimination sur place seraient soumises à une autorisation, à une inspection et à un contrôle par les autorités compétentes, que ces opérations traitent des liquides cyanurés dilués, des solides, des boues, des liquides concentrés voire des gaz (comme dans le cas de hauts fourneaux).
- . Les programmes d'autorisation, de suivi, d'inspection et de contrôle de l'application pourraient être mis au point en collaboration avec les parties intéressées. Il conviendrait de normaliser ces programmes, une fois décidés, pour couvrir la totalité de la communauté soumise à réglementation.
- . Les inspecteurs, surtout au niveau local, doivent recevoir une formation adéquate pour comprendre et faire respecter les programmes de contrôle, puisque des mesures vigoureuses d'application au niveau local constituent le moyen le plus efficace d'assurer la conformité.
- . Un mode de présentation convenu pour la tenue de registres relatifs aux livraisons de cyanures sur un site et à la production de déchets cyanurés sur ce site est nécessaire. Il convient, de plus, d'établir (également) des documents sur le sort réservé à ces déchets en termes de flux de déchets ; à cet égard, il peut être utile d'envisager une approche sensiblement analogue à celle de l'Industry Studies Data Base des Etats-Unis (voir Annexe 5). (N.B. Il conviendra également d'établir d'un commun accord les conditions d'accès et de disponibilité de ces documents.)
- . Des programmes de formation visant à informer les propriétaires, exploitants, personnel d'atelier, transporteurs et autres parties intéressées des efforts de réduction au minimum et de gestion des flux de déchets cyanurés doivent être mis sur pied - probablement de manière conjointe par l'industrie et les pouvoirs publics - et administrés au titre de la procédure de délivrance d'une autorisation à une installation qui utilise une quantité minimale de cyanures préalablement établie.

- . Les pouvoirs publics peuvent prêter leur concours à des projets de recherche, de développement et même de démonstration relatifs à des technologies de récupération et aux moyens de réduire les utilisations des cyanures dans diverses opérations industrielles, et pour aider à identifier les substituts possibles des cyanures dans ces opérations. Si des substituts sont proposés, il convient d'étudier et de déterminer leur comportement dans l'environnement pour s'assurer que leur utilisation ne présente pas plus de risques que celle des cyanures qui sont manipulés depuis plus de 150 ans.
- . Il convient d'encourager les principaux producteurs de cyanures à coopérer avec leurs clients, surtout les PME, afin de contribuer au développement de méthodes pas trop coûteuses pour réduire au minimum et gérer les flux de déchets cyanurés. Cette activité existe déjà et on peut envisager son expansion ainsi que des incitations pour les producteurs.
- . Les zones où les cyanures ont fait l'objet d'une utilisation intensive, ont été délibérément éliminés en surface ou dans le sol ou peuvent résulter d'un autre procédé industriel doivent être régulièrement surveillés afin de réduire au minimum les possibilités de rejets qui pourraient porter préjudice à l'être humain ou à l'environnement. Si des rejets sont observés, il faut les confiner - vraisemblablement selon les procédures déjà mises au point pour traiter les sites dont le sol est contaminé.
- . Il convient d'encourager les utilisateurs de cyanures à effectuer des audits internes afin de s'assurer que toutes les actions de "saine gestion" visant à diminuer la consommation de cyanures et à réduire au minimum la possibilité de rejets inopportuns soient prises en compte. (Il conviendra de s'accorder sur les conditions d'accès et de disponibilité des résultats.)
- . Il faudra définir des objectifs de réglementation réalistes, réalisables et assez stables pour la teneur en cyanures des effluents.
- . Si les pouvoirs publics souhaitent appliquer des méthodes de nature économique, il semblerait utile d'envisager des incitations de nature à encourager des initiatives de modernisation des installations de traitement thermique et de finissage des métaux, afin de tirer parti des procédés nécessitant moins d'intermédiaires cyanurés et produisant moins de déchets par unité de production. Il est peu probable que la perception de redevances ou de taxes sur les cyanures sur le lieu de production donne lieu à une forte diminution de la demande de ces produits. Cette estimation suppose que la demande de biens nécessitant l'utilisation des cyanures dans leur cycle de production se maintiendra. Une taxe d'évacuation sur les déchets cyanurés pourrait mettre certaines PME en difficulté, mais aurait aussi des chances de favoriser l'adoption de procédés réduisant les déchets cyanurés. Si des instruments économiques tels que subventions, taxes, etc. sont envisagés, il faudra étudier avec soin leurs effets potentiels avant de les appliquer. Si on les adopte, il faudra surveiller ces effets avec tout autant de soin.

APPENDICE

Informations de base sur les cyanures

A. SOURCES DES DÉCHETS CYANURES

Les effluents des opérations de transformation du charbon, issus par exemple de la gazéification et surtout de la formation de coke et de sous-produits du coke, donnent lieu à des quantités non négligeables de liquides à très faible teneur en composés cyanurés ainsi qu'à des boues cyanurées. Les nombreuses entreprises de très petite taille spécialisées dans le traitement de surface constituent une autre source significative. L'exploitation de hauts fourneaux produit elle aussi des déchets cyanurés. L'extraction de métaux précieux donne actuellement lieu à une production de 0,1 à 0,35 kg de déchets cyanurés par tonne de minerai traité.

Selon le document n 8 sur la gestion des déchets établi par le Royaume-Uni (2ème édition), les résidus provenant des bains de sels fondus cyanurés dans lesquels les métaux sont immergés pour le traitement de surface de pièces en fer sont les suivants :

- a) les constituants extraits des bains, qui peuvent contenir du baryum, du plomb et des nitrates ou d'autres sels en plus des sels de cyanure.
- b) les résidus de bains, qui se présentent parfois sous forme de bloc solide, et des constituants des bains.
- c) les cuves et autres instruments ou ustensiles contenant des résidus de sels.
- d) les déversements de cyanure.
- e) les matériaux de construction contaminés, entre autres les briques et le béton.
- f) les poussières recueillies dans les dispositifs de ventilation et les balayures.
- g) les eaux usées.
- h) les déchets solides huileux accumulés au fond des bains d'huile (les solides sont parfois séparés de l'huile par centrifugation).

Ces opérations donnent lieu au Royaume-Uni à environ 300 tonnes de déchets cyanurés par an (exprimés en NaCN). La moitié environ de ces déchets se présente sous forme solide, le reste sous forme aqueuse. Les sels de traitement thermique donnant lieu à ce type de déchets s'élèvent à environ 3000 à 5000 tonnes par an, dont 35 pour cent environ sont du NaCN. Environ 20 à 30 pour cent du NaCN utilisé en un an dans ces procédés se transforme donc actuellement

en déchets divers. Pour la zone OCDE-Europe, on peut estimer qu'en 1990, de 15 000 à 35 000 tonnes de déchets cyanurés issus de sels de traitement thermique ont été produits et qu'ils contiennent de 1500 à 2000 tonnes de cyanures en équivalents de NaCN.

Les Etats-Unis alimentent une Base de données sur les études industrielles, qui contient des rapports sur un certain nombre de déchets cyanurés. Ces données figurent à l'Annexe 5. En bref, 197 689 tonnes de boues cyanurées, 121 063 tonnes de liquides cyanurés organiques, 35 852 tonnes de résidus cyanurés solides et 95 960 tonnes d'effluents cyanurés gazeux ont été produits en 1988 ; il y avait également 47 149 234 tonnes de liquides aqueux contenant du cyanure dilué. Plus de 95 pour cent de ces liquides aqueux dilués ont été traités et évacués dans les égouts, pratiquement tout le reste étant injecté dans des puits profonds pour un stockage permanent. La plupart des effluents gazeux provenaient de la cokéfaction et 90 pour cent d'entre eux étaient purement et simplement rejetés dans l'atmosphère. Environ 93,5 pour cent de tous les déchets cyanurés étaient donc soit traités et évacués dans les égouts (déchets aqueux), soit rejetés dans l'atmosphère (déchets gazeux) ; 6 900 autres tonnes de liquides aqueux étaient éliminées sans qu'il soit rendu compte de la méthode utilisée. 964 564 tonnes de liquides, boues, solides et gaz étaient éliminées par des méthodes autres que celles données à l'Annexe 5.

Selon les informations fournies au Secrétariat dans une lettre datée du 29 novembre 1989, le Japon ne dispose pas de données concernant les quantités de déchets cyanurés. Toutefois, les installations de galvanoplastie et de traitement de surface sont les principales sources de déchets de ce type au Japon. On remarquera qu'au regard de la loi japonaise, la quantité totale de déchets dangereux produits par an est d'environ un million de tonnes ; 10 000 d'entre elles sont éliminées à terre dans des installations de type caisson en ciment qui sont totalement isolées des écosystèmes. 150 000 autres tonnes par an de ces déchets sont éliminées dans des décharges anti-fuite.

B. MODES D'ELIMINATION DES CYANURES

En général, le transport des déchets cyanurés liquides présente plus de risques que celui des déchets cyanurés solides. Si les déchets industriels sont mélangés avant leur élimination, il convient de veiller à ce que les déchets cyanurés n'entrent pas dans le mélange. Il convient en outre de veiller à ce que les déchets cyanurés soient alcalins avant d'entreprendre les opérations d'élimination. Un panorama assez complet des modes d'élimination des déchets cyanurés aux Etats-Unis est donné à l'Annexe 5. Les autorités japonaises ont dressé une liste des installations qui produisent des déchets cyanurés sous forme de boues, d'acides et de produits alcalins ; cette liste est donnée à l'Annexe 6. Tous les déchets cyanurés qui contiennent CN- à une concentration supérieure ou égale à 1 mg/litre, déterminée par un essai d'extraction par lavage à l'acide, sont considérés comme des déchets nocifs (dangereux). Tout déchet dépassant cette valeur doit être éliminé dans des installations isolées. Ces déchets peuvent cependant être soumis à un traitement intermédiaire, en général des procédés de solidification dans du béton, puis subir de nouveaux essais. Si les déchets traités réussissent cet essai, ils peuvent alors légalement être éliminés dans des décharges anti-fuites. La mise en décharge des déchets provenant des installations de la liste reproduite à l'Annexe 6 n'est autorisée que si la teneur en eau dépasse 85 pour cent. Ces déchets peuvent dans certains cas être éliminés par immersion en mer.

Tous les pays européens Membres de l'OCDE où la loi prévoit des mesures de contrôle des déchets dangereux exigent qu'une attention particulière soit portée aux déchets cyanurés. L'Autriche et l'Allemagne, par exemple, imposent de ne pas mettre en décharge certains flux de déchets cyanurés, mais plutôt de les traiter par voie physico-chimique, par incinération ou par stockage en profondeur dans des mines de sel. Des types déterminés de déchets cyanurés, les boues cyanurées résultant de la cokéfaction par exemple, peuvent cependant être placées dans des décharges spéciales.

En Europe, les liquides et les liquides boueux contenant des cyanures en quantités appréciables sont généralement soumis à des opérations de traitement physico-chimique (TPC) ou incinérés. Les boues et solides peuvent être soumis à un prétraitement, la solidification par exemple, en vue d'immobiliser les constituants cyanurés des déchets puis de les enfouir dans le sol. L'Annexe 7, extraite du document N 8 du Royaume-Uni (2ème édition) sur la gestion des déchets, mentionne des pratiques applicables aux déchets cyanurés résultant d'un traitement thermique. On notera que certains pays interdisent la mise en décharge directe des déchets cyanurés, c'est le cas de l'Allemagne, du Danemark, des Pays-Bas par exemple.

Au Japon, la plupart des déchets cyanurés sont soumis à des méthodes de traitement physico-chimique (TPC) qui les rendent non dangereux. Les méthodes japonaises sont décrites à l'Annexe 8. Ce type de technique, la chloration alcaline des flux cyanurés dilués, est utilisé dans l'industrie depuis le début des années 60 dans plusieurs pays Membres et est applicable aux ions cyanures libres CN^- et aux cyanures inorganiques plus complexes, contenant $(CN)_6-x$ comme les ions ferrocyanure $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Le détail des conditions d'exploitation caractéristiques de ce procédé est donné à l'Annexe 8.

D'autres solutions de traitement des flux de déchets cyanurés ont également été décrites :

- a) Les technologies de DESTRUCTION des cyanures, que peuvent utiliser les producteurs situés à la source. Elles comprennent :
 - . la chloration alcaline
 - . l'ozonation
 - . l'incinération/oxydation par voie humide
- b) L'OXIDATION PARTIELLE du cyanure, que peuvent utiliser les producteurs situés à la source pour obtenir des formes moins toxiques. Elle met en oeuvre les technologies suivantes :
 - . l'ozonation
 - . la chloration alcaline
 - . les techniques faisant appel au soufre
 - . l'oxydation électrochimique (avec ou sans chloration)
 - . le procédé au peroxyde d'hydrogène

c) L'OXIDATION BIOLOGIQUE, qui convient dans certains cas pour :

- . les cyanates (CNO)-
- . les thiocyanates (SCN)-

(N.B. Les cyanures complexes (ferrocyanures ou ferricyanures) peuvent être oxydés par voie photochimique pour donner des formes de cyanures plus toxiques.)

L'Annexe 9 décrit ces techniques et certains de leurs avantages et inconvénients. On notera que le Tableau 1 du document principal et les annexes 1 à 3 traitent également de ces solutions d'élimination. Pour les industries extractives, on consultera la section appropriée du document principal.

Les prix pratiqués en Europe pour le traitement physico-chimique des effluents liquides cyanurés varient grandement. Selon une étude réalisée à la fin de 1989 pour la Commission des Communautés européennes (CCE), quelque quatorze installations de traitement physico-chimique de sept pays des Communautés Européennes mentionnent des prix de traitement par tonne de solution de déchets contenant 50 g/litre de cyanures. Ces prix sont reportés au Tableau 1 du présent Appendice. Afin de faciliter les comparaisons, ce tableau comporte aussi des indications de prix correspondant aux boues galvaniques "ordinaires" ; l'addition de composés cyanurés à ces boues augmenterait certainement les prix facturés.

Pour les Etats-Unis, les coûts du procédé de chloration alcaline en 1987 ont été fournis par Neufeld. Le Tableau 2 du présent Appendice les indique. On peut supposer que ces chiffres représentent des coûts d'équilibre calculés pour le traitement des flux de déchets. La disponibilité moyenne d'une usine est supposée être de 291 jours par an à raison de trois équipes, ce qui semble très optimiste. Quoi qu'il en soit, même si cette disponibilité était ramenée à 250 jours par an à raison d'une seule équipe, donc à 2000 heures, et que les coûts par tonne étaient alors censés quadrupler par rapport à ceux donnés au tableau 2 de cet Appendice, le traitement des flux de déchets s'élèverait entre 5\$ et 29\$ par tonne en fonction de la capacité de traitement.

L'Agence pour la protection de l'environnement des Etats-Unis tient un inventaire des rejets toxiques qui fait état des rejets de diverses substances dans l'environnement. Pour les dix premiers mois de l'année 1989, 83 cas de dommages liés aux cyanures ont été notifiés : 3 pour l'air, 24 pour les eaux souterraines, 35 pour le sol et 21 pour les eaux de surface. La quantité totale de matières cyanurées rejetée était de 2 328 tonnes réparties comme suit : 1 280 tonnes pour le secteur de la chimie organique, 926 pour la sidérurgie, 110 tonnes pour le secteur des métaux primaires et 12 tonnes pour douze autres secteurs industriels. De plus, sur les 2 328 tonnes rejetées, 430 tonnes se présentaient en phase gazeuse, 789 tonnes à l'état solide et 682 tonnes à l'état liquide, tandis que l'état des 427 tonnes restantes était inconnu. Les concentrations de cyanures libres mentionnées dans les données sur les rejets allaient de traces (moins de 1 partie par milliard) à 1 600 ppm, la moyenne approximative étant inférieure à 1 ppm. Très grossièrement, environ 2 à 3 kg d'équivalent de cyanures libres étaient rejetés dans tous les milieux aux Etats-Unis en 1989.

C. METHODES D'ANALYSE APPLIQUEES A LA DETERMINATION DES CYANURES

Les cyanures se présentent en général sous les formes suivantes :

Cyanures libres :• [CN]⁻ ou HCN [pH = 9,2)

Composés cyanurés simples: A(CN)_x (tels que Ag(CN)₂,
• •• Zn(CN)₂, Fe(CN)₂, Fe(CN)₃) et

Cyanures complexes :• A_yM(CN)_x (tels que Fe₃[Fe(CN)₆]₂
• •• et Fe[Fe(CN)₆]). D'autres métaux peuvent
• •• former des séries de complexes
• •• métal-fer-cyanure.

Où A = métal alcalin (sodium, potassium, ammonium, etc.)

• M = métal lourd (fer ferreux, fer ferrique, cuivre, cadmium, etc.)

De nombreux composés cyanurés sont faiblement solubles ou presque insolubles à un pH neutre. Les composés cyanurés et les cyanures complexes sont toujours en équilibre avec les cyanures libres. A des pH acides, la tendance à la dissociation augmente et accroît de ce fait le potentiel de formation de cyanures libres ayant des effets toxiques. A des pH alcalins, ces composés peuvent former une variété de cyanures métalliques complexes fortement solubles. La toxicité d'un composé ou d'un complexe donné, fonction de la production d'HCN, dépend donc de la constante de dissociation spécifique, la toxicité étant d'autant moindre que la liaison chimique est plus forte. En général, à des pH acides, le degré de dissociation de divers composés et complexes métal-cyanure augmente, entraînant donc un accroissement relatif de la toxicité.

La question générale des méthodes d'analyse et de la terminologie relative aux cyanures a été étudiée par le Professeur Neufeld au nom du Secrétariat. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude figurent à l'Annexe 10. Un des points clés en est que toute forme de cyanure pouvant être convertie en HCN doit se voir attribuer un rang de priorité élevée pour le contrôle réglementaire. De plus, alors que les méthodes d'analyse existantes peuvent servir à différencier les formes de cyanures à des fins de contrôle, ces méthodes peuvent ne pas être en mesure de fournir une analyse précise, du fait de l'hétérogénéité de la matrice des déchets elle-même. La stratégie d'échantillonnage et d'analyse peut donc contribuer davantage à l'exactitude que l'application de méthodes d'analyse normalisées.

On notera que dernièrement, la méthode des cyanures dissociables à l'acide faible et celle des cyanures se prêtant à la chlorination ont été largement abandonnées du fait de leur faible reproductibilité et des doutes nourris au sujet des espèces précises de cyanures qu'elles permettent réellement de mesurer. Elles sont de plus en plus remplacées par les méthodes de chromatographie en phase liquide à haute performance car celles-ci sont capables de déterminer la répartition en espèces des cyanures présents dans la matrice, ce qui permet de réaliser une bonne évaluation toxicologique.

page blanche

ANNEXES

•	•••••	Page	
1.	Exemple de formulaire de l'industrie allemande (DIN - safety data sheet)••••	51	
2.	Exemple de manuel de sécurité de l'industrie allemande•		57
3.	Détoxification des effluents cyanurés avec de l'hypochlorite de sodium•••••	67	
4.	Aperçu de l'industrie canadienne des traitements de surface (Décembre 1987)•••••	73	
5.	Déchets cyanurés aux Etats-Unis (US Industry Studies Data Base)••••	77	
6.	Liste des installations recensées au Japon comme produisant ou accueillant des déchets cyanurés••		87
7.	Méthodes recommandées au Royaume-Uni pour la prise en charge des déchets cyanurés et apparentés provenant d'un traitement thermique•••	91	
8.	Application de la chloration alcaline au traitement des flux de déchets cyanurés••••	95	
9.	Description de diverses techniques de traitement des flux de déchets cyanurés•••••	101	
10.	Techniques d'analyse et terminologie•••	109	

page blanche

Annexe 1

Exemple de formulaire d'information
de l'industrie allemande
(DIN - safety data sheet)

ANNEXE 1*

{Nom du produit commercialisé} DURFERRIT CS 730

1.1 {Caractérisation chimique}

Mélange de sels : chlorure alcalin et cyanure alcalin

1.2 {Forme} : •
 cristalline
 • • •••

1.3 {Couleur} •
 blanche •
 NH3 et de HCN

1.4 {Odeur}
 légèrement celle de

- {2. Caractéristiques physiques }
 et de sécurité}
- {2.1 Modification de l'état }
 physique}
 {Point de fusion, }
 {point de ramollissement} • 600 C approximativement
 {Point d'ébullition}
- {2.2 Densité (C) } gm/cm3
 {Densité apparente} • 900 - 1000 kg/m3
- {2.3 Pression de vapeur } • non applicable mbar
- {2.4 Viscosité} • non applicable
- {2.5 Solubilité dans l'eau} • • • g/l soluble, les
 • • • chiffres exacts ne sont
 • • • pas communiqués
- {2.6 pH} • • environ 11-13
 (100 g/l H2O)
- {2.7 Point de fusion} • • • • • ininflammable
- {2.8 Température d'inflammation} • • • • • ininflammable
- {2.9 Limites d'explosion inférieure : supérieure : }
 • • non applicable • • non communiquée
 • • non explosif
- {2.10 Décomposition thermique} • en éléments au-dessus de
 • • • • • 1500 C
- {2.11 Produits de décomposition dangereux} • • • • • aucuns si on l'utilise
 • • • • • correctement
- {2.12 Réactions dangereuses} • • • • • en contact avec des
 • • • • • acides (et du CO2!)
 • • • • • dégagement de HCN (acide
 • • • • • cyanhydrique)
 • • • • • extrêmement toxique.
 • • • • • L'HCN et l'air forment
 • • • • • des mélanges explosifs.
- {2.13 Compléments d'information}

* Feuille d'information diffusée par Degussa Limited.

{3. Transport }
{ Produit dangereux figurant dans les réglementation sur le transport des }
{ marchandises dangereuses : [X] oui [] non }
GGVE/GGVS/RID/ADR • 6.1 Numéro : 41a

OMI • • 6.1 N N.U. 1689 PG.1
{ Mesures en cas d'accident EMS } •• 6.1-04
OACI • • 6.1 N N.U. 1689 PG.1

{ Compléments d'information }

Désignation adoptée par l'ONU pour le transport : cyanure de sodium,
mélange

{4. Réglementations }
{ Etiquetage selon l'Acte des Communautés Européennes sur l'Hygiène et la }
{ Sécurité au travail (1982) : [X] oui [] non }
{ Etiquetage selon la réglementation allemande (Registre des produits }
{ chimiques depuis 1980) }
{ Symbole de risque } : T+
{ Phrases R } : 26/27/28 - 32
{ Phrases S } : 1/2 - 7 - 28 (eau) - 29 - 45
MAK (Centre d'information scientifique et technique - Allemagne)
• • ppm, 5 mg/m3, réf. à CN-
OEL (" • " •• " - Royaume-Uni)
• • ppm 5 mg/m3, réf. à CN-
• • [] contrôlé •• [X] recommandé

TLV (Centre d'information scientifique et technique - Etats-Unis)

{5. Mesures de protection, stockage et manutention }
{5.1 Mesures de protection techniques }
• Il faut assurer une bonne ventilation des zones de stockage et de
• travail, éviter la formation de poussières, maintenir les fûts
• hermétiquement clos et secs, ne pas les stocker à proximité de
• denrées alimentaires ni d'acides, ne pas utiliser de fûts en
• aluminium.

{5.2 Equipement de protection personnel }
[X] {protection respiratoire} [X] {protection oculaire } [X] {gants de }
{ protection }
Port de lunettes de protection et de gants dans les ateliers de
traitement thermique. Protection respiratoire contre le HCN et la
poussière (voir complément d'information)

{5.3 Hygiène industrielle }
Ne pas manger, boire, fumer ni mastiquer pendant la manutention des
cyanures. Bien se laver et se frotter les mains à l'eau et au savon.

{5.4 Protection contre les risques d'incendie et d'explosion }
ininflammable, non explosif

{5.5 Elimination : Si le recyclage n'est pas possible, éliminer conformément }
aux dispositions réglementaires sur l'élimination des déchets localement }
en vigueur. }
(en avvertir les pouvoirs publics si nécessaire)}
Ne pas détoxifier les effluents et ne pas les évacuer dans les égouts
collectifs. En avvertir également le fournisseur!

5.2 Complément d'information :

Normes britanniques 2091 : Poussière : boîte métallique de type C.C.,
couleur : rayures noires et grises
Gaz (cyanure d'hydrogène) : boîte métallique de type SHC, couleur :
rayures rouges/blanches et grises

{6 Mesures en cas d'accident et d'incendie}

{6.1 Après déversement ou perte de petites quantités}
• utiliser une pelle et un balai pour le réintroduire dans le fût.
{Fuite de gaz} voir 5.2

{6.2 Mode d'extinction pouvant convenir}
[] {eau} [] {poudre sèche} [] {mousse} [X] {brumisation d'eau}
Brumiser de l'eau sur le feu environnant, mais pas sur le conteneur s'il
est ouvert ou en feu. Ne pas projeter d'eau sur les sels fondus (voir
9)!
{Ne pas utiliser} : eau, CO2, poudre d'extinction ABC

{6.3 Secours d'urgence}•
• Veuillez vous référer au tableau Degussa "Emploi des bains de sels
• fondus en toute sécurité "

{6.4 Complément d'information}
Moyen d'extinction : le seul qui convienne : poudre sèche à base de
K2S04

{7 Informations sur la toxicité}

Pour les êtres humains : hautement toxique à l'inhalation et à
l'ingestion. L'inhalation de concentrations élevées d'environ 200 ppm et
l'absorption par voie orale de 200 à 300 mg de NaCN entraînent perte de
conscience et décès immédiat. Absorption par voie cutanée : irritation de la
peau, des yeux et des voies respiratoires, lésions du système nerveux central.

Pour les animaux : DL 50 par voie orale pour les rats : 8,35 mg/kg

{8 Informations sur les effets écologiques}

• Le NaCN est hautement toxique pour les poissons et les formes
inférieures de vie. Les concentrations maximales admissibles varient selon la
nature et la taille de l'animal, la qualité de l'eau (dureté, pureté, teneur en
oxygène, température etc.) et le temps de réaction. Exemple : Concentration
Létale pour Daphnia magna 3-4 mg CN-/l et CL pour Escherichia coli 0,0004-0,1
mg CN-/l.
• Avant de les rejeter dans le réseau public d'égouts ou dans les cours
d'eau, il faut détoxifier les effluents et solutions cyanurés avec de l'H2O2
par exemple. Il convient de respecter les réglementations locales.

{9 Compléments d'information}

- Veuillez vous référer à cet effet au panneau "Emploi des bains de sels fondus en toute sécurité".

Ces informations, décrivant notre produit en tenant compte des éventuelles prescriptions de sécurité, se fondent sur les connaissances et l'expérience que nous avons acquises à ce jour. Elles sont données en toute bonne foi, mais sans aucune garantie explicite ou implicite à propos de la qualité et des propriétés de notre produit.

Annex 2

Exemple de manuel de sécurité de
l'industrie allemande

ANNEXE 2*

MANUEL D'INSTRUCTIONS DE SÉCURITÉ

INFORMATIONS GÉNÉRALES

SELS DE CARBURATION ET DE NITRURATION

PRODUIT

CS745, CS700, CS730, CS730B, CS680,
SULFINUZ S, SULFINUZ B, SULFINUZ C,
NS1, NS2, NS450.

Utilisé dans : traitement de surface des métaux

COMPOSITION

CS745 est du cyanure de sodium
Tous les autres sels contiennent du cyanure de sodium

Autres composants :

CS700 • - chlorure de sodium
CS680 • - chlorure de sodium, carbonate de sodium
SULFINUZ B - carbonate de sodium, chlorure de potassium
SULFINUZ C - chlorure de potassium
NS2 • - cyanure de potassium
NS1 • - cyanate de potassium
SULFINUZ S - chlorure de potassium, sulfite de sodium
CS730 • - chlorure de sodium, métasilicate de sodium
CS730B • - carbonate de sodium, chlorure de sodium,
• métasilicate de sodium
NS450 • - chlorure de potassium, carbonate de potassium,
• fluorure de sodium

CLASSIFICATIONS POUR LE TRANSPORT

N N.U. 1689
• (et 1680 pour NS2)
• (et 1690 pour LHNS)

* Information diffusée par Degussa Limited.

INFORMATIONS GÉNÉRALES

CS745, CS700, CS730, etc
SELS

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

DESCRIPTION GENERALE : ... poudre ou pastilles
• • ••• gris-blanc

ACIDITE/BASICITE : ... neutre

DENSITE A 20 •••• 1000-1400 kg/m³

POINT DE FUSION•••• 550-700

POINT D'EBULLITION••• -

INFLAMMABILITE•••• ne s'applique pas

MISCIBILITE DANS L'EAU A 20 C•• 30-40%

STABILITE AU STOCKAGE

Stable pendant des années dans des fûts étanches.

PRESCRIPTIONS DE STOCKAGE

Conditionné dans des fûts en acier portant la mention POISON, à stocker dans un endroit verrouillable, sec, ventilé, à l'écart des denrées alimentaires, des acides et des matériaux inflammables.

RISQUES POUR LA SANTE

Ces sels et leurs solutions ainsi que le cyanure d'hydrogène gazeux qui s'en dégage sous l'action des acides sont extrêmement toxiques. Les solutions comme le gaz peuvent être absorbés par voie cutanée. Quel que soit le mode d'absorption, il peut s'ensuivre un empoisonnement grave. Les premiers symptômes témoignant d'un empoisonnement sont une faiblesse générale et la lourdeur des bras et des jambes, des difficultés respiratoires, des maux de tête, des vertiges, des nausées et des vomissements. Eviter la formation de poussière au cours de l'utilisation de la substance chimique. Ne pas consommer de denrées alimentaires dans la zone où ces sels sont utilisés. Ne jamais manipuler ces substances chimiques à mains nues.

Seuil : cyanure de sodium peau : 5 mg/m³

SOINS D'URGENCE

PEAU : • Laver à l'eau et au savon

YEUX : • Irriguer avec un bain oculaire

INHALATION : Soustraire à l'exposition

INGESTION : Administrer un verre plein de mélange antidote
• • des solutions A et B.

Solution A - 158 g de cristaux de sulfate ferreux
• • $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et
• • 3 g BP d'acide citrique dissous dans 1 litre d'eau
• • ••• froide distillée

Solution B - 60 g de carbonate de sodium anhydre (Na_2CO_3)
• • dissous dans un litre d'eau froide distillée.

Casser également une ampoule de nitrite d'amyle dans un mouchoir et faire inhaler les vapeurs pendant 15 à 30 secondes. Réitérer l'opération toutes les 2 à 3 minutes jusqu'à épuisement de l'ampoule. On peut utiliser une deuxième capsule. Consulter un médecin.

BRULURES AVEC DES SELS FONDUS

1) Laver abondamment la surface atteinte avec un grand volume d'eau ou une solution de bicarbonate de sodium.

2) Eliminer tout le sel solidifié restant et laver à nouveau.

3) Traiter comme une brûlure d'origine thermique en appliquant un pansement stérile et consulter un médecin ou un service médical.

PANNEAUX D'AVERTISSEMENT

LES LAISSER BIEN VISIBLES EN PERMANENCE.

EQUIPEMENT DE PROTECTION

Porter des gants en PVC pour la manutention des sels froids. Porter des lunettes de sécurité, BS2092 de qualité 1M. La zone de travail doit être ventilée par un matériel d'extraction adéquat ; laver régulièrement les blouses, NE PAS LES NETTOYER A SEC.

ACTIONS D'URGENCE

Ne pas éteindre les incendies à proximité des bains de sels avec de l'eau.

Balayer les pertes et détoxifier les résidus avec une solution d'hypochlorite de sodium (agent de blanchiment).

Les pertes de sels fondus peuvent être absorbées avec du sable sec.

REACTIONS DANGEREUSES

Réaction avec les acides, ce qui entraîne un dégagement de cyanure d'hydrogène gazeux toxique.

HCN peut aussi être libéré par des sels humides.

Seuil de HCN : peau 11mg/m³

ELIMINATION

Éliminer les déchets solides selon un procédé approuvé, Effluent Disposal Limited, Brownhills par exemple. Les solutions diluées peuvent être détoxifiées avec une solution d'hypochlorite de sodium (agent de blanchiment).

DEGUSSA LIMITED - Service LDGD

FICHE DESCRIPTIVE DU PRODUIT

DURFERRIT CS 730 (Y COMPRIS LE CS 730B UTILISE AU DEPART)

Plage de solidification 680-635 C

Plage de travail 730-950 C

Densité à 900 C 1,8 g/cm³

Gravité spécifique @ 900 C - 1,81

UTILISATIONS DU CS 730

Mis au point pour la carburation et la cémentation des aciers faiblement alliés à des épaisseurs pouvant atteindre 1,5 mm. Il est très soluble dans l'eau et facilement extrait des pièces qui ont été durcies par une trempe à l'huile. Il est donc supérieur, à cet égard, au produit Rapideep H.

Le CS 730 est d'un usage très économique. Les additions quotidiennes de sel pour maintenir le bain de CS 730 à une teneur en NaCN de 20 à 25% équivalent à environ 60% de celles normalement utilisées pour le Rapideep H dont la teneur est maintenue à 20%.

Le CS 730 apporte du carbone et de l'azote aux pièces qui y sont traitées. La plus grande partie de l'azote est présente dans les couches superficielles de la pièce, qui contiennent 0,60 à 0,75% de carbone et 0,30 à 0,50% d'azote après un temps de traitement d'une à deux heures à 950 C. La teneur en carbone est inférieure et celle d'azote supérieure à celles constatées avec le Rapideep H dans un cas similaire.

Après la trempe, la partie de la pièce qui a la dureté du verre s'étend à approximativement 50% de l'épaisseur totale et se prête donc au meulage.

Le CS 730 n'est recommandé que pour la cémentation au carbone et l'acier faiblement allié. Les aciers plus fortement alliés ne se prêtent pas à la cémentation à des profondeurs suffisantes dans le CS 730 parce que la quantité relativement élevée d'azote apporté conduit à la rétention d'une quantité excessive d'austénite et partant rend ductile la surface de la pièce. DUROFER est recommandé pour les aciers plus fortement alliés.

CONSTITUTION DU MILIEU FONDU

Les produits fondus initiaux destinés au procédé utilisant le CS 730 sont obtenus par fusion du sel de base CS 730B.

On chauffe jusqu'à fusion des sels, une couche d'Economiseur est alors ajoutée, et la température du bain est portée lentement à 900 C. Le CS 730B est ajouté jusqu'à obtention de la concentration de travail. Un moussage se produit à chaque nouvelle addition mais se résorbe rapidement et on porte le bain à la température de travail. Le moussage, parfois fort, se produit au fur et à mesure de l'élévation de température du bain, mais se résorbe rapidement une fois atteint le seuil de 950 C.

Le bain de CS 730 est régénéré avec un seul sel - le CS 730 - qui contient tous les ingrédients nécessaires pour maintenir dans le bain les conditions favorables à une carburation active. Lorsqu'on utilise le bain de travail pour la carburation à des profondeurs pouvant atteindre 1,5 mm, on teste sa teneur en cyanure à chaque nouveau cycle d'opérations en appliquant la méthode recommandée (disponible sur demande) et une quantité suffisante de CS 730 est ajoutée afin de rétablir une teneur du bain en principe actif de 25%. Lorsqu'on traite des pièces qui n'exigent qu'une carburation peu profonde (jusqu'à 0,25 mm), la teneur en cyanure ne diminue que légèrement, mais du fait d'un fort entraînement, la teneur en principe actif peut monter au-dessus de 25% lors des additions de CS 730. Dans ce cas, on peut ajouter du CS 730B pour remplacer la fraction entraînée en évitant un excès de principe actif.

Le tableau de régénération ci joint indique les additions de CS 730 pour maintenir une teneur en NaCN de 25%.

Une couche d'économiseur est maintenue à la surface du bain pour empêcher le "fumage", réduire la perte de principe actif du bain et augmenter la durée de vie de la cuve. Il faut drainer le bain quotidiennement pour en extraire la boue.

FOURS A UTILISER

Le CS 730 est utilisé dans des bains de sel à chauffage externe ou interne, le récipient étant une cuve Durferrit DUO. Les fours ont des températures de fonctionnement se situant généralement entre 730 et 900 C et sont de type Durferrit STC.

SECURITE

Afin de protéger les travailleurs, on se conformera aux recommandations générales suivantes. Des instructions de sécurité détaillées et des panneaux d'affichage sont disponibles sur demande.

1. Il faut porter des masques faciaux et des gants lors de l'introduction de sels ou de pièces à traiter dans le four et lors de leur extraction, et les opérateurs doivent se tenir derrière les écrans de protection du four pour ces manipulations.
2. Ne jamais introduire de pièce humide ni de sel humide dans les bains de sels fondus afin d'éviter que le sel ne jaillisse du bain.

3. Avant d'éteindre les fours utilisant une cuve à chauffage externe, toujours réduire le niveau de sel pour ne laisser la cuve pleine qu'aux deux tiers (en fonction de la position des brûleurs) et éviter le risque de débordement lors de la refonte. Placer un couvercle sur la cuve pendant le refroidissement et la refonte. Les sels neutres, extraits pour la raison indiquée ci-dessus sont généralement réutilisés lorsqu'on remet le four en marche, sous réserve qu'il ne se soit pas humidifié entretemps.
4. Ne jamais mélanger les sels contenant des nitrates avec des sels cyanurés, afin d'éviter tout risque d'explosion lors de l'échauffement. AS 140, AS 220, AVS 250, TR 155 et tous les sels 'Kolene', hormis le K4, contiennent des nitrates. Rapideep, File Hardening 750, CS 745, CS 730, CS 700, NS 450, NSI, NS2, NS3, les sels Noscuff et Sulfinuz contiennent des cyanures.
5. Les sels contenant des cyanures sont très toxiques. Ne pas prendre de repas à proximité des endroits où ces produits sont utilisés. Se laver les mains avant de manger.
Maintenir les sels cyanurés à distance des acides.

Tableau page 56 (à la fin)

Cuve de 50cm x 80 cm

Charge initiale pour un niveau à 85% (68 cm = 27 pouces)

•	••	GS 560•	- 142 kg
•	••	CS 730•	- 71 kg
•	•	••	Accélérateur CS - 14 kg
•	••	••	_____
•	••	••	227 kg
•	••	••	_____

Degussa limited - Service LG DG Additions de Durferrit CS 730 au bain de CS 730 pour porter la teneur en cyanure du milieu fondu à 25% de NaCN. (Il peut être nécessaire de prélever une petite partie du milieu fondu en fonction des conditions, pour permettre le renouvellement du sel et entretenir le niveau donné).

Des additions de CS 730 sont nécessaires pour faire passer la teneur en NaCN à 25% du poids.

Résultats d'essai

• 24%•	23%•	22%•	21%•	20%	19%	18%	17%
• 4.0•	8.0•	12.0•	15.5•	19.0	22.0	25.5	29.0

Annexe 3

Détoxification des effluents cyanurés
avec de l'hypochlorite de sodium

ANNEXE 3*

DETOXICATION DES EFFLUENTS CYANURES AVEC DE L'HYPOCHLORITE DE SODIUM (14/15%)

L'hypochlorite de sodium constitue un traitement reconnu pour la détoxification des effluents cyanurés. Le cyanure est converti en cyanate non toxique.

Pour assurer une conversion rapide et sans à-coups, l'effluent doit avoir un pH qui ne soit pas inférieur à 11. La solution d'hypochlorite de sodium est fortement alcaline et aucune addition supplémentaire de substance alcaline pour maintenir le pH à cette valeur n'est nécessaire en temps normal.

Quantité d'hypochlorite nécessaire

Les quantités relatives d'hypochlorite de sodium et de cyanure de sodium sont de 9 litres d'une solution d'hypochlorite de sodium à 14/15% par kilogramme de cyanure de sodium à 100%. De cette manière, la quantité d'hypochlorite est, comme il se doit, en excès de 20%. Si un effluent contient par exemple 100 ppm de NaCN, 1 litre d'hypochlorite suffit largement pour 1000 litres d'effluent. L'annexe 1 définit une méthode pour déterminer la quantité de cyanure de sodium présente dans l'effluent, mais il n'est pas absolument nécessaire de déterminer la teneur en cyanure avant d'appliquer le traitement à l'hypochlorite. Un simple essai avec de l'iodure d'amidon indiquera la présence de chlorure en excès dans l'effluent. On ajoute de l'hypochlorite jusqu'à obtention d'un essai positif. Les papiers à l'iodure d'amidon sont blancs et bleuissent lorsqu'on les plonge dans un liquide contenant un résidu de chlorure. Une coloration bleue franche indique que la détoxification est complète et qu'il y a un excès de chlorure résiduel.

Dans certaines circonstances, il peut ne pas être autorisé d'évacuer un effluent contenant un excès d'hypochlorite résiduel. Les détails d'une méthode simple de déchloration de l'effluent avant évacuation, utilisant du thiosulphate de sodium, sont donnés dans cette note.

Installation nécessaire

Il est recommandé de traiter les effluents par lots pour s'assurer qu'une quantité suffisante d'hypochlorite est ajoutée et garantir un temps de contact suffisant.

Une cuve rectangulaire en acier doux est nécessaire, avec une capacité permettant de contenir les effluents évacués au cours d'une journée si leur volume ne dépasse pas 7500 litres environ. Si le débit d'effluent est supérieur, il peut être souhaitable d'installer deux cuves ou plus et d'effectuer le traitement plus d'une fois par jour.

* Information diffusée par Degussa Limited.

Les cuves de détoxication doivent se situer à l'air libre et peuvent être remplies par gravité ou par pompage. Il faut les équiper de :

- (a) une évacuation à l'égout par le fonds de la cuve
- (b) si elle n'est pas fermée et équipée d'un tuyau d'aération, prévoir une rampe de protection à environ 20 à 35 cm au-dessus du bord de la cuve pour empêcher les travailleurs de respirer l'atmosphère directement au-dessus de la surface de la solution. Si la cuve se trouve au-dessous du niveau du sol, il est indispensable de prévoir un garde-fou pour empêcher la chute de personnes dans la cuve.
- (c) Prévoir un tuyau plongeur (d'un diamètre d'environ 7,5 cm) se terminant à quelques centimètres au-dessus du fonds de la cuve, à travers lequel ajouter de l'hypochlorite.
- (d) Prévoir un agitateur. Une solution pratique consiste en une palette en bois de 30 cm sur 45 cm, percée d'orifices de 2,5 cm et fixée perpendiculairement à l'extrémité d'une longue tige de bois, dépassant de la cuve d'environ 30 cm ; on peut aussi utiliser de l'air comprimé.

Mode d'exploitation

- 1 Introduire dans la cuve de détoxication la quantité d'effluent à traiter.
- 2 Diluer l'hypochlorite dans deux à trois volumes d'eau, dans un fût en bois par exemple.
- 3 Ajouter l'hypochlorite dilué par le tuyau plongeur dans lequel on fait ensuite circuler de l'eau pour minimiser la corrosion.
- 4 En restant au vent par rapport à la cuve, déplacer la palette d'avant en arrière pendant quelques minutes jusqu'à obtention d'un mélange parfait.
- 5 Laisser reposer pendant 15 minutes.
- 6 Prélever un échantillon de solution avec un papier imbibé d'iodure d'amidon pour s'assurer de la présence d'hypochlorite en excès.
- 7 Laisser reposer pendant une demi-heure à une heure puis rejeter à l'égout.

Précautions générales

Il est toujours préférable de traiter les effluents dilués fréquemment plutôt que de laisser monter la concentration de cyanure et de les traiter à intervalles irréguliers. En général la concentration de cyanure de la solution à traiter ne doit pas dépasser 500 ppm.

Propriétés et manipulation de l'hypochlorite de sodium

Description du produit

L'hypochlorite de sodium se présente sous forme d'un liquide clair, jaune tirant sur le vert, avec une légère odeur de chlore. Au moment de la fabrication, il contient 14 à 15% de chlorure disponible en poids ainsi qu'un petit pourcentage de soude caustique libre. La solution pèse 1,5 kg/l et chaque litre contient donc approximativement 227g de chlore.

Conditionnement

L'hypochlorite de sodium est généralement fourni dans des conteneurs en plastique de 10 gallons (37 litres) dont la fermeture est munie d'un dispositif de ventilation.

Précautions d'usage

Laver immédiatement les éclaboussures sur la peau à l'eau froide et dans le cas d'une éclaboussure dans l'oeil, laver abondamment l'oeil avec de l'eau et consulter un médecin.

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN CYANURE DE SODIUM
DANS LES EFFLUENTS DES BAINS DE SELS FONDUS

REACTIFS :

Solution au nitrate d'argent N
• • 50

Solution concentrée d'ammoniac (0,88 S.G.)

Cristaux d'iodure de potassium

Pastilles de soude caustique

METHODE :

Prélever un échantillon de 250 ml, ajouter une petite quantité de soude caustique, agiter jusqu'à dissolution complète de la soude caustique et filtrer à travers un papier filtre Whatman N 4. Ajouter quelques cristaux d'iodure de potassium et 4 à 5 ml d'ammoniac concentré et titrer jusqu'à obtention d'une opalescence permanente présentant une teinte jaune avec AgNO₃ N .

• • 50
• •

CALCUL :

1 ml AgNO₃ N = 0,002 g NaCN
• 50

NaCN présent en parties par million

= titration x 0,002 x 1 000 000
• 250

= titration x 8

c'est-à-dire qu'une quantité d'AgNO₃ N/50 de 1 ml pour titrer un échantillon de 250 ml correspond à 8 ppm de NaCN

•
La méthode ci-dessus convient jusqu'à une concentration de 100 ppm de NaCN. Si la concentration est supérieure :

Utiliser un échantillon de 500 ml et titrer avec AgNO₃ N
• • 10
• •

Alors, ppm NaCN = titration AgNO₃ N x 0,01 x 1,000 000
• 10

• 500

• = titration x 20

Dans ces conditions, avec une forte concentration de NaCN en ppm, il n'est pas indispensable d'ajouter de la soude caustique.

page blanche

Annexe 4

Aperçu de l'industrie canadienne des
traitements de surface (Décembre 1987)

APERÇU DE L'INDUSTRIE CANADIENNE DES TRAITEMENTS DE SURFACE (DÉCEMBRE 1987)

1. Environ 55 pour cent des 539 ateliers de traitement de surface qui ont répondu au questionnaire de l'enquête de 1983/1984 sont situés en Ontario et 24 pour cent au Québec. Le marché des traitements de surface est étroitement relié à la fabrication des produits et n'a pas augmenté. La plupart des ateliers sous-traitants et des ateliers captifs sont petits et comptent moins de dix employés. Quelques ateliers plus grands sont situés en Ontario.
2. La nature et la quantité des déchets des traitements de surface n'ont pas beaucoup changé depuis 1973. Les modifications apportées aux procédés pour diminuer les incidences sur l'environnement des opérations de traitement de surface sont peu importantes. Le cyanure est toujours très utilisé bien que le cyanure de zinc soit parfois remplacé par le chlorure de zinc ou une solution alcaline dans les opérations de placage. Les opérations de nickelage et de cuivrage sans courant ont doublé mais cela n'augmente pas la production de déchets.
3. La moitié seulement des ateliers de traitement de surface épurent leurs eaux usées avant de les rejeter. La plupart utilisent une ou plusieurs des méthodes recommandées pour réduire la consommation d'eau. Le nombre de systèmes de récupération n'a pas augmenté depuis 1973.
4. Seulement 52 pour cent des ateliers qui utilisent le cyanure déclarent mesurer les teneurs des rejets liquides cyanurés ou épurer ces rejets. En revanche, 82 pour cent des ateliers qui utilisent le chrome déclarent mesurer les teneurs des rejets liquides, récupérer le chrome ou épurer des rejets ; 38 pour cent des ateliers qui indiquent l'existence de liquides de procédé épuisé déclarent procéder à une épuration alors que 17 pour cent déclarent recourir à l'élimination à l'extérieur.
5. Beaucoup de répondants n'ont pas indiqué la quantité ou le mode d'élimination des boues résiduaire. On sait que tous les ateliers de traitement de surface produisent des déchets solides ; 56 pour cent seulement l'ont indiqué. Beaucoup d'entreprises ne tiennent pas de registres sur les quantités et l'élimination des boues.
6. Un tiers des répondants ont déclaré des mesures de lutte contre les émissions atmosphériques. Les émissions atmosphériques indiquées sont notamment les brouillards acides, les composés organiques volatils et les particules. Le volume des émissions reste à préciser.
7. La surveillance des eaux usées est plus fréquente qu'en 1973, qu'elle soit exercée par les entreprises elles-mêmes ou par les différents niveaux de gouvernement. Les effluents de plus de la moitié des entreprises ont fait l'objet de mesures. Toutefois, le degré de mise en application varie beaucoup d'une province à l'autre. De même, les mesures visant à faire respecter les règlements varient beaucoup d'une municipalité à l'autre.

8. Le recours aux méthodes de diminution de la consommation d'eau a progressé de 50 pour cent depuis 1973 et il en est fait état dans la plupart des provinces. Toutefois, quelques compagnies indiquent toujours la dilution comme procédé d'épuration des effluents.

9. Soixante-treize pour cent des ateliers rejettent leurs effluents dans les égouts séparatifs municipaux, proportion qui est relativement inchangée par rapport aux données de l'enquête de 1973. En Ontario, plus de 95 pour cent des ateliers rejettent leurs effluents dans des égouts municipaux. Les deux tiers de ces ateliers ont indiqué des rejets de moins de 5000 m³/an d'eaux usées ; environ un tiers d'entre eux rejettent plus de 10 000m³/an d'eaux usées.

10. Sur les 174 sociétés qui ont indiqué l'utilisation de bains de placage cyanurés, seules 63 ont indiqué l'utilisation de procédés électrolytiques à pression et température élevées ou d'autres procédés de décomposition du cyanure. Le chrome est utilisé par 211 entreprises, mais au plus 158 d'entre elles épurent ou récupèrent le chrome hexavalent. Les échanges d'ions et l'évaporation constituent les deux procédés de recyclage utilisés le plus fréquemment en Ontario.

11. Bien que plus de la moitié des entreprises aient indiqué qu'elles épuraient leurs eaux usées, seulement 15 pour cent d'entre elles ont indiqué les coûts d'épuration. Les sociétés qui ont indiqué des coûts annuels d'épuration compris entre 0 et 10 000\$, entre 10 000 et 50 000\$ et plus de 50 000\$ sont respectivement au nombre de 26, 26 et 30.

page blanche

Annexe 5

Déchets cyanurés aux Etats-Unis
(US Industry Studies Data Base)

ANNEXE 5

DECHETS CYANURES AUX ETATS-UNIS
INDUSTRY STUDIES DATA BASE (ISDB)

QUANTITE TOTALE 47108879,584 (toutes les quantités sont exprimées en tonnes)

NOMBRE DE FLUX 363

SECTEUR INDUSTRIEL : COKE ET SOUS-PRODUITS DU COKE

QUANTITE TOTALE 38926980.6

MATRICE•	# FLUX	QUANTITE•	•	MODE DE TRAITEMENT		
•	NOTIFIEE					
LIQUIDES	103	38678924.6	99.36%	NPDES*	29926301	77.37%
AQUEUX•	•	•	•	POTW**•••	7593715•19.63%	
•	•	•				
BOUES•	•30	148538	0.38%	MISE EN DECHARGE•	9034•	6.08%
•	•	•	•	TRANSPORT HORS DU SITE	13520	9.10%
•	•	•	•	POTW•••	52243•	35.17%
•	•	•	•	NPDES•••	69243•	46.62%
LIQUIDES	• 2	137	0.00%	INCINERATION••	137	100.00%
ORGANIQUES	•	•				
RESIDUS•	• 5	3796	0.01%	RECYCLAGE/	3749	98.76%
SOLIDES•	•	•	•	REUTILISATION		
•	•	•	•	STOCKAGE	45	1.19%
•	•	•	•	MISE EN DECHARGE	1	0.03%
•	•	•	•	TRANSPORT HORS DU SITE	1	0.03%
GAZ•	• 4	95585	0.25%	REJET DANS••	86000•	89.97%
•	•	•	•	L'ATMOSPHERE		
•	•	•	•	INCINERATION••	8165•	8.54%
•	•	•	•	COMBUSTION EN CHAUDIERE	1300•	1.36%
•	•	•	•	REUTILISATION/••	120•	0.13%
•	•	•	•	RECYCLAGE		
TOTAUX•	144	38926980.6	100.00%			

* Système national d'élimination des rejets polluants.

** Installation publique de traitement des eaux.

SECTEUR INDUSTRIEL : COMPOSES ORGANIQUES INDUSTRIELS

QUANTITE TOTALE 3356623.18

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • NOTIFIEE

MATRICE	# FLUX	QUANTITE	MODE DE TRAITEMENT
LIQUIDES AQUEUX	37	2646183	78.83% • INJECTION • 1472633 • 55.65%
			• SOUTERRAINE
			• NPDES • 1161368 • 43.89%
			• POTW • 12167 • 0.46%
BOUES	2	640911	19.09% • INJECTION • 640270 • 99.90%
			• SOUTERRAINE
LIQUIDES ORGANIQUES	10	58458.18	1.74% • INCINERATION • 3637 • 6.22%
			• COMBUSTION • 53727 • 91.91%
			• EN CHAUDIERE
			• RECYCLAGE/ • 1091 • 1.87%
			• REUTILISATION
RESIDUS SOLIDES	19	10907	0.32% • MISE EN DECHARGE • 8151 • 24.73%
			• RECYCLAGE/ • 1557 • 14.28%
			• REUTILISATION
			• COMBUSTION • 1182 • 10.24%
			• EN CHAUDIERE
GAZ	2	164	0.00%
TOTAUX	70	3356623.18	100.00%

SECTEUR INDUSTRIEL : GALVANOPLASTIE

QUANTITES TOTALES 321068.909

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • NOTIFIEE

MATRICE	# FLUX	QUANTITE	MODE DE TRAITEMENT
LIQUIDES AQUEUX	49	320389.313	99.79% • POTW • 265760.8 • 82.95%
			• PAS DE TRAITEMENT • 54529 • 17.02%
			• DEFINITIF
			• TRANSPORT HORS • 25.97 • 0.01 %
			• DU SITE
			• RECYCLAGE/ • 3.26 • 0.00%
			• REUTILISATION
BOUES	12	196.316	0.06% • TRANSPORT HORS
			• DU SITE • 192.12 • 97.86%
			• INCINERATION • 2.5 • 1.27%
			• MISE EN DECHARGE • 1.14 • 0.58%
LIQUIDES ORGANIQUES			
RESIDUS SOLIDES	14	483.28	0.15% • TRANSPORT HORS • 474.48 • 98.18%
			• DU SITE •
			• MISE EN DECHARGE • 8.8 • 1.82%
GAZ			
TOTAUX	75	321068.909	100.00%

SECTEUR INDUSTRIEL : PESTICIDES ORGANIQUES

QUANTITES TOTALES 1382800.96

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • NOTIFIEE

LIQUIDES	12	1382186	99.96%	• NPDES	1310909	94.84%
ORGANIQUES	•	•	•	• POTW	68819	4.98%
•	•	•	•	• INJECTION SOUTERRAINE	2458	0.18%
BOUES	2	546	0.04%	• MISE EN DECHARGE	546	100.00%
LIQUIDES	2	68	0.00%	• INCINERATION	68	100.00%
ORGANIQUES	•	•	•	•	•	•
RESIDUS	6	0.96	0.00%	• REUTILISATION/	0.96	100.00%
SOLIDES	•	•	•	• RECYCLAGE	•	•
GAZ	•	•	•	•	•	•
TOTAUX	22	1382800.96	100.00%	•	•	•

SECTEUR INDUSTRIEL : PLASTIQUES ET RESINES

QUANTITES TOTALES 54573.245

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • NOTIFIEE

LIQUIDES	5	53673.03	98.35%	• NPDES	53636	99.93%
AQUEUX	•	•	•	• INCINERATION	37.03	0.07%
BOUES	1	0	0.00%	• NPDES	•	•
LIQUIDES	3	682	1.25%	• INCINERATION	254	37.24%
ORGANIQUES	•	•	•	• COMBUSTION	428	62.76%
•	•	•	•	• EN CHAUDIERE	•	•
RESIDUS	6	7.215	0.01%	• INCINERATION	7.215	100.00%
SOLIDES	•	•	•	•	•	•
GAZ	6	211	0.39%	• COMBUSTION	194	91.94%
•	•	•	•	• EN CHAUDIERE	•	•
•	•	•	•	• TORCHE	17	8.06%
TOTAUX	21	54573.245	100.00%	•	•	•

SECTEUR INDUSTRIEL : RECYCLAGE DES HUILES USEES

QUANTITES TOTALES 110808.69

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • • NOTIFIEE

LIQUIDES	4	100225.32	90.45%	• POTW	98103.5	97.88%
AQUEUX	•	•	•	• PAS DE TRAITEMENT	2121	2.12%
•	•	•	•	DEFINITIF		
BOUES	1	0	0.00%	• TRANSPORT HORS DU SITE		
LIQUIDES ORGANIQUES						
RESIDUS	6	10583.37	9.55%	• MISE EN DECHARGE	10583.37	100.00%
SOLIDES						
GAZ						
TOTAUX	11	110808.69	100.00%			

SECTEUR INDUSTRIEL : PRODUITS ORGANIQUES BROMES

QUANTITES TOTALES 3

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • • NOTIFIEE

LIQUIDES	2	0	0.00%	• POTW		
AQUEUX						
BOUES						
LIQUIDES ORGANIQUES						
RESIDUS	2	3	100.00%	• MISE EN DECHARGE	3	100.00%
SOLIDES						
GAZ						
TOTAUX	4	3	100.00%			

SECTEUR INDUSTRIEL : PRODUITS CHIMIQUES DE TRAITEMENT DU CAOUTCHOUC

QUANTITES TOTALES 13988

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • • NOTIFIEE

LIQUIDES	3	12570	89.86%	• PAS DE TRAITEMENT	12570	100.00%
AQUEUX	•	•	•	• DEFINITIF		
BOUES	•	•				
LIQUIDES ORGANIQUES						
RESIDUS	2	1418	10.14%	• MISE EN DECHARGE	1418	100.00%
GAZ						
TOTAUX	5	13988	100.00%			

SECTEUR INDUSTRIEL : COMPOSES ORGANIQUES CHLORES DIVERS

QUANTITES TOTALES 2412992

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • • NOTIFIEE

LIQUIDES	1	2406364	99.73%	• NPDES••	2406364	100.00%
AQUEUX						
BOUES	2	6628	0.27%	• MISE EN DECHARGE	6628	100.00%
LIQUIDES ORGANIQUES						
RESIDUS SOLIDES						
GAZ	1	0				
TOTAUX	4	2412992	100.00%			

SECTEUR INDUSTRIEL : EXPLOSIFS

QUANTITES TOTALES 446656

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • • NOTIFIEE

LIQUIDES	1	446656	100.00%	• POTW••	446656	100.00%
AQUEUX						
BOUES						
LIQUIDES ORGANIQUES						
RESIDUS SOLIDES						
GAZ						
TOTAUX	1	446656	100.00%			

DECHETS CYANURES ORGANIQUES
INDUSTRY STUDIES DATA BASE (ISDB)

QUANTITE TOTALE • 1173305 (toutes les quantités sont exprimées en tonnes)
NOMBRE DE FLUX 48

SECTEUR INDUSTRIEL : COMPOSES ORGANIQUES INDUSTRIELS

QUANTITE TOTALE 1166034

MATRICE •	# FLUX	QUANTITE •	MODE DE TRAITEMENT
•	•	•	•
	NOTIFIEE		
LIQUIDES	14	1096777	94.06% • INJECTION SOUTERRAINE 720864 65.73%
AQUEUX •	•	•	• NPDES •• 365625 • 33.34%
BOUES			
LIQUIDES	6	60903	5.22% • INJECTION SOUTERRAINE 14182 • 23.29%
ORGANIQUES	•	•	• COMBUSTION EN •• 46091 • 75.68%
•	•	•	• CHAUDIERE
RESIDUS	11	8354	0.72% • MISE EN DECHARGE • 8072 • 96.62%
SOLIDES •	•	•	• INCINERATION 208 2.49%
•	•	•	• REUTILISATION/ • 72 0.86%
•	•	•	• RECYCLAGE
GAZ			
TOTAUX •	31	1166034	100.00%

SECTEUR INDUSTRIEL : PESTICIDES ORGANIQUES

QUANTITE TOTALE 1477

MATRICE •	# FLUX	QUANTITE •	MODE DE TRAITEMENT
•	•	•	•
	NOTIFIEE		
LIQUIDES	2	604	40.89% • POTW 604 100.00%
AQUEUX			
BOUES •	2	870	58.90% • NPDES ••• 806 • 92.64%
•	•	•	• INCINERATION •• 64 • 7.36%
LIQUIDES ORGANIQUES			
RESIDUS •	1	3	0.20% • MISE EN DECHARGE • 3 100.00%
SOLIDES			
GAZ			
TOTAUX •	5	1477	100.0%

SECTEUR INDUSTRIEL : TEINTURES ET PIGMENTS

QUANTITE TOTALE 5419

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • • NOTIFIEE

LIQUIDES 3 • 4682 86.40% • POTW••• 4682 100.00%
 AQUEUX
 BOUES •
 LIQUIDES 3 • 737 13.60% • INCINERATION•• 19 • 2.58%
 ORGANIQUES
 RESIDUS SOLIDES • • • REUTILISATION/•• 718 • 97.42%
 • • • RECYCLAGE
 GAZ
 TOTAUX • 6 • 5419 100.00%

SECTEUR INDUSTRIEL : PLASTIQUES ET RESINES

QUANTITE TOTALE 17

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • • NOTIFIEE

LIQUIDES 1 • 0 0.00% • POTW
 AQUEUX
 BOUES • •
 LIQUIDES 1 • 17 100.00% • PAS DE TRAITEMENT • 17 100.00%
 ORGANIQUES • • • FINAL NOTIFIE
 RESIDUS SOLIDES •
 GAZ
 TOTAUX • 2 • 17 100.00%

SECTEUR INDUSTRIEL : COMPOSES ALIPHATIQUES CHLORES

QUANTITE TOTALE 297

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • • NOTIFIEE

LIQUIDES
 AQUEUX
 BOUES
 LIQUIDES ORGANIQUES
 RESIDUS • 3 297 100.00% • MISE EN DECHARGE • 297 100.00%
 SOLIDES
 GAZ
 TOTAUX • 3 297 100.00%

SECTEUR INDUSTRIEL : COMPOSES ORGANIQUES BROMES

QUANTITE TOTALE 61

MATRICE • # FLUX QUANTITE • MODE DE TRAITEMENT
 • • NOTIFIEE

LIQUIDES
 AQUEUX
 BOUES
 LIQUIDES 1 61 100.00% • INCINERATION•• 61 100.00%
 ORGANIQUES
 RESIDUS SOLIDES
 GAZ
 TOTAUX• 1• 61 100.00%

page blanche

Annexe 6

Liste des installations recensées au Japon
comme produisant ou accueillant des déchets cyanurés

ANNEXE 6

LISTE DES INSTALLATIONS RECENSEES AU JAPON
COMME PRODUISANT OU ACCUEILLANT DES DECHETS CYANURES

(Boues, déchets acides et déchets alcalins)

- Installations productrices de déchets dangereux -

- 26 Fabrication de pigments inorganiques
- a) Installations de lavage
 - b) Installations de filtration
 -
 - c) Installations de lavage des gaz résiduels
- 27 Fabrication de produits chimiques inorganiques
- a) Installations de filtration
 - b) Centrifugeuses
 - c) Réacteurs
 - d) Installations de lavage des gaz
- 28 Fabrication de dérivés de l'acétylène (procédé au carbure)
- a) Installations de production d'acétylène par voie humide
- 32 Fabrication de teintures à base de pigments synthétiques
- a) Installations de filtration
 - b) Installations de lavage à l'eau
 - c) Décanteurs centrifuges
 - d) Installations de lavage des gaz résiduels
- 33 Fabrication de plastiques synthétiques
- a) Installations de lavage à l'eau
 - b) Décanteurs centrifuges
 - c) Installations de lavage des gaz résiduels

- 34 Fabrication de caoutchouc synthétique
- a) Installations de lavage à l'eau
 - b) Installations de concentration du latex
 - c) Installations de sédimentation (gomme butadiène-styrène, etc.)
- 37 Industries pétrochimiques
- a) Installations de distillation et de refroidissement rapide
 - (acrylonitrile)
 - b) Installations de récupération de méthanol et réacteurs (méthacrylate de méthyle monomère).....
- 46 Fabrication de composés chimiques organiques
- a) Installations de lavage à l'eau
 - b) Installations de filtration
 - c) Installations de lavage des gaz résiduels
- 47 Fabrication de produits pharmaceutiques
- a) Installations de filtration
 - b) Installations de séparation
 - c) Mélangeurs
 - d) Installations de lavage des gaz
- 50 Fabrication de réactifs chimiques
- a) Installations de traitement
- 61 Industrie sidérurgique
- a) Installations de séparation du goudron et de séparation gaz-liquide
- 63 Fabrication de produits métalliques et industrie d'équipement
- a) Installations de trempe
 - b) Installations de traitement de surface (électrolyse)

- 64 Production de gaz de ville et de coke
 - a) Installations de séparation du goudron et de séparation gaz-liquide
 - b) Installations de refroidissement et de lavage y compris les
 - installations de désulfuration

- 66 Ateliers de galvanoplastie

- 68 Développement photographique
 - a) Installations de lavage automatique

- 71 Laboratoires de recherche en sciences et technologies
 - a) Installations de lavage
 - b) Installations de trempe

- Fabrication de métaux précieux
 - a) Installations de raffinage au cyanure

- Installations de traitement des boues, déchets acides et déchets alcalins issus d'installations produisant de déchets dangereux.

Annexe 7

Méthodes recommandées au Royaume-Uni pour la prise en charge
des déchets cyanurés et apparentés provenant d'un traitement thermique

ANNEXE 7

METHODES RECOMMANDEES AU ROYAUME-UNI POUR LA PRISE EN CHARGE DES DECHETS CYANURES ET APPARENTES PROVENANT D'UN TRAITEMENT THERMIQUE

(D'après le Document sur la gestion des déchets du Royaume-Uni n 8, 2ème révision)

1. Il est courant d'accumuler les déchets salins [(a) du paragraphe 2 de l'Appendice] dans les fûts d'origine prévus pour l'approvisionnement en sel lorsqu'ils sont puisés hors du bain. D'autres types de récipients sont également utilisés. Ces fûts ainsi que d'autres déchets à teneur élevée en cyanures doivent être stockés en un lieu sûr auquel seules certaines personnes autorisées ont accès. Les fûts porteront une étiquette mentionnant clairement et sans ambiguïté la nature de leur contenu, "DECHETS CYANURES" par exemple, et l'étiquette comportera chaque fois que possible le numéro d'identification de la substance (SIN), le code d'action en cas d'urgence (EAC) et le symbole de mise en garde contre le risque approprié au contenu et défini par le Health and Safety Executive. L'entrée de la zone de stockage sera également signalée par le SIN et l'EAC. Si les fûts de stockage servent également au transport routier à destination de décharges, les conteneurs et l'étiquetage se conformeront aux Réglementations sur les substances dangereuses (transport routier sous emballage etc).

2. Tout le personnel susceptible de manipuler les déchets sera convenablement instruit des règles de sécurité, renforcées par l'apposition permanente d'un avis bien visible à proximité immédiate des conteneurs afin de s'assurer que les sels résultant d'autres traitements thermiques ne se mélangent pas avec les cyanures et réciproquement. Le port de vêtements de protection adéquats y compris des gants sera exigé pour la manutention des déchets cyanurés afin d'éviter toute possibilité de contact avec la peau. Il est impératif de se laver les mains après chaque manipulation. Il convient de souligner l'importance que présentent, d'une manière générale, de bonnes méthodes de travail dans l'emploi et l'élimination des produits cyanurés, en particulier pour éviter que des déchets soient produits en quantité excessive, contaminent d'autres matières ou soient contaminés par celles-ci. [On observera la "Cautionary Notice" (Avertissement) SHW 385 du Health and Safety Executive intitulée "Cyanide poisoning" (Empoisonnement au cyanure)].

3. Tous les déchets cyanurés résultant du traitement thermique sont des déchets contrôlés et soumis aux clauses de la Partie I de la Loi sur la lutte contre la Pollution de 1974. On ne peut en particulier les éliminer qu'en dehors du site de production, dans une installation en possession d'une autorisation délivrée par les autorités chargées de l'élimination et conformément à tous les termes applicables de l'autorisation. Les producteurs de déchets confirmeront que toute installation qu'ils ont l'intention d'utiliser, y compris les installations de stockage intermédiaire ou de transfert, est dûment autorisée. S'il est convenu de faire transférer les

déchets au point d'élimination par un tiers, le producteur s'assurera que le transporteur est pleinement au fait de la nature des déchets, qu'il est en mesure de fournir les véhicules et le matériel appropriés ainsi que le personnel adéquatement formé, et qu'il se conformera aux réglementations de transport (y compris les Réglementations sur les déchets spéciaux). Tout rejet, dans les égouts ou les eaux de surface, d'un effluent résultant d'un traitement sur le site de production sera soumis à une autorisation par le Service des Eaux.

4. Les déchets considérés comme spéciaux selon les critères du Règlement sur la lutte contre la pollution de 1980 (Déchets spéciaux) seront transportés et évacués conformément aux stipulations de ces règlements.

5. Le traitement chimique des déchets solides et liquides est une méthode d'élimination acceptable du point de vue de l'environnement à condition qu'un contrôle et une surveillance adéquats soient exercés par un personnel compétent. Des procédés exploités industriellement existent dans un certain nombre d'entreprises d'élimination de déchets.

6. Le rejet en mer de certains déchets peut être considéré comme acceptable du point de vue de l'environnement, mais ne sert plus que rarement, voire jamais, pour les quantités produites au Royaume-Uni, dans la mesure où il existe d'autres solutions à terre. Les conditions régissant le rejet en mer sont précisées dans les autorisations accordées au titre de la Loi sur le rejet en mer de 1974, (mais voir 3.5.1.).

7. La mise en décharge est une méthode d'élimination qui convient à certains types, quantités ou concentrations de déchets cyanurés. Il est recommandé que :

- a) Là où le site offre un degré appréciable de confinement,•
 - les déchets cyanurés ne contiennent pas plus de 1 000 g/m³, la
 - moyenne du site n'étant pas supérieure à 10 g/m³ (en poids de CN).
- b) Là où les couches sous-jacentes ne permettent qu'une migration lente
 - des lixiviats, les chiffres correspondants sont de 10 et 1 g/m³.
- c) Là où les couches sous-jacentes permettent une migration rapide des
 - lixiviats, les déchets cyanurés ne doivent pas contenir plus de
 - 1 g/m³.

Ces limites doivent être considérées comme des lignes directrices. La couche supérieure des déchets cyanurés doit être couverte peu après le dépôt et il convient de veiller à ne pas stocker des déchets acides au même endroit.

8. Au Royaume-Uni, l'incinération semble presque exclusivement limitée, à bon escient, à l'élimination de déchets huileux et doit se faire selon des conditions réglementées.

9. D'autres méthodes peuvent être envisagées lorsqu'elles sont appropriées et justifiées du point de vue de l'environnement.

10. Les méthodes les plus utilisées (et recommandées) sont les suivantes:

Pour les déchets énumérés au Paragraphe 6 du document principal:

a,b,d par traitement chimique

c par traitement chimique (ou mise en décharge, après traitement si nécessaire)

e par mise en décharge (après traitement si nécessaire)

f par traitement chimique ou mise en décharge selon la composition

g par traitement chimique

h par incinération

i par incinération ; et par traitement chimique si les déchets ont été séparés de l'huile.

11. Les pots à ferraille, les outils et autres éléments semblables qui ont été en contact avec les sels de traitement thermique doivent être décontaminés par des méthodes adéquates avant d'être vendus comme ferraille, ou, s'ils ont été contaminés à un degré nuisible, avant élimination s'il s'agit de mise en décharge.

12. Il est important d'examiner attentivement les méthodes de travail avant d'exécuter toute opération de démolition ou de construction susceptible de donner lieu à des quantités appréciables de ferraille contaminée. L'échantillonnage et l'analyse avant démolition sont souvent souhaitables, de même que peut l'être le tri des déchets en fonction de leur degré de contamination. La décontamination chimique peut être admise sur le site sous le contrôle d'un expert.

Annexe 8

Application de la chloration alcaline au traitement
des flux de déchets cyanurés

ANNEXE 8

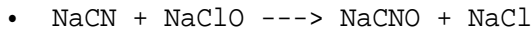
APPLICATION DE LA CHLORATION ALCALINE AU TRAITEMENT DES FLUX DE DECHETS CYANURES

A. METHODES UTILISEES AU JAPON

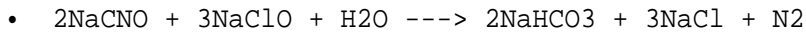
Les déchets cyanurés peuvent être convertis en produits non dangereux par traitement adéquat. Au Japon, la méthode par chloration alcaline est couramment employée.

Dans les eaux résiduaires à concentration relativement faible de cyanure, celui-ci est décomposé en hydrogénocarbonate et en azote à l'aide d'hypochlorite de sodium. La réaction se fait en deux étapes.

1ère étape pH = 10

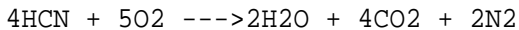
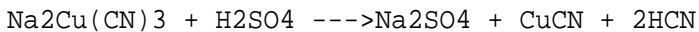


2ème étape pH = 8



Les complexes cyanurés de métaux comme le fer et le nickel étant stables, l'hypochlorite de sodium ne peut pas les décomposer.

Les eaux résiduaires contenant de fortes concentrations de cyanure peuvent être traitées avec des méthodes telles que l'oxydation électrolytique, l'évaporation-solidification et la décomposition par un acide. L'efficacité du procédé d'oxydation électrolytique diminue lorsque la concentration de cyanogène devient inférieure à 1 000 ppm. Dans la méthode par évaporation-solidification, les eaux résiduaires s'évaporent et les cyanures se solidifient ; le cyanogène, porté à haute température, se décompose alors par oxydation en dioxyde de carbone et en azote. La décomposition par un acide nécessite l'addition d'un acide aux eaux usées cyanurées et la combustion du cyanure d'hydrogène ainsi produit pour le décomposer en dioxyde de carbone et en azote. Dans cette dernière méthode également, les complexes cyanurés de fer, nickel, etc. ne sont pas décomposés.



Les procédés d'évaporation-solidification et de décomposition par un acide sont utilisés au Japon. La solidification au ciment de boues cyanurées n'est pas souhaitable, le cyanogène étant lixivié. En présence de métaux lourds comme le fer dans les boues, la décomposition par oxydation peut s'effectuer facilement par calcination à environ 500 C.

B. REMARQUES GENERALES CONCERNANT LE PROCEDE DE CHLORATION ALCALINE
(D'APRES NEUFELD)

CONDITIONS D'EXPLOITATION CARACTERISTIQUES :

Installation à un ou deux bacs : (installation à deux bacs préférable)

Pour une installation à deux bacs :

Bac 1 : ••pH••• 10 à 12

- ••temps de séjour*• 30 à 60 minutes
- ••addition d'une substance
- ••alcaline•• 3,1 à 3,4 kg/kg CN
- ••potentiel
- ••d'oxydo-réduction• +350 à +400 millivolts
- ••chlorure :•• 2,7 à 3,0 kg/kg CN

Bac 2 : ••pH••• 8,0 à 8,5

- ••temps de séjour•• 30 à 60 minutes
- ••addition d'une substance
- ••alcaline•• 4,2 à 4,6 kg/kg CN
- ••potentiel d'oxydo-
- ••réduction•• + 600 millivolts•
- ••chlorure•• 4,1 à 4,5 kg/kg CN

REMARQUES :

- . Les cyanures de nickel, cobalt, argent ou or sont oxydés lentement mais restent traitables avec des temps de séjour suffisants.
- . La chloration alcaline ne peut pas oxyder efficacement les complexes cyanurés stables de fer, de nickel et de zinc.
- . Les produits chimiques organiques, les huiles, etc. auront une "demande de chlore" qui augmentera de manière significative la consommation de réactif.
- . La chloration alcaline donne lieu à une oxydation du métal et à la production de boues d'hydroxydes : cette méthode doit être suivie (a) d'une précipitation ou d'une coagulation/floculation/sédimentation, et (b) de procédures de traitement des boues, et de fixation et/ou de stabilisation pour l'élimination.

* Les systèmes en continu opèrent de façon optimale à CN < 100 mg/l. La possibilité de libérer du CNCl dans le bac 1 lorsque des concentrations élevées de CN (plusieurs milliers de mg/l) y sont introduites suscite des préoccupations. Le traitement par petites quantités à un pH élevé est suggéré pour des concentrations élevées de CN.

SCHEMA DU
PROCEDE DE CHLORATION ALCALINE

EAUX RESIDUAIRES••	•	BAC D'EGALISATION
BACS DE CHLORATION •••	••	• SOLUTION D'UNE SUBSTANCE
ALCALINE •••	•	ALCALINE ET
• •••	•	D'HYPOCHLORITE DE
	•	SODIUM
BAC • •••	•	CHAUX HYDRATEE
DE PRECIPITATION		
• ••		
CLARIFICATEUR•••	•	DEBORDEMENT
ECOULEMENT	•	• EFFLUENT
FILTRE • •••	•	PHASE
• •••	•	AQUEUSE
BOUES TRAITÉES		

AVANTAGES ET INCONVENIENTS

DE LA CHLORATION ALCALINE

- AVANTAGES :
- 1. • Technologie éprouvée présentant des capacités attestées de destruction des cyanures.
 - 2. • Conception modulaire ; extensions aisées
 - 3. • Possibilité d'automatisation ; ne fonctionne pas à des régimes sévères de température et de pression ; ne nécessite pas de travail spécial. (mais exige une surveillance vigilante du pH et du potentiel d'oxydo-réduction)
 - 4. • production de boues : nulle pour les installations de traitement de HCN, Ca, K, ou NaCN dissous.

INCONVENIENTS :

- 1. • Production de boues : le fer (ferro et ferricyanures) formera des boues ; d'autres complexes cyanurés de métaux lourds peuvent s'oxyder lentement et former des précipités qui à leur tour nécessiteront un traitement.
- 2. • Traitement des résidus a posteriori : oxydation énergétique ou fixation, solidification, enrobage avant mise en décharge.

page blanche

Annexe 9

Description de diverses techniques de traitement
des flux de déchets cyanurés

ANNEXE 9

DESCRIPTION DE DIVERSES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES FLUX DE DECHETS CYANURES

(D'APRES NEUFELD)

A. OZONATION AVEC OU SANS RAYONS UV



. L'ozonation en continu forme du CO₂ et de l'ammoniac ; non rentable.

. Le cyanate (et le SCN) peut être décomposé dans de bonnes conditions économiques par oxydation biologique à un pH neutre.

[NOTES SUR L'OZONATION]

Les limites de cette méthode tiennent souvent au transfert en masse de l'ozone à l'eau.

Selon l'Agence pour la protection de l'environnement, les conditions optimales sont les suivantes :

pour CN < 20 mg/l : O₃/CN 1-1,5 (mole/mole)
pour CN > 40 mg/l : O₃/CN 1,8-2,8 (mole/mole)

. L'élément le plus coûteux est l'électricité :

Pour la production d'ozone à partir d'air :
6-8 kWh/livre d'O₃ pour le seul générateur d'ozone
10-13 kWh/livre d'O₃ au total, y compris le traitement de l'air, le séchage, etc.

Pour la production d'ozone à partir d'oxygène :
3-4 kWh/livre d'O₃ pour le seul générateur d'ozone
7-12 kWh/livre d'O₃ au total (+ coût du réactif oxygéné)

AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE L'OZONATION AVEC OU SANS RAYONS UV

AVANTAGES :

- 1- Technologie éprouvée et disponible dans le commerce, semblable à la technologie souvent utilisée pour la désinfection de l'eau.
- 2- L'oxydation du métal par l'ozone donne des boues plus filtrables que par chloration alcaline.

INCONVENIENTS :

- 1- oxydant non sélectif : non viable pour les déchets contenant des produits organiques (à utiliser pour les déchets ne contenant que des cyanures)
- 2- ne convient pas aux déchets encombrants, à n'utiliser qu'en solution aqueuse
- 3- moins rentable que la chloration alcaline
- 4- les méthodes ozone/UV sont en cours d'étude.

B. TECHNOLOGIES D'ELIMINATION DES CYANURES A L'AIDE DE SOUFRE

. Ensemble de technologies novatrices d'élimination des cyanures

- * évite les problèmes de CNCl
- > évite de produire des dérivés chlorés comme dans la •
- CHLORATION ALCALINE
- * évite les frais d'investissement élevés comme dans l'ozonation ou
- l'oxydation par voie humide

. Trois techniques de base :

POLYSULFURE ; SO₂ ; ET SULFATE DE FER

#1) CONVERSION DES POLYSULFURES EN THIOCYANATES

- $CN^- + [S_xS]^{-2} \Rightarrow SCN^- + [S_{x-1}S]^{-2}$

OBTENTION DE POLYSULFURES :

- A) polysulfure de sodium ou d'ammonium
- ou polysulfure de calcium (soufre de chaux)
 - $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} + (\text{X}-1)\text{S} \Rightarrow \text{Na}_2\text{S}_x + \text{H}_2\text{O}$

#2) OXYDATION DES CYANURES AU SO_2 (INCO METALS CO.)

- $\text{CN}^- + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{SO}_4$
(catalyseur au cuivre à raison de 50 mg/l de sulfate de cuivre ;
pH 9-10)

- . les métaux précipitent de la solution sous forme d'hydroxyde
- . le cyanure de fer est éliminé par précipitation sous forme de cyanoferrate de cuivre (ou de nickel ou de zinc) insoluble : $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$
- . le cyanate est un produit final qui peut à son tour nécessiter un traitement

#3) PRECIPITATION/SEDIMENTATION DE SULFATE DE FER

- $\text{Fe}^{+2} + \text{cyanures libres} \Rightarrow \text{Fe}_3(\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{-3})_2$ précipité

AVANTAGE :

- . méthode peu coûteuse surtout lorsque le sulfate ferreux est disponible à l'état de déchet ;

INCONVENIENTS :

- . les cyanures ne sont pas détruits ;
- . les cyanoferrates risquent de se décomposer en CN (à la lumière du jour) ;
- . les boues sont relativement volumineuses, il peut être nécessaire de les enrober ;

C. IL EXISTE DES TECHNIQUES INDUSTRIELLES DE DESTRUCTION DES CYANURES, MAIS ELLES DONNENT GÉNÉRALEMENT DES CYANATES OU DES THIOCYANATES SOLUBLES, OU DES BOUES DE CYANURES COMPLEXES

EXEMPLE :

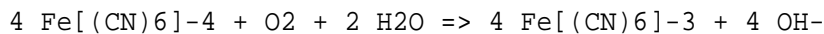
-
- OXYDATION AU PEROXYDE D'HYDROGENE
- (PROCEDE KASTONE, DUPONT CORPORATION)
- . Disponible dans le commerce ;

- . Limité presque exclusivement aux flux de déchets où le chlore et l'hypochlorite ne pourraient être utilisés (phénols, etc.)
- . Ne convient pas aux boues, aux déchets organiques, etc. là où se produirait une oxydation d'autres espèces chimiques et où les coûts de réactifs seraient élevés ;
- . convient notamment aux déchets cyanurés de zinc ou de cadmium

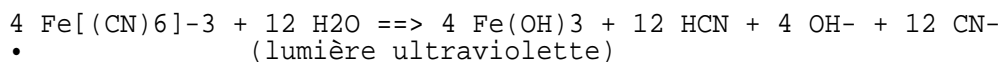
PROBLEME ET TRAITEMENT DES CYANURES COMPLEXES :

- . LES FERROCYANURES ET LES FERRICYANURES SONT CONSIDERES COMME NON
- TOXIQUES POUR LES ETRES HUMAINS, MAIS DU HCN PEUT SE FORMER PAR
- HYDROLYSE ET PAR OXYDATION
-

a) Oxydation des ferrocyanures en ferricyanures :



b) Oxydation photochimique pour donner de l'hydroxyde de fer et des cyanures



taux d'oxydation à la lumière du jour ==> 25 pour cent de la concentration originale demeure après cinq jours avec disparition complète dans les 10 à 12 jours¹.

(1) Hendrickson, T.N., Daignault, L.G. "Treatment of Complex Cyanide Compounds for Reuse or Disposal" EPA R2-73-269 (Juin 1973)
(Traitement des composés cyanurés complexes en vue de leur utilisation ou de leur élimination.

TECHNOLOGIES EXISTANTES POUR LE TRAITEMENT DES CYANURES COMPLEXES :

OXYDATION A L'OZONE :

- procédé en plusieurs étapes comportant
- a) conversion par l'ozone du ferrocyanure en ferricyanure ;
(réaction semblable à celle décrite ci-dessus)
- b) conversion du ferricyanure en cyanure ;
$$\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{-3} = \text{Fe}^{+3} + 6\text{CN}^{-}$$
- c) oxydation du cyanure en cyanate ;
$$\text{CN}^{-} + \text{O}_3 \Rightarrow \text{CNO}^{-} + \text{O}_2$$
- d) oxydation du cyanate par l'ozone ;
$$4 \text{CNO}^{-} + 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{O}_3 \Rightarrow 4 \text{HCO}_3^{-} + 4\text{NH}_4^{+} + 4\text{OH}^{-} + 9\text{O}_2$$
- Note 1 : l'oxydation donne de l'ammoniac comme produit final
- Note 2 : cette étape n'est pas rentable, l'oxydation biologique est plus adaptée dans certains cas.

CONCLUSION : DU FAIT DE LA FORMATION POSSIBLE DE CYANURES TOXIQUES A PARTIR DE CYANURES COMPLEXES ;

- ET DU FAIT DE L'EXISTENCE DE TECHNOLOGIES ADAPTEES ;
- . LES CYANURES COMPLEXES DOIVENT ETRE DETRUIITS ET IL EST INTERDIT DE LES REJETER DANS L'ENVIRONNEMENT.

ICI Biological Products •• PROCÉDE ICI DE DÉTOXIFICATION DES
• •••• CYANURES - CYANURE HYDRATASE

CYANURE HYDRATASE ICI, caractéristiques du produit :

- . BIOCATALYSEUR (ENZYME)
- . PRODUIT PAR FERMENTATION A PARTIR D'UN CHAMPIGNON
- . SOUS FORME DE Poudre, PASTILLE OU EN SOLUTION, ADAPTE AUX APPLICATIONS
- . ACTIVITE ELEVEE ; 1 KG PEUT TRAITER JUSQU'A 50 KG CN- ;
• de 5000 ppm à < 10 ppm en 6 heures, < 1 ppm si nécessaire
- . LARGE EVENTAIL D'APPLICATIONS
- . CHIMIE :
• $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCONH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$
- . POUR UN FONCTIONNEMENT OPTIMAL, MAINTENIR LA TEMPERATURE A 30-35 C ET
• LE pH A 8 - 8,5
- . PEUT NECESSITER LA DILUTION DES EFFLUENTS ;
• 10 000 ppm niveau maximal,
• 5 000 ppm optimum
- . CERTAINS COMPLEXES METAL-CYANURE SONT TRAITES ; BIEN QUE DES
• COMPLEXES FORTS A BASE DE Fe ET DE Cu PAR EXEMPLE NE SOIENT PAS
• TRAITES, LE CYANURE LIBRE PEUT ETRE TRAITÉ EN LEUR PRESENCE.
- . LES CYANURES ORGANIQUES (NITRILES) PEUVENT ETRE TRAITES APRES UN
• PRE-TRAITEMENT ALCALIN.

LA CYANURE HYDRATASE ICI est un moyen efficace de détoxification des cyanures qui présente les avantages suivants :

- . UNE REDUCTION DE LA CHARGE CHIMIQUE DANGEREUSE POUR L'ENVIRONNEMENT
- . UN PRODUIT SOUPLE, DE MANIPULATION ET D'UTILISATION SURES
- . DES CARACTERISTIQUES ECONOMIQUES INTERESSANTES PAR RAPPORT AUX METHODES DE TRAITEMENT CLASSIQUES

- ••• REPRESENTATION D'UN SYSTEME
- ••• CLASSIQUE DE TRAITEMENT PAR LOTS

L'enzyme de détoxification des cyanures peut être utilisée dans des systèmes de traitement par lots ou en continu selon la configuration du processus, la capacité et les débits volumiques par exemple. Notre équipe de soutien technique vous conseillera sur le système le mieux adapté à vos besoins précis.

Dans sa forme la plus simple, le produit pulvérisé peut être ajouté à des réacteurs de traitement par lots contenant du cyanure provenant de sources diverses. Citons comme exemple des cuves ou citernes de collecte des effluents, ou des réacteurs d'où le produit chimique requis a pu être récupéré, le sous-produit ou le cyanure en excès résiduels étant traités avant la mise en décharge. Dans un autre cas d'application, on utilise l'enzyme pour détruire la fraction résiduelle de cyanure provenant de l'acétone cyanodrine, après transport et rejet du produit chimique.

Annexe 10

Techniques d'analyse et terminologie

ANNEXE 10

CYANURES : TECHNIQUES D'ANALYSE ET TERMINOLOGIE

(D'APRES LE PROF. R. NEUFELD)

I. METHODES GENERALES

a) CYANURES TOTAUX : Cette technique repose sur la décomposition de presque tous les complexes métal-cyanure plus les cyanures libres. La décomposition est réalisée par distillation au reflux de l'échantillon pendant une heure dans des conditions très acides, le gaz HCN qui en résulte étant absorbé dans une solution alcaline. Les complexes fer-cyanure fortement liés sont décomposés par addition de MgCl₂ servant de catalyseur (ou, quand le procédé est automatisé, par exposition de l'échantillon à la lumière ultraviolette). Certaines méthodes préconisent que soit répété le reflux d'acide pour maximiser la récupération de cyanures à partir d'échantillons contenant des complexes cyanurés fortement liés et à partir d'échantillons de boues ou de solides. Les cyanures libres qui en résultent sont mesurés selon les méthodes classiques.

b) CYANURES APTES A LA CHLORATION : L'objet de cette méthode est de différencier les formes de cyanures toxiques des formes non toxiques. Cette différenciation repose sur le principe que certains cyanures simples rapidement dissociés entraînent une toxicité immédiate ; les complexes cyanurés (comme les complexes de fer) ne sont pas faciles à dissocier et ne sont pas toxiques (sauf s'ils sont photodécomposés par les rayons ultraviolets).

De même que dans les procédés de traitement des déchets industriels, tous les cyanures simples sont oxydés au chlore de la manière suivante :

a) Formation de chlorure de cyanogène :



b) Destruction du chlorure de cyanogène entraînant la formation de cyanates à un pH alcalin :



c) Oxydation des cyanates à des pH quasiment neutres :



La méthode d'échantillonnage initiale consiste en deux distillations. L'échantillon est divisé en deux ; seule une partie est chlorée (pendant une heure à un pH 11 ou 12) avec un excès de Ca(OCl)₂. Les deux parties sont alors distillées comme dans l'essai des "cyanures totaux" afin de recueillir et mesurer les cyanures libres.

Résultats :

> Les cyanures recueillis dans l'échantillon sans chloration correspondent aux "CYANURES TOTAUX".

> La différence entre les cyanures recueillis dans les deux échantillons correspond aux "CYANURES APTES A LA CHLORATION".

NOTE : Tous les complexes cyanure-métal sont en équilibre avec HCN, la concentration (de HCN) étant fonction du pH de la solution et de la constante de dissociation du complexe cyanure-métal considéré. Le complexe à base de fer est cependant tellement lié que les procédés de chloration courants n'agissent pas sur lui. Pour résoudre cette difficulté d'analyse, les complexes de fer sont décomposés en HCN en présence du catalyseur MgCl₂ ou de lumière ultraviolette.

Comme les complexes cyanure-métal à base d'or, d'argent ou de nickel sont lentement décomposés par chloration, certains auteurs préconisent la répétition de la "Méthode des cyanures totaux"¹.

Du point de vue de la réglementation, bien que les complexes cyanure-fer ne soient pas dissociés et, de ce fait, ne soient pas toxiques, leur tendance à la photodécomposition en cyanures libres sous l'influence de la lumière ultraviolette doit entraîner un examen plus approfondi à des fins de contrôle². De la même façon, on ne peut pas considérer comme acceptable de recourir au complexage délibéré des cyanures simples avec des sels de fer en tant que mode économique de traitement des déchets.

c) CYANURES DISSOCIABLES AVEC UN ACIDE FAIBLE³ : Méthode un peu plus simple de préparation d'échantillons d'essai fondée sur la libération d'HCN à partir d'échantillons légèrement acidifiés (pH 4,5 à 6) au cours d'une distillation d'environ une heure. Cette méthode évite la décomposition des complexes cyanure-fer en n'utilisant pas de catalyseur MgCl₂ ; en revanche on ajoute de l'acétate de zinc pour rendre les cyanures de fer insolubles et supprimer toute contribution de la décomposition des complexes à base de fer. Cette méthode s'apparente à d'autres égards à la méthode des cyanures totaux. De même qu'avec d'autres méthodes, la teneur en cyanure recueillie dans la solution d'absorption alcaline peut être déterminée par des méthodes titrimétriques, colorimétriques ou électriques (électrode ionique spécifique).

En théorie, seuls les cyanures libres sont prélevés de l'échantillon et mesurés, en vertu du principe selon lequel l'étude porte en priorité sur les espèces cyanurées toxiques.

- (1) U.S. Geological Survey Procedure # 00720.
- (2) La photodécomposition des complexes cyanure-fer se fait comme suit :
$$4 \text{ Fe}[(\text{CN})_6]^{-3} + 12 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ Fe}(\text{OH})_3 + 12 \text{ HCN} + 4 \text{ OH}^- + 12 \text{ CN}^-$$

(avec lumière ultraviolette)
- (3) Egalement appelée "Roberts-Jackson Method : Woods River Modification".

AUTRES CYANOGENES : D'autres cyanogènes comme les cyanates (CNO-), les thiocyanates (SCN-) et le chlorure de cyanogène (CNCl) se rencontrent souvent dans les effluents industriels.

- a) CYANATES : Les cyanates (CNO-) peuvent présenter un intérêt pour la surveillance des déchets industriels puisqu'ils sont formés par oxydation partielle au cours de la chloration alcaline des cyanures libres. Les cyanates sont biodégradables et sont difficiles à réduire en cyanures libres.
- b) THIOCYANATES : Les thiocyanates (SCN)- sont relativement peu toxiques, toutefois, une extrême toxicité peut apparaître à la suite de réactions de chloration consécutives convertissant les thiocyanates en chlorure de cyanogène selon la formule suivante :
- $KCNS + 4Cl_2 + 4H_2O \Rightarrow CNCl + KCl + H_2SO_4 + 6HCl$
 - Cette réaction peut survenir par inadvertance au cours des réactions de chloration et de désinfection dans les usines de traitement de l'eau potable, ou au cours de phases de "pré-chloration" dans les stations d'épuration des eaux usées urbaines. Bien que les thiocyanates soient biodégradables, leur présence dans les rejets d'effluents doit être réglementée du fait de la possibilité de chloration ultérieure durant le traitement de l'eau ou des eaux usées par des utilisateurs en aval.
- c) CHLORURE DE CYANOGENE : Le CNCl est un gaz toxique très peu soluble dans l'eau. La toxicité du chlorure de cyanogène peut dépasser la toxicité du HCN dans l'eau comme dans l'air. Cette caractéristique n'est pas sans importance puisque le CNCl peut-être libéré pendant la chloration des cyanures si le pH n'est pas suffisamment alcalin (pH 11 ou 12).

II. METHODES D'ANALYSE

Les méthodes d'analyse généralement acceptées applicables aux cyanures de l'environnement sont celles des Standard Methods⁴, de l'American Society for Testing of Materials (ASTM)⁵, de l'EPA⁶ et de la U.S. Geological Survey⁸. Le lecteur se rapportera à l'une ou l'autre des méthodes pour des instructions spécifiques. Des commentaires sur les méthodes d'analyse applicables aux cyanures libres sont donnés ci-dessous :

4. STANDARDS METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1989, 17th edition) ; Section 4500-CN ; que l'on peut se procurer auprès de l'American Public Health Association, Washington DC.
5. ASTM Designation D 2036-B2 "Standard Test Methods for Cyanids in Water".
6. EPA 1.17 SW-846 method 9010 "Total and Amenable Cyanide" (1982).
7. U.S. Geological Survey Methods # 00720 "Cyanide, total recoverable ; # 00721 "Cyanide, recoverable from bottom material, dry wt, ; # 00723 "Cyanide, dissolved".

. Commentaires sur les METHODES D'ANALYSE APPLICABLES AUX CYANURES LIBRES:

- i) Les méthodes d'isolation des cyanures pour analyse reposent sur une distillation ou sur le dégagement d'HCN en milieu acide, avec absorption du cyanure d'hydrogène gazeux dans une solution basique. La solution basique est analysée par colorimétrie selon la méthode pyridine-acide barbiturique ou la méthode pyridine-pyrazolone.
- La méthode pyridine-acide barbiturique est relativement nouvelle, c'est une méthode privilégiée puisque les solutions de développement des couleurs peuvent se conserver six mois après leur préparation et être immédiatement disponibles à la demande. La méthode au pyrazolone existe depuis trente ans mais nécessite la préparation de réactifs frais le jour même de l'essai. La rapidité de l'analyse est également importante. Le réactif à l'acide barbiturique développe la couleur en huit minutes environ contre cinquante minutes dans la méthode au pyrazolone.
- ii) L'analyse par électrode cyanurée spécifique (potentiométrique) est de plus en plus répandue du fait de sa rapidité et de sa simplicité, toutefois, son utilisation n'est pas encore généralisée. Il convient de procéder à des comparaisons entre laboratoires avant que cette méthode puisse répondre aux exigences réglementaires.
- iii) Les cyanures libres (comme le NaCN ou le KCN) peuvent être déterminés par titrage au nitrate d'argent, toutefois, cette méthode n'est pas utile pour les concentrations de cyanure inférieures à 1 microgramme/litre⁸.
8. Britton, P. ; Winter, J. ; Croner, R.C., "EPA METHOD STUDY 12, CYANIDE IN WATER" EPA-600/4-84-045 (May, 1984) disponible auprès du NTIS sous la référence PB84-196674.

Tableau page 56 (à la fin)

Composition standard du milieu de fusion pour le bain CS 730 et tableau de régénération

Taille de la cuve (en pouces)		Epaisseur de sel (en pouces)	Poids de CS730B pour une épaisseur donnée (en livres)						Additions de CS730 (en livres nécessaires pour porter la teneur en cyanure à 25 % en fonction du résultat de l'essai)							
Diamètre	profondeur		1	2	3	4	5	6	6.5	7.5	24%	23%	22%	21%	20%	19%
10.5	15	10*	57	1	2.3	4	5	6	6.5	7.5						
10.5	17	12	68	1.25	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5					
.	14	14	79	1.5	2.75	4	5.5	6.5	8	9	10					
.	15	15	85	1.5	3	4.5	6	7	8.5	9.5	11					
.	16	16	90	1.5	3.25	4.5	6	7.5	9	10	11					
15.75	18	12*	149	2.75	5	7.5	10	12	15	17	19					
.	14	14	174	3	6	9	12	14	17	20	22					
.	16	16	199	3.5	7	10	13	17	20	22	25					
18	24	16*	264	4.75	9.5	14	18	22	26	30	34					
.	18	18	297	5.5	10	15	20	25	29	34	38					
.	20	20	330	6	12	17	22	27	32	37	42					
.	22	22	363	6.5	13	19	25	30	36	41	46					
24	21	14*	412	7.5	14	21	28	34	41	47	52					
.	16	16	472	8.5	17	24	32	39	46	53	60					
.	18	18	531	9.5	19	27	36	44	52	60	67					
.	20	20	589	10	21	30	40	48	58	67	75					
24	25	16*	472	8.5	17	24	32	39	46	53	60					
.	18	18	531	9.5	19	27	36	44	52	60	67					
.	20	20	589	10	21	30	40	48	58	67	75					
.	22	22	649	12	23	34	44	54	64	73	82					
.	24	24	707	13	25	37	48	59	70	80	90					

* Cuve remplie aux deux-tiers.

Appendice - Tableau 1

PRIX DU TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE (ECU PAR TONNE - BASE : 1989)
(DONNEES EXTRAITES D'UN RAPPORT A LA CCE ELABORE PAR ENVIRONMENTAL RESOURCES LIMITED - OCTOBRE 1989)

FLUX DE DECHETS :
SOLUTIONS CYANUREES
50 GRAMMES DE CYANURE PAR LITRE

FLUX DE DECHETS :
BOUES GALVANIQUES

Installation*	Pays	Prix/tonne**	Rapport+	Installation*	Pays	Prix/t
E	Allemagne	43	1,0	V	Royaume-Uni	34
P	Espagne	70	1,6	P	Espagne	41
F	Allemagne	164	3,8	E	Allemagne	43
B	France	173	4,0	H	Allemagne	50
V	Royaume-Uni	204	4,7	R	Espagne	52
W	Danemark	290	6,7	S	Royaume-Uni	74
Q	Espagne	315	7,3	F	Allemagne	80
R	Espagne	347	8,1	Q	Espagne	93
K	Allemagne	443	10,3	L	Italie	168
M	Italie	520	12,1	M	Italie	193
S	Royaume-Uni	593	13,8	J	Allemagne	410
O	Pays-Bas	695	16,2	0	Pays-Bas	620
C	France	881	20,5			
L	Italie	2012	47			

PRIX MEDIAN • • • 331
PRIX MOYEN • • • 482

PRIX MEDIAN • • • 77
PRIX MOYEN • • • 155

- * Installation commerciale autorisée à traiter ce flux de déchets.
- ** Le prix comprend l'enfouissement légal des résidus après traitement;
- + Rapport entre le prix indiqué et le prix le plus bas enregistré.

Appendice - Tableau 2

COÛTS DU PROCÉDE DE CHLORATION ALCALINE A DEUX BACS AUX ETATS-UNIS
(BASE : 1987)

Débit (tonnes/heure)••	4•	40•	400
Dépenses d'investissement (\$)	360 000	831 600•	2 989 800
Amortissement annuel (12 ans @14%) (\$)	63 000•	147 200•	527 600
Exploitation et maintenance* (\$)	147 000•	420 000•	2 762 000
Coût total par an (\$)••	211 400•	567 200•	3 289 000
Heures d'exploitation par an•	7 290•	7 090•	6 579
Tonnes traitées par an••	29 159•	283 600•	2 631 680
Coût par tonne traitée (\$)•	7.25•	2.00•	1.25

* Comprend la main d'oeuvre, l'énergie et les fluides auxiliaires, l'assurance, les taxes, le transport et l'élimination des boues, les produits chimiques (NaOH, NaOCl et la chaux), l'entretien et les frais généraux de l'usine.

END-OF-TEXT