



Année universitaire 2016-2017

Alexandre NAUDIN

Comment la caractérisation en dangerosité des boues issues de la chimie industrielle peut-elle aider à leur valorisation ?

Sous la direction de M. Arnaud PARENTY

Master Ingénierie de la Santé

Mention Evaluation et Gestion des Risques Environnementaux,
Professionnels et Sanitaires

Mémoire de fin d'études

Master 2^{ème} année

Composition du jury :

Dr. F.-O. DENAYER, Doyen de la Faculté Ingénierie et Management de la Santé (ILIS)

Dr. A. PARENTY, Maître de Conférence Associé (Université Lille 2)

M. F. DUFOSSE, Responsable HQSE (Produits Chimiques de Loos)

« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »

Antoine Lavoisier (1743 – 1794)

Remerciements

Je tiens à remercier dans un premier temps mon Directeur de Mémoire, Monsieur Arnaud PARENTY, pour sa compréhension, qui a permis la concrétisation de ce mémoire.

Je tiens par ailleurs à remercier l'ensemble du corps enseignant de la faculté Ingénierie et Management de la Santé de Loos pour ces cinq années de formation et la qualité des enseignements prodigués.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du service HQSE de la société Produits Chimiques de Loos, sans qui cette année de contrat de professionnalisation aurait été bien triste. Je tiens notamment à remercier Madame Sabine DE COCK pour son soutien et ses conseils.

Enfin, mes remerciements vont à Madame Fleurs FRECHET, pour avoir eu la patience de me supporter tout au long de cette année.

A tous, merci.

Table des matières

Introduction	1
1 Partie I Contextes réglementaire et économique liés aux boues de l'industrie chimique	3
1.1 Textes cadres relatifs aux déchets.....	3
1.1.1 En droit communautaire	3
1.1.2 En droit interne	5
1.1.3 Et ailleurs ?	6
1.2 Les boues, un marché encore inexploité.....	6
1.2.1 Les déchets en France : quelques chiffres	7
1.2.2 Les boues industrielles	8
1.3 Problématique de définition des boues industrielles	11
1.3.1 Définition d'une boue industrielle	12
1.3.2 Les contraintes liées à la gestion des boues de la chimie industrielle.....	15
1.4 Conclusion de la Partie I	16
2 Partie II Caractérisation en dangerosité des déchets.....	17
2.1 Disposition et réglementation spécifiques sur les déchets dangereux.....	17
2.1.1 En droit communautaire	17
2.1.2 En droit interne	19
2.2 Méthodologie de caractérisation appliquée aux boues de la chimie industrielles...	21
2.2.1 Méthode par attribution d'un code de la liste des déchets	21
2.2.2 Méthode par évaluation des propriétés de danger	23
2.3 Les autres enjeux de la caractérisation en dangerosité des déchets.....	33
2.3.1 Nomenclature des installations classées	33
2.3.2 Mise en décharge	35
2.4 Conclusion de la partie II	36

3	Partie III Comment la caractérisation en dangerosité des boues issues de la chimie industrielles peut-elle aider à leurs valorisations ?	37
3.1	Stratégie de gestion des déchets.....	37
3.1.1	Réutilisation dans une autre industrie	37
3.1.2	Traitement en vue d'une valorisation ultérieure.....	41
3.2	Exemple de valorisation des boues dangereuses issues de l'industrie chimique	51
3.2.1	Valorisation en cimenterie	51
3.2.2	Modification des procédés.....	56
3.3	Conclusion de la partie 3	58
	Conclusion.....	59
	Bibliographie	61
	Annexes	66

GLOSSAIRE

AFNOR : Agence Française de Normalisation

Boue : résidu organique ou minéral, correspondant à un mélange entre fraction liquide et matières solides, qui peut se trouver à l'état solide, liquide ou pâteux. La boue peut être issue du traitement des eaux ou des procédés de production.

Boue industrielle : Déchet issu des procédés de fabrication et de traitement des effluents industriels.

Boue urbaine : Déchet issu des stations de traitement des effluents urbains.

Clinker : constituant du ciment qui résulte de la cuisson d'un mélange composé principalement de calcaire et d'argiles.

Déchet : matériaux rejetés comme n'ayant pas une valeur immédiate ou laissés comme résidus d'un processus ou d'une opération.

Déchets industriels : déchets ne pouvant être mis en décharge ni être ramassés avec les ordures ménagères en raison de leur quantité ou de leur toxicité.

Déchets dangereux : déchets issus de l'activité industrielle qui représentent un risque pour la santé ou l'environnement et qui nécessitent un traitement adapté.

DREAL : Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement.

DRIRE : Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement.

ECHA : (Agence européenne des produits chimiques) agence communautaire créée par le règlement REACH, basée à Helsinki en Finlande.

Economie circulaire : concept économique s'inscrivant dans le cadre du développement durable et s'inspirant notamment de l'écologie industrielle, laquelle veut que le déchet d'une industrie soit recyclé en matière première d'une autre installation ou de la même.

Ecotoxicologie : étude des effets toxiques des agents chimiques ou physiques sur les organismes vivants et les communautés, ainsi que des voies de transfert de ces agents et leurs interactions avec l'environnement.

Eléments trace métalliques : notion remplaçant la définition des métaux lourds. Il s'agit d'un ensemble d'éléments métallique ou métalloïde plus ou moins bio-assimilables et pouvant être concentrés par la chaîne alimentaire.

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

Lixiviation : extraction de produits solubles par un solvant, notamment l'eau circulant dans le sol ou dans un substrat contenant des produits toxiques.

Sous-produit : résidu d'une préparation ou d'une extraction de matière première.

SEVESO 3 : directive européenne imposant aux Etats membres de l'Union européenne d'identifier les risques industriels présentant des risques d'accidents majeurs.

Siccité : pourcentage massique de matière sèche. La siccité peut être assimilée à l'inverse du taux d'humidité

Table des figures

Figure 1 : Part des quantités de déchet dangereux traités par mode de traitement [7]	8
Figure 2 : Logigramme de production des boues de procédé et des boues d'épuration industrielles [13]	12
Figure 3 : Logigramme de classement des déchets dangereux.....	20
Figure 4 : Processus de détermination du caractère dangereux d'une boue [19]	30
Figure 5 : Diagramme du procédé d'extraction par solvant (1 : colonne de réaction ; 2 : système de distillation ; 3 réservoir de recyclage du solvant ; compresseur et système de refroidissement) [28]	39
Figure 6 : Schéma d'une décanteuse par centrifugation [36]	43
Figure 7 : Procédé de pyrolyse [38].....	44
Figure 8 : Schéma de pyro-gazeification [38]	45
Figure 9 : Logigramme d'exemple de choix des filières de traitement et d'élimination des boues minérales hydrophiles	47
Figure 10 : Logigramme d'exemple de choix des filières de traitement des boues organique hydrophile	49
Figure 11 : : Logigramme d'exemple de choix des filières de traitement et d'élimination des boues huileuse hydrophobes.....	50
Figure 12 : Schéma de procédé d'un four rotatif [41]	52
Figure 13 : Schéma de valorisation des déchets dans un four de cimenterie [42]	54
Figure 14 : Procédé de fabrication de l'alumine [44]	57

Table des tableaux

Tableau 1 : Volumes des déchets générés par les activités économiques de l'année 2016 [7]	7
Tableau 2 : Tonnage de boues industrielle générées en fonction des secteurs industriels [9]	10
Tableau 3 : Evolution de la consistance des boues en fonction du degré de siccité [15]	14
Tableau 4 : Récapitulatif des mentions des danger HP associées aux mentions de danger H du règlement 1271/2008.....	18
Tableau 5 : Batterie de test d'écotoxicité Pandard [19].....	26
Tableau 6 : Valeurs seuils maximum des sédiments non dangereux [20]	27
Tableau 7 : test d'écotoxicité réalisés sur sédiments [20]	28
Tableau 8 : Eléments usuels de la caractérisation des déchets en laboratoire	29

Introduction

La maîtrise des impacts environnementaux est encadrée par un important arsenal réglementaire et nécessite d'importants moyens techniques ; de ce fait, elle a un poids significatif dans l'économie des activités industrielles. Ces impacts peuvent être regroupés en trois catégories [1] :

- L'épuisement progressif des ressources naturelles, renouvelables ou non ;
- Les désordres écologiques : les milieux physiques (air, eau, sol) et les milieux vivants (animaux, végétaux) sont fortement perturbés, ce qui se traduit par de nombreux effets négatifs qui vont de la perte de la biodiversité au changement climatique, en passant par la déforestation et les différentes formes de pollutions urbaines et agricoles ;
- La dispersion de substances toxiques et/ou écotoxiques : ces substances sont directement ou indirectement responsables de risques avérés pour la santé des individus.

Sous l'angle technologique, les principaux secteurs concernés par la maîtrise des impacts environnementaux sont ceux de l'économie d'énergie, de la dépollution des eaux, du traitement des effluents gazeux et de la gestion des déchets.

Alors que les économies d'énergies, de traitement de l'eau et de l'air ont rapidement été rangées par les spécialistes dans des cadres méthodologiques structurés, force est de constater que la gestion des déchets est souvent abordée un peu « en aveugle », par tâtonnement. Contrairement à l'eau ou à l'air, les déchets ne correspondent pas à une typologie unique. La pollution de l'eau ou de l'air répond à un enjeu clair : pour l'essentiel, l'apport de substances étrangères à un milieu identifié, et par conséquent, la dépollution consiste à extraire ces substances indésirables.

A l'inverse, les déchets regroupent toute la variété des espèces chimiques minérales ou organiques, naturelles ou synthétiques, seules ou en mélange. On peut considérer que chaque famille, parfois chaque déchet au sein de la famille, constitue une entité spécifique.

Au sein de ces familles, les boues occupent une place unique. De par leurs natures, leurs caractéristiques physico-chimiques, leurs compositions et leurs volumes, elles peuvent varier d'un producteur de boues à un autre, et ce même au sein d'un seul secteur industriel.

C'est particulièrement le cas des boues issues de la chimie industrielles, qui comptent tenu de la grande diversité des industries et des particularités de chaque site de production, représentent un ensemble où chaque déchet est unique, et où il n'existe pas de solutions génériques de gestion et de valorisations de ces boues.

Dans ces conditions, la gestion et l'étude de la valorisation des boues issues de la chimie industrielle constituent un véritable enjeu du développement durable, tant à cause de la réduction des espaces de stockage et l'augmentation des taxes liés à la génération de déchet, que de l'épuisement progressif des matières premières.

Tout cela va obliger les industriels à revoir leur système de gestion selon un axe plus proche de l'économie circulaire et la réutilisation des déchets en tant que matières secondaires. Cependant, comment, à l'heure actuelle, est-il possible de définir une ligne de conduite générale permettant d'aborder les différents choix de valorisation possible compte tenu des origines grandement versatiles de ces boues ?

L'étape de caractérisation, obligation réglementaire de tout producteur de déchet, est probablement la charnière permettant de faire le lien entre cette diversité et les choix de valorisation possibles. La méthodologie d'identification de la dangerosité d'une boue repose sur une approche nécessitant une connaissance exhaustive des substances présentes.

Le but de ce mémoire est de montrer que cette étape de caractérisation, bien que représentant un investissement certain pour l'industriel, est une opportunité non négligeable sur le plan économique, car elle permettra la recherche et l'identification de nouvelles voies d'élimination des boues issues de la chimie industrielle.

Ceci permettra à l'industriel de réduire ces coûts liés à l'élimination de ses boues et d'anticiper les futures réglementations qui vont probablement modifier le paysage de la gestion des déchets dans les années à venir.

1 Partie I Contextes réglementaire et économique liés aux boues de l'industrie chimique

1.1 Textes cadres relatifs aux déchets

Il est intéressant de revenir sur les textes cadres sur les déchets puisqu'ils permettent de mettre en valeurs les objectifs fondamentaux de de la réglementation des déchets, notamment sur l'aspect voué à la protection de l'environnement.

1.1.1 En droit communautaire

La directive n°75/442/CEE du 15 juillet 1975 a été adoptée peu après la publication du premier programme d'action communautaire pour la protection de l'environnement aux termes duquel il était notamment déclaré [2] :

« La meilleure politique de l'environnement consiste à éviter, dès l'origine la création de pollutions ou de nuisances plutôt que combattre ultérieurement leurs effets. A cette fin il convient de concevoir et d'orienter le progrès technique dans le but de répondre au souci de la protection de l'environnement et d'amélioration de la qualité de vie, tout en s'assurant que le coût s'y référant soit le plus réduit possible pour la collectivité. Cette politique de l'environnement peut et doit aller de pair avec le développement économique et social. Cela vaut également pour le progrès technique ».

Ce principe de base du droit communautaire de l'environnement est le précurseur de principe de développement durable et annonce les bases sur lesquelles est lancée la politique menée en matière de gestion des déchets. Ainsi, dès l'origine, la directive de 1975 préconisait que :

« Les Etats membres prennent les mesures appropriées pour promouvoir la prévention, le recyclage et la transformation des déchets, l'obtention à partir de ceux-ci de matières premières et éventuellement d'énergie, ainsi que toute autre méthode permettant la réutilisation des déchets. »

Progressivement, la hiérarchie entre les divers objectifs s'est affinée [2]. Ainsi la directive 2008/98/CE du 19 novembre 2008 relative aux déchets, dénommée autrement « Directive Cadre Déchets », précise que la hiérarchie est la suivante :

- Prévention ;
- Préparation en vue du recyclage ;
- Autre valorisation, notamment énergétique ;
- Elimination ;

La directive introduit également plusieurs définitions : le déchet, le sous-produit et la fin de statut de déchet.

La notion de déchet est définie selon les termes suivants : *« toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire »*.

Alors que depuis l'adoption de la directive n°75/442/CEE, la notion de matière secondaire ou sous-produit avait été rejeté par les autorités, cette dernière fait son entrée dans la réglementation dans les termes suivants :

« Une substance ou un objet issu d'un processus de production dont le but premier n'est pas la production dudit bien, peut être considéré comme un sous-produit et non comme un déchet au sens de l'article 3, point 1, que si les conditions suivantes sont remplies :

« A) L'utilisation de la substance ou de l'objet est certaine ;

« B) La substance ou l'objet peut être utilisé directement sans traitement supplémentaire autre que les pratiques industrielles courantes ;

« C) La substance ou l'objet est produit en faisant partie intégrante d'un processus de production ;

« D) L'utilisation ultérieure est légale, c'est-à-dire que la substance ou l'objet répond à toutes les prescriptions pertinentes relatives au produit, à l'environnement et à la

protection de la santé prévues pour l'utilisation spécifique et n'aura pas d'incidences globales nocives pour l'environnement ou la santé humaine. »

Enfin, un tout nouveau concept est introduit : la fin du statut de déchet :

« Certains déchets cessent d'être des déchets au sens de l'article 3, point 1, lorsqu'ils ont subi une opération de valorisation ou de recyclage et répondent à des critères spécifiques à définir dans le respect des conditions suivantes :

« A) la substance ou l'objet est couramment utilisé à des fins spécifiques ;

« B) il existe un marché ou une demande pour une telle substance ou objet ;

« C) la substance ou l'objet remplit les exigences techniques aux fins spécifiques et respecte la législation et les normes applicables aux produits ;

« D) l'utilisation de la substance ou de l'objet n'aura pas d'effets globaux nocifs pour l'environnement ou la santé humaine ;

Les critères comprennent des valeurs limites pour les polluants, si nécessaire, et tiennent compte de tout effet environnemental préjudiciable éventuel de la substance ou de l'objet »

1.1.2 En droit interne

La partie législative concernant les déchets est codifiée au Livre V, titre IV u code de l'environnement qui transpose avec la partie réglementaire du même code les textes communautaires. L'article L.541-1 fixe notamment pour objectifs :

« 1° En priorité, de prévenir et de réduire la production et la nocivité des déchets, notamment en agissant sur la conception, la fabrication et la distribution des substances et produits et en favorisant le réemploi, ainsi que de diminuer les incidences globales de l'utilisation des ressources et d'améliorer leur utilisation ;

« 2° De mettre en œuvre une hiérarchie des modes de traitement des déchets consistant à privilégier dans l'ordre :

« a) La préparation en vue de la réutilisation ;

« b) Le recyclage ;

« c) Toute valorisation, notamment la valorisation énergétique ;

« d) L'élimination ;

[...]

La réglementation française va donc dépasser le contexte européen en introduisant la notion de réutilisation comme étant une voie prioritaire à étudier pour les producteurs de déchets.

Les définitions communautaires sont reprises dans le code de l'environnement dans les articles suivants :

- Déchets : article L. 541-1
- Sous-produits : article L.541-4-2
- Fin de statut de déchet : article L.541-4-3

1.1.3 Et ailleurs ?

Cet ordre de priorisation n'est pas exclusif de l'union européenne. Ainsi d'autres pays, aussi bien proche de nous, comme la Suisse [3], ou plus éloignés, comme nos collègues transatlantiques du Canada et des Etats-Unis d'Amérique, ont établis le même ordre de priorité [4].

Une fois les démarches de réduction à la source et de tri des déchets effectuées, il est clair dans l'esprit collectif des pays industrialisés que le déchet peut, et doit devenir, une source d'activité et de revenus supplémentaires.

1.2 Les boues, un marché encore inexploité

De manière générale, la recherche et l'innovation dans le domaine de la gestion des déchets dans les pays industrialisés sont confiées à un organisme sous tutelle gouvernemental. Par exemple, en France il s'agira de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), qui est rattaché aux ministères de la recherche, de l'écologie et de l'énergie [5], alors qu'aux Etats-Unis ce sera le rôle de l'United States Environmental Protection Agency (US-EPA) [6].

Ces organismes ne sont pas uniquement concentrés sur à la gestion des déchets, leurs domaines d'applications étant multiples (maîtrise des énergies, urbanisme, sites et sols pollués...). L'absence d'un organisme uniquement spécialisé la gestion des déchets, ajouté à

la connotation encore négative du « déchet » dans l'esprit populaire, est sans doute à l'origine de la sous-estimation que représente le secteur de la gestion des déchets à l'heure actuelle.

Bien que depuis plusieurs décennies, des progrès aient été réalisés dans ce sens vis-à-vis du potentiel sous-jacent des déchets, beaucoup de chemin reste à parcourir.

1.2.1 Les déchets en France : quelques chiffres

Chaque année, l'ADEME fait paraître une estimation de la gestion des déchets en France. Cet outil peut permettre d'appréhender l'ampleur du potentiel encore inexploité de ce secteur, et les différentes pistes qui restent encore à explorer. A des fins de simplification, ce mémoire abordera uniquement les déchets issus des activités économiques. Le Tableau 1 reprend l'ensemble des déchets d'activités économiques produits au cours de l'année 2016.

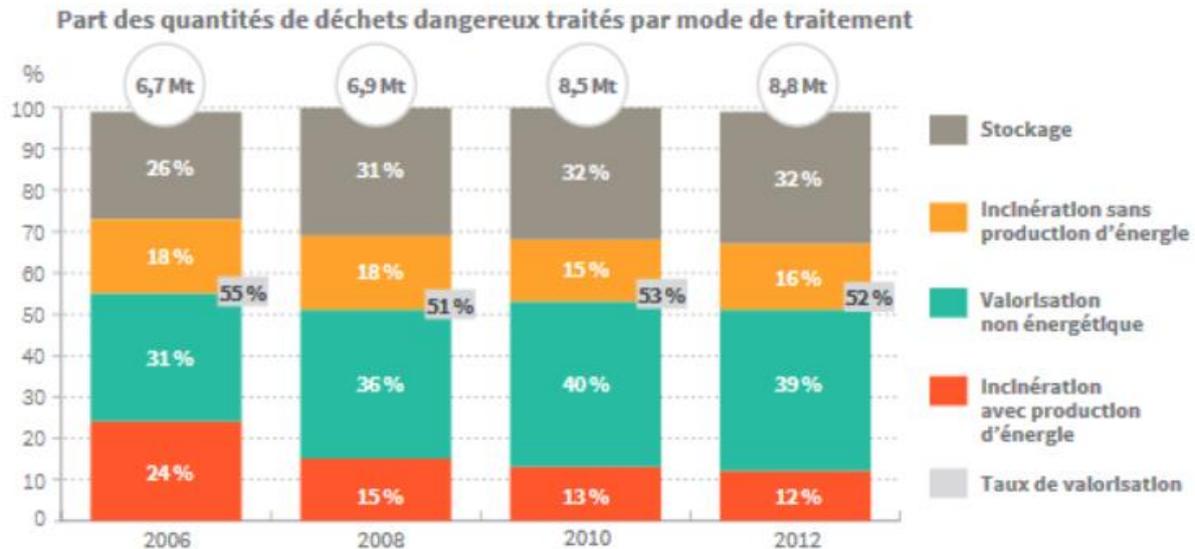
Tableau 1 : Volumes des déchets générés par les activités économiques de l'année 2016 [7]

Millions de tonnes	Déchets non dangereux	Déchets dangereux	Total
Agriculture et pêche	1	0,3	1,3
Construction	244,3	2,4	246,7
Industrie	21,6	2,8	23,1
Tertiaire	20,6	1,5	22,1
Traitement des déchets, assainissement, dépollution	14,6	4	18,6
Production et distribution d'électricité, de gaz, de vapeur et d'air conditionné	2,1		2,1
Total	303,6	11,1	314,7

Au cours de l'année 2016, 314,7 millions de tonnes de déchets ont été produites, tous secteurs d'activités confondus. La part du secteur industriel est estimée à plus de 23 millions de tonnes, dont 2,8 millions de déchets dangereux [7].

En se basant sur le tonnage de déchets produits au cours de la dernière décennie, il est possible de s'apercevoir que les volumes générés sont plutôt constants, variant seulement quelques millions de tonnes d'une année sur l'autre.

Sachant que le flux de déchet dangereux est stable dans le temps, il est intéressant de se pencher sur répartition des modes de traitements de déchets dangereux au cours des dernières années. Cette répartition est reprise dans la Figure 1.



Source : SOeS - RSD

Figure 1 : Part des quantités de déchet dangereux traités par mode de traitement [7]

Les pourcentages varient peu d'une année sur l'autre. Au total, seulement la moitié des déchets dangereux bénéficie d'une valorisation, que ce soit suite à la réutilisation du déchet par un autre industriel, soit par une valorisation énergétique. Ce qu'il est également intéressant de noter, c'est qu'une part encore non négligeable, estimée à environ un tiers du volume total, est encore envoyée en installation de stockage. Cette technique d'élimination, qui a aujourd'hui la faveur des industriels car elle est la plus simple à mettre en place, représente un coût certains qu'il est sans doute possible de diminuer.

Les déchets dangereux correspondent à une classe très vaste de déchets, certains étant facilement identifiables car ayant contenu ou ayant été générés à partir de substances dangereuses, comme les huiles de vidanges, les solvants organiques, les colles ou les résines... D'autres en revanche sont plus subtiles à identifier et à classer, car il s'agit d'un brassage complexe de plusieurs substances, qui dépend grandement du type d'industrie génératrice et des procédés de production utilisés. C'est notamment le cas des boues industrielles.

1.2.2 Les boues industrielles

Les boues industrielles et les boues urbaines étant deux types de déchets présentant de fortes similarités, il peut être utile dans un premier temps de comparer ces deux déchets,

tant au niveau des tonnages générés que des filières de traitement et d'élimination actuellement utilisées.

1.2.2.1 Production des boues urbaines et industrielles

Concernant la production de boues urbaines et industrielles, de nombreux chiffres circulent. Pour les boues urbaines, une étude réalisée par les agences de l'eau en 1998 estimait la production française à 850 000 tonnes de matières sèches par an [8]. Cette même étude avançait qu'en 2005, la part atteinte par les boues urbaines serait de l'ordre de 1 300 000 tonnes de matières sèches. De manière générale, la production des boues issues des stations d'épuration est liée à la population française, et une augmentation de la population se traduira par une augmentation de la quantité de boues urbaines produites.

L'estimation du volume de boues industrielles est plus complexe, puisque :

- Les sources de production sont diversifiées et dispersées géographiquement ;
- La quantité de boues produites dépend non seulement de la filière de traitement des eaux usées, mais aussi du secteur industriel et des techniques de production utilisés. Des ratios boues produites/matières existent et permettraient d'approcher les quantités produites sur un site, mais elles nécessiteraient de connaître avec précision la production de chaque établissement pour produire un bilan correct ;
- Les organismes de contrôle, telles que les Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL) ou les Directions régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE), connaissent les établissements producteurs de déchets. Ils peuvent ainsi disposer d'estimations chiffrées provenant des tonnages de boues éliminées en installation de stockage. Cependant, les boues enregistrées suite à leur élimination sont majoritairement des boues d'épuration industrielle, car elles sont identifiées sous l'appellation « boue issue du traitement des effluents » dans la classification des déchets. En revanche, les boues issus de procédé de fabrication ne sont pas identifiées aussi formellement, et peuvent être enregistrée sous d'autres entrées lors de leur élimination, ce qui rend ardue la réalisation de statistiques sur la production de boues industrielles.

Traditionnellement, le volume global des boues industrielles est jugé sensiblement équivalent à celui des boues résiduaire urbaines et serait proche du million de tonnes.

Ainsi, une estimation réalisée en 2001 par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement a établi un tonnage en fonction des différents secteurs identifiés (Tableau 2) :

Tableau 2 : Tonnages de boues industrielles générés en fonction des secteurs industriels [9]

Industrie	Quantité (tonne de matière sèche par an)
Alimentaire	Malterie : 720 tMS/an
	Boissons : 2 500 tMS/an
Textile	Ennoblement : 65 000 à 70 000 t/an brut
	Peignage de laine : 30 000 à 35 000 t/an brut
Papeterie	Production totale : 600 000 tMS/an
	Boues d'épuration : 440 000 tMS/an
Tannerie / Mégisserie	Désencrage : 160 000 tMS/an
Traitement de surface	Traitement de surface : 13 500 tMS/an
	Boues d'hydroxydes : 190 000 t/an
Rectification	50 000 t/an
Peinture	80 000 à 100 000 t/an
Pétrole	Boues de forage : 10 000 à 20 000 tMS/an
	Boues de raffinerie non évaluées
Chimie	Production non évaluée par la profession

Cependant, une autre étude réalisée par l'ADEME en 1994, mettait en avant un tonnage total approximatif de 1 825 000 tonnes de matières sèches [10]. Bien que ces estimations commencent à dater de plus de deux décennies, elles mettent en avant un problème de taille : la difficulté d'estimer les tonnages réels de boues industrielles générées.

Concernant les boues de la chimie industrielle, une revue réalisée en 2007 estimait à 80 000 tonnes de matières sèches par an les boues issues du traitement des effluents de la chimie organique et 23 000 tonnes par an les boues de traitement des effluents issues de la chimie

pharmaceutique [11]. Les boues issues de l'industrie minérale n'ont pas été prises en compte dans l'étude.

1.2.2.2 *Gestion des boues urbaines et industrielles*

Les informations disponibles sur les tonnages générés de boues industrielles et urbaines sont liées aux différentes filières d'élimination, qui doivent garder une trace des déchets qui leurs sont parvenus.

Si l'on s'intéresse aux différentes filières d'élimination des boues urbaines sur le territoire français, il est possible de constater que l'épandage agricole représente la majorité des techniques de dévolution (65,5 %), puis viennent ensuite la mise en décharge (16,5%) et l'incinération (12,5%). L'ultime fraction représente les boues utilisées en compostage (5,5%) [9].

Concernant les boues résiduelles industrielles, une étude menée en 2002 auprès de l'agence de l'eau Rhin-Meuse met en avant une réutilisation majoritaire des boues par un autre industriel (38,5%), puis le recyclage agricole (29%), l'incinération (19%) et enfin la mise en décharge (13%) [12].

Ces chiffres sont anciens, et cette étude, menée uniquement sur une portion du bassin nationale, se concentre essentiellement sur les boues de traitement et d'épuration des boues industrielles. Or ces boues ne représentent qu'une fraction de la production de boue industrielle en France. Ainsi une grande partie des boues générées par le secteur industriel, les boues issues directement des procédés de fabrication, sont totalement occultées lors de l'estimation de quantités générées au niveau national.

Ces données ne peuvent donc être considérées comme représentatives de la production française de boues industrielles. Ceci repose en grande partie sur la problématique que représente la définition d'une boue industrielle

1.3 *Problématique de définition des boues industrielles*

Une boue industrielle a un statut de déchet. A ce titre, son évacuation et son élimination doit être en conformité avec des réglementations de plus en plus sévères quant à leur

classification réglementaire, leur composition physico-chimique, organique et microbiologique.

1.3.1 Définition d'une boue industrielle

On peut regrouper sous le vocabulaire de « boue industrielle » un ensemble de déchets liquides, pâteux ou solides sortant du site de production. On distingue, selon l'origine, deux types de boues (Figure 2) :

- Les boues de procédés, déchets généralement pâteux issus de la chaîne de fabrication, non rejetés avec les eaux industrielles compte tenu de leurs propriétés (concentration en métaux élevées, toxicité, écotoxicité, etc.) ;
- Les boues d'épuration, qui désignent l'ensemble des phases concentrées particulières issues des opérations de séparation de phase (décantations, filtrations...) du traitement des eaux industrielles.

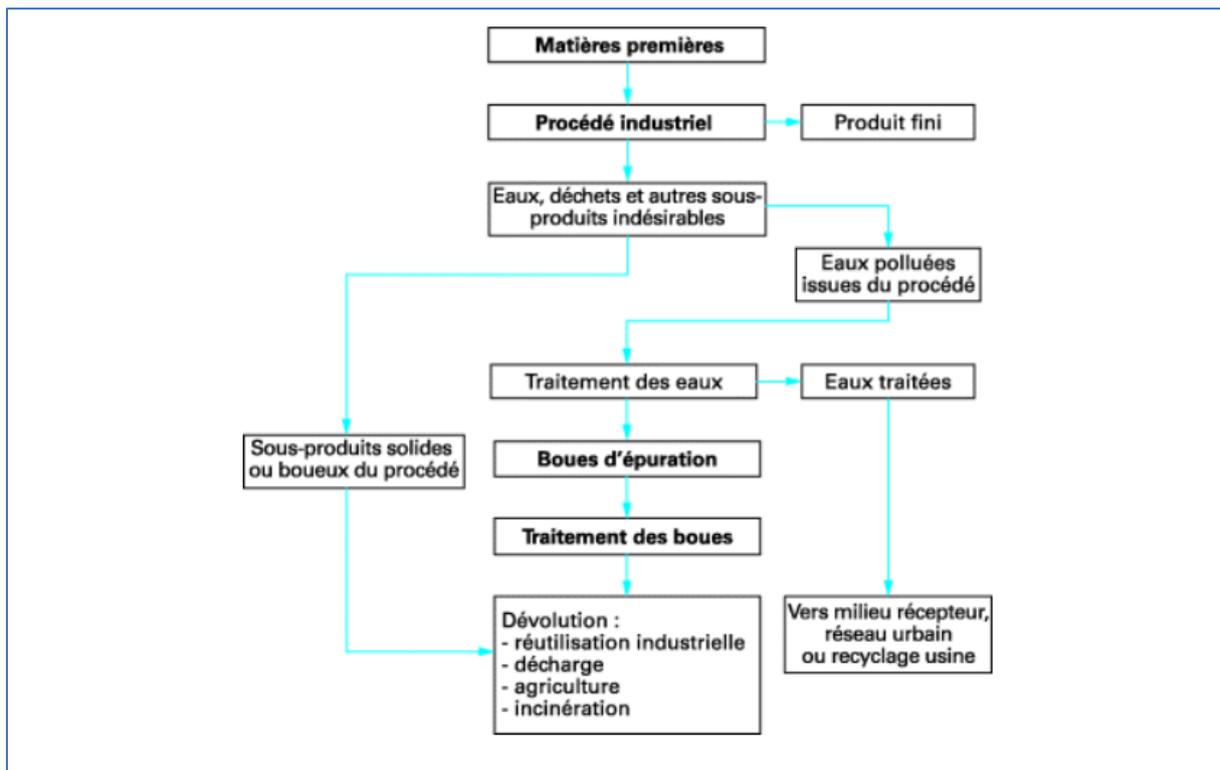


Figure 2 : Logigramme de production des boues de procédé et des boues d'épuration industrielles [13]

Il n'existe pas de classification unanimement reconnue pour les boues industrielles, il est cependant possible de les classer en fonction de la nature de la matière solide, de leur apparence physique, de la liaison eau/matrice solide, de leurs propriétés physico-chimiques.

Dix classes ont été répertoriées par les divers organismes impliqués dans la gestion et le contrôle des déchets selon l'activité de l'entreprise qui la produit. Une partie de ces boues figurent sur la liste des déchets dangereux, publiées en annexe II de l'article R.541-8 du code de l'environnement (Annexe I).

Ces dix classes de boues industrielles identifiées représentent essentiellement les boues issues du traitement des effluents. Les boues de procédé, bien trop différentes d'un site de production à un autre, car étant intrinsèquement lié aux procédés de fabrication et aux matières premières utilisés, ne peuvent pas rentrer dans les catégories de déchets telles qu'elles existent actuellement.

Au cours des dernières années, plusieurs tentatives ont eu lieu pour trouver une méthode d'harmonisation des différentes catégories de boue [14, 15, 16]. Ainsi, différentes classifications ont vu le jour. Ces classifications reposent sur la nature des matières solides, les propriétés physico-chimiques et mécaniques ou encore les potentielles techniques de traitement envisageables et seront détaillées par la suite.

Malheureusement à l'heure actuelle, aucun consensus n'a pu être trouvé.

1.3.1.1 Classification selon la nature des matières solides :

Selon la nature de matières solides (organiques ou minérales) qui composent les boues et selon les affinités de ces matières solides avec l'eau qu'elles contiennent (hydrophile ou hydrophobe), une première classification des boues résiduelles a été proposée [14].

Concernant les boues de traitement des effluents de la chimie industrielle, les différentes classes proposées sont :

- ✓ *Boues organiques hydrophiles* : c'est le type de boues le plus répandu. Ce sont principalement des boues issues d'industrie de chimie organique ;
- ✓ *Boues minérales hydrophiles* : ce sont de boues qui proviennent notamment de la chimie minérale. Elles contiennent principalement des hydroxydes métalliques ;
- ✓ *Boues huileuse hydrophobes* : ces boues proviennent notamment des industries de traitement chimiques des surfaces et des industries de pétrochimie. Elles sont caractérisées par des matières sèches denses et décantables et par la présence d'huiles et de graisse minérales en forte proportion.

1.3.1.2 Classification selon l'état physique de la boue

Les propriétés mécaniques d'une boue peuvent servir également à caractériser une boue. La consistance d'une boue va indubitablement compter pour la prise en compte de sa manutention ultérieure. Certaines notions sont utilisables pour décrire l'état physique d'une boue, et des tests de caractérisation spécifiques existent permettant de classer une boue parmi les trois états conventionnels suivants [15] :

- Etat liquide : la boue s'écoule simplement par gravité ;
- Etat plastique : la boue est alors collante ;
- Etat solide avec retrait : les boues peuvent être mises en tas sans s'affaisser.

L'état physique d'une boue dépend principalement de sa siccité, qui représente la teneur en matières sèches. Devant la diversité des boues générées, il est difficile d'identifier avec certitude des valeurs limites de siccité pour chacun des états physiques.

Cependant, les limites fixées de manière arbitraire dans le Tableau 3 peuvent donner une idée approximative de l'évolution de la consistance d'une boue en fonction de sa siccité.

Tableau 3 : Evolution de la consistance des boues en fonction du degré de siccité [15]

Siccité (%)	<10%	10 – 25 %	25 – 50 %	>50%
Etat	Liquide	Pâteuse	Solide	Granulaire

1.3.1.3 Classification en fonction de la liaison eau/matrice

Bien que les deux premières classifications puissent être applicables aussi bien aux boues de traitement des effluents qu'au boues de procédés, cette troisième forme de classification concerne essentiellement les boues de traitement des effluents, les boues de procédés étant généralement peu ou pas chargées en eau.

La proportion d'eau dans une boue, et plus exactement la manière dont cette eau est liée avec le système complexe que forment les matières organique et/ou minérale, joue un rôle par rapport à la séparation liquide-solide. La classification la plus simple distingue l'eau libre de l'eau liée, qui sera subdivisée en diverse catégorie selon l'intensité des forces d'interaction eau/particules solides. On trouve ainsi l'eau interstitielle, l'eau de surface et l'eau chimiquement liée. Cette classification peut notamment servir à évaluer le potentiel de séchage d'une boue [16]

1.3.2 Les contraintes liées à la gestion des boues de la chimie industrielle

La première contrainte à laquelle l'industriel doit faire face est la versatilité intrinsèque des boues de la chimie industrielles. En effet, que ce soit les boues issues de procédés de fabrication ou les boues issues du traitement des effluents, ces déchets forment un cortège complexe et unique qui peut varier en fonction des matières premières, des procédés de fabrication ou encore des techniques de traitements.

Ainsi, d'un site industriel à une autre, les paramètres physico-chimiques d'une boue peuvent changer, et cela au sein même d'un secteur d'activité identique. Ceci va conduire à la deuxième contrainte à laquelle les industriels doivent faire face : la définition même d'une boue. Ce que certains industriels dénommeront usuellement « boues », d'autres les identifieront comme « sous-produits de procédés » ou « résidus de procédés ». Bien que ces trois définitions soient, au final, correctes, l'absence d'une classification harmonisée devient problématique.

Ceci représente la troisième contrainte à laquelle doit faire face l'industriel, car en l'absence de classification harmonisée, chaque situation est unique et doit être étudiée indépendamment des autres. Aujourd'hui, il n'existe pas de solutions génériques de valorisation des boues de la chimie industrielle réellement identifiées, le mode de traitement le plus simple reste la mise en décharge, qui représente un coût non négligeable, sans retour d'investissement possible.

Le marché des boues industrielle est encore peu exploitée, car extrêmement opaque. En l'absence d'un organisme uniquement dédié à la gestion des déchets, la centralisation des informations pour la création d'une classification harmonisée nécessaire à l'estimation de ce marché est difficile. Les sources disponibles sont diverses et les informations bien trop éparses. Les classifications utilisées actuellement reposent sur la nature des matrices et les propriétés physiques et mécanique des boues, et non sur les propriétés chimiques, ce qui serait une piste intéressante de progrès.

1.4 Conclusion de la Partie I

Le contexte réglementaire et la conscience collective intègre la gestion des déchets au sein d'un processus de développement durable qui tend au maximum à la réutilisation des déchets.

Aujourd'hui, bien que la majorité des secteurs industriels aient intégré cette démarche généralisée dans la prise en charge de leurs déchets, certains flux restent encore malheureusement en marge. C'est notamment le cas des boues produites par la chimie industrielle. Ce retard est en partie lié à la difficulté que représente l'appréhension du potentiel de valorisation de ces boues et au manque d'informations disponibles pour les industriels en l'absence d'un organisme unique de centralisation.

La variabilité intrinsèque de ces boues, la difficulté à définir un classement harmonisé et le peu de vision sur le marché potentiel sont autant de contraintes qui poussent aujourd'hui les producteurs de boues industrielles à favoriser la mise en stockage par rapport aux techniques de valorisation.

Cependant, la modification des textes de lois correspondant à la caractérisation en dangerosité des déchets ainsi que le caractère obligatoire de cette caractérisation sont une opportunité qui peut permettre aux industriels d'exploiter la mine d'or que représente les boues de la chimie.

2 Partie II Caractérisation en dangerosité des déchets

2.1 Disposition et réglementation spécifiques sur les déchets dangereux

Il est nécessaire de comprendre en quoi consistent les récentes modifications réglementaires concernant les déchets dangereux, et comment ces modifications vont impacter la caractérisation des déchets.

2.1.1 En droit communautaire

La directive « cadre déchet » (Directive 2008/98/CE), récemment modifiée par le règlement n°1357/2014, ainsi que la décision 2000/532/CE, également récemment modifiée par la décision 2014/955/UE, constituent le cadre réglementaire communautaire de l'évaluation de la dangerosité des déchets.

Les déchets sont déclarés dangereux en fonction des propriétés indiquées à l'annexe III de la directive, telles que leur caractère comburant, explosif, inflammable, irritant, nocif, corrosif, toxique, infectieux, cancérigène, toxique pour la reproduction, mutagène, sensibilisant, écotoxique. Par ailleurs, ils sont listés dans la liste des déchets établie par la décision n°2000/532/CE, telle que modifiée par la décision n°2001/573/CE du 23 juillet 2001 qui remplace la décision n°94/904/CE du Conseil du 22 septembre 1994.

Ces récentes modifications, qui concernent les propriétés de danger des déchets, ont pour objectif de tenir compte du cadre réglementaire communautaire sur la classification et l'étiquetage des substances et mélanges imposée par le règlement 1272/2008, dit « règlement CLP », et de faire converger les deux approches en adoptant un nouveau système de classification de dangerosité des déchets intégrant les mentions de danger Hxxx en lieu et place des phrases de risques Rxxx.

La définition donnée par la directive cadre déchet d'un déchet dangereux est la suivante : « [...] Déchet dangereux : tout déchet qui présente une ou plusieurs propriétés de dangers énumérées à l'annexe III¹[...] ».

Cette définition est complétée par la décision 2014/955 indiquant que : « [...] tout déchet marqué d'un astérisque (*) sur la liste des déchets est considéré comme un déchet dangereux

¹ L'annexe III de la Directive 2008/98/CE a été remplacée par l'annexe du règlement n°1357/2014.

en vertu de la directive 2008/98/CE, sauf si l'article 20 de ladite directive s'applique. [...] Tous les autres déchets figurant sur la liste harmonisée des déchets sont considérés comme des déchets non dangereux. »

La décision 2014/955 stipule également que pour les déchets auxquels pourraient être attribués des codes correspondant à des déchets dangereux et à des déchets non dangereux, de dispositions particulières s'appliquent (cas des entrées miroirs).

Enfin, le règlement n°1357/2014, qui modifie la directive cadre déchet en remplaçant l'annexe III de ladite directive, crée les propriétés dangereuses HP1 à HP15 spécifiques aux déchets et établit un lien entre les propriétés dangereuses HP et les mentions de danger Hxxx issus du règlement CLP concernant les substances dangereuses (Tableau 4).

Tableau 4 : Récapitulatif des mentions de danger HP associées aux mentions de danger H du règlement 1271/2008

Propriétés dangereuses HP (Règlement n°1357/2014)	Mentions de danger associées (Règlement 1272/2008)
HP1 « Explosif »	H200 ; H201 ; H202 ; H203 ; H204 ; H240 ; H241
HP2 « Comburant »	H270 ; H271 ; H272
HP3 « Inflammable »	H220 ; H221 ; H222 ; H223 ; H224 ; H225 ; H226 ; H228 ; H242 ; H250 ; H251 ; H252 ; H260 ; H261
HP4 « Irritant – irritation cutanée et lésions oculaire »	H314 (si <5%) ; H315 ; H318 ; H319
HP5 « Toxicité spécifique pour un organe cible (STOT) / toxicité par aspiration »	H370 ; H371 ; H335 ; H372 ; H373 ; H304
HP6 « Toxicité aiguë »	H300 ; H301 ; H302 ; H310 ; H311 ; H312 ; H330 ; H331 ; H332
HP7 « Cancérogène »	H350 ; H351
HP8 « Corrosif »	H314 (si >5%)
HP9 « Infectieux »	-

HP10 « Toxique pour la reproduction »	H360 ; H361
HP11 « Mutagène »	H340 ; H341
HP12 « Dégagement d'un gaz à toxicité aiguë »	EUH029 ; EUH031 ; EUH032
HP13 « Sensibilisant »	H317 ; H334
HP14 « Ecotoxique »	-
HP15 « Déchet capable de présenter une des propriétés dangereuses susmentionnées que ne présente pas directement le déchet d'origine »	H205 ; EUH001 ; EUH019 ; EUH044

Il définit également les limites de concentrations caractérisant la dangerosité d'un déchet.

2.1.2 En droit interne

La liste de déchets industriels dangereux n'a été adoptée que le 15 mai 1997 en raison des difficultés engendrées par le fait qu'elle devait également assurer en droit interne la transposition de la liste communautaire des déchets dangereux.

Ce décret a été remplacé par le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 qui modifie et complète la liste des déchets. Désormais les déchets dangereux sont indiqués par un astérisque.

Ces dispositions ont été abrogées et codifiées dans le code de l'environnement aux articles R.541-7 à R.541-11 et aux annexes de l'article R.541-8, aux termes du décret n°2007-1467 du 12 octobre 2007.

Enfin, le décret du 10 mars 2016 va modifier les articles R.541-7 et suivants du Code de l'environnement afin de faciliter l'articulation entre les directives européennes et leur transposition en droit français, notamment en y intégrant la directive Cadre Déchet et la décision 2000/532/CE.

Ainsi, sont introduites dans la réglementation française deux méthodes pour évaluer la dangerosité d'un déchet :

- L'attribution d'un code de la liste des déchets ;
- L'évaluation des propriétés de danger ;

Ces deux méthodes doivent alors être mises en œuvre l'une après l'autre ; la première permettant de trancher la question du caractère dangereux d'un déchet simplement par attribution d'un code de la liste déchets ; la seconde répondant à la problématique que peuvent poser les déchets ne rentrant pas dans des catégories spécifiques, comme les boues de procédé de la chimie industrielle.

Le processus de réflexion auquel doit se soumettre l'industriel producteur de boue est repris dans la Figure 3.

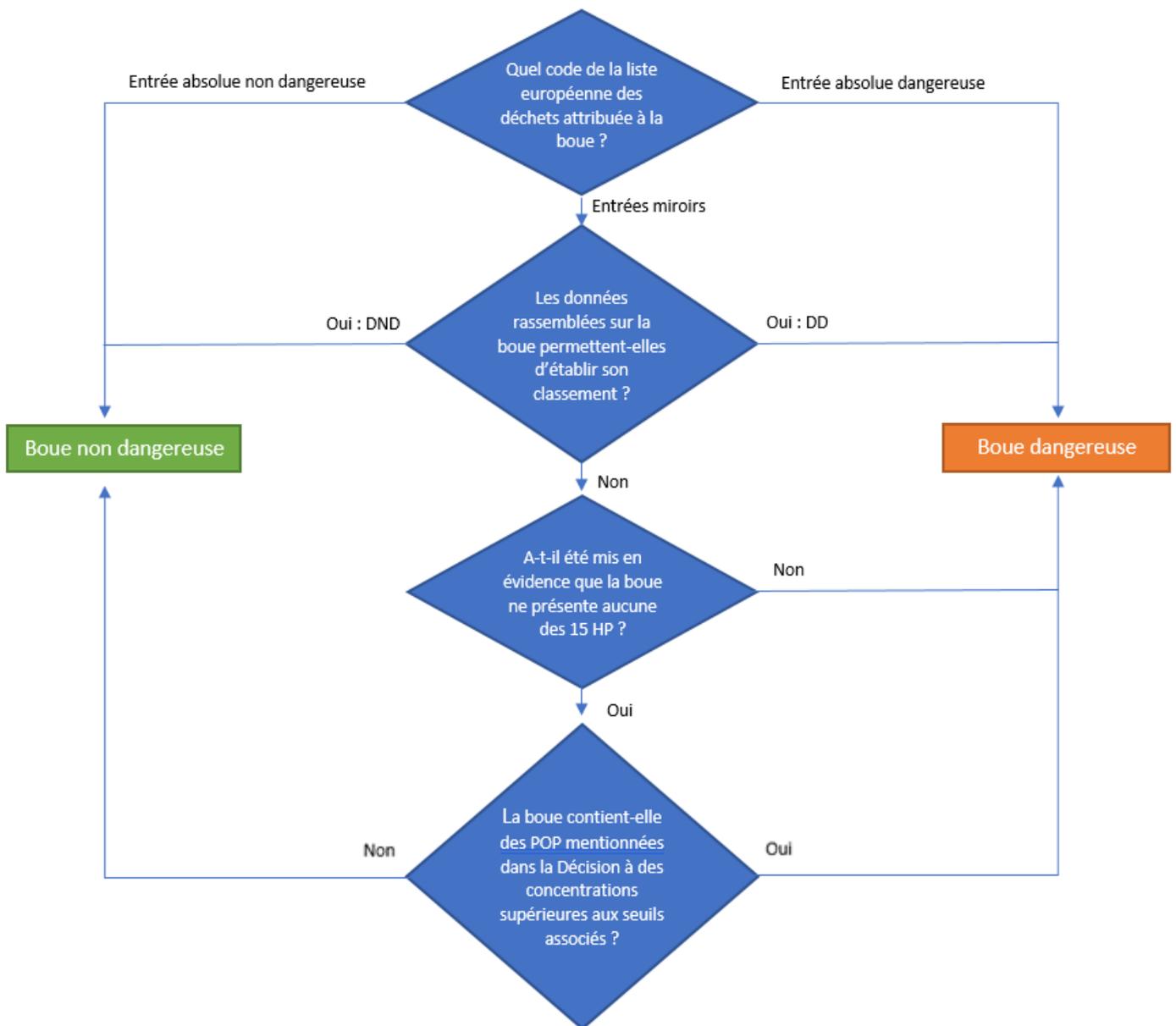


Figure 3 : Logigramme de classement des déchets dangereux

2.2 Méthodologie de caractérisation appliquée aux boues de la chimie industrielles

2.2.1 Méthode par attribution d'un code de la liste des déchets

La décision 2000/532/CE établit une liste de codes de déchets, construite en 20 chapitres regroupant les déchets par origine ou typologie.

Concernant les boues issues de la chimie industrielle, plusieurs chapitres peuvent être concernés (Annexe II) :

- *05. Déchets provenant du raffinage du pétrole, de la purification du gaz naturel et du traitement pyrolytique du charbon ;*
- *06. Déchets des procédés de la chimie minérale ;*
- *07. Déchets des procédés de la chimie organique ;*
- *08. Déchets provenant de la fabrication, de la formulation, de la distribution et de l'utilisation (FFDU) de produits de revêtement (peinture, vernis et émaux vitrifiés), mastics et encres d'impression ;*
- *09. Déchets provenant de l'industrie photographique ;*
- *11. Déchets provenant du traitement chimique de surface et du revêtement de métaux et autres matériaux, et de l'hydrométallurgie des métaux non ferreux ;*

La liste des codes déchets permet d'attribuer à chaque boue un code à 6 chiffres, les deux premiers correspondant au chapitre dans lequel la boue est classée, les quatre suivants représentant les sections et rubriques de chacun des chapitres.

Depuis 2002, ce code à 6 chiffres peut être complété par un symbole « * » : les boues associées à des codes affectés de cet astérisque sont considérées comme dangereuses, les autres comme non dangereuses.

La méthode d'attribution d'un code à un déchet est décrite dans l'annexe de la décision 2014/955/UE :

« Pour trouver une rubrique de classement d'un déchet dans la liste, il faut dès lors procéder par étape de la manière suivante :

- *Repérer la source produisant le déchet dans les chapitres 01 à 12 ou 17 à 20 et repérer ensuite le code à six chiffres approprié (à l'exception des codes de ces chapitres terminant par 99) [...]*
- *Si aucun code approprié des déchets ne peut être trouvé dans les chapitres 01 à 12 ou 17 à 20, on examine ensuite si un des chapitres 13, 14 ou 15 convient pour classer le déchet.*
- *Si aucun des codes de déchets ne s'applique, le classement du déchet doit se faire dans le chapitre 16.*
- *Si le déchet ne relève pas non plus du chapitre 16, on le classe dans la rubrique dont le code se termine par 99 (déchets non spécifiés ailleurs) dans le chapitre de liste correspondant à l'activité repérée à la première étape »*

Selon cette méthodologie, certains flux de boues seront considérés comme toujours dangereux ou toujours non dangereux : dans ce cas la liste des déchets prévoit des entrées dites « entrées absolues », associée respectivement à un code avec ou sans astérisques.

La dangerosité des autres flux de boues peut quant à elle être considéré comme incertaine. C'est notamment le cas des boues de procédés, dont la dangerosité peut dépendre de la technologie utilisée, et varier d'un site de production à une autre.

Dans ces cas-là, la liste des codes déchets prévoit des « entrées miroirs », qui sont des ensembles composés de deux rubriques ou plus, dont au moins une est affectée d'un astérisque et une autre non, et dont les libellés désignent un même type de déchet [17].

Voici un exemple d'entrées miroirs :

- *06 03 15* : oxydes métalliques contenant des métaux lourds*
- *06 03 16* : oxydes métalliques autres que ceux visés à la rubriques 06 03 15**

Dans le cas où une boue relève d'une entrée miroir, ou si l'attribution d'un code n'a pas abouti, l'évaluation de la dangerosité doit être poursuivie en appliquant la méthode par évaluation des propriétés de danger.

2.2.2 Méthode par évaluation des propriétés de danger

Les méthodes d'évaluation des propriétés de danger des déchets sont précisées à l'annexe III de la directive cadre déchet. Elles peuvent être réparties en 3 catégories :

- Les propriétés de dangers pour lesquelles l'évaluation repose sur la réalisation de tests : HP1, HP2, HP 3, HP12 et HP15
- Les propriétés de danger pour lesquelles l'évaluation repose sur connaissance en substance du déchet et l'application de règle de calcul
- Les propriétés pour lesquelles il n'existe aujourd'hui aucune méthode d'évaluation, et pour lesquelles l'attribution se fait sur la base de la connaissance du déchet et de son origine, à savoir HP9 et HP15. Concernant HP15, l'attribution peut être réalisée sur la base de la présence de substance présentant certaine mention de dangers spécifiques, mais sans seuil associés (H205, EUH001, EUH019, EUH044).

L'INERIS recommande deux approches en fonction de la suspicion ou non du caractère dangereux de la boue [17] :

- Boues présumées non dangereuse : étude exhaustive, visant à la vérification des 15 propriétés de dangers HP xx ;
- Boues présumées dangereuse : étude en cascade, en établissant un ordre stratégique commençant par les propriétés les plus susceptibles de classer la boue comme dangereuse et en s'arrêtant dès qu'une propriété de dangerosité est vérifiée.

Si le déchet s'avère *in fine* non dangereux, l'étude en cascade revient à une étude exhaustive. Cette approche permet de limiter les coûts engendrés par la caractérisation en dangerosité des boues, mais réduit considérablement le champ des possibles quant à la recherche de piste de valorisation ou de réduction des coûts de la gestion des boues.

Avant toute démarche de classement en dangerosité, de nombreuses données relatives aux boues sont nécessaires. La collecte de ces données est une étape primordiale, dont la bonne réalisation pourra influencer les conclusions du classement :

- Les informations sur le procédé aboutissant à la formation des boues (températures, conditions d'oxydation et de pH, variabilité des procédés ou des matières premières...);
- Les fiches de données sécurité des produit impliqués dans la génération de la boue.

Comme évoqué précédemment, les compositions des boues issues des procédés de la chimie industrielle peuvent varier grandement d'un procédé à un autre, mais la simplicité de ces procédés permet généralement d'identifier les composants de cette boue par un simple bilan matière.

2.2.2.1 *Evaluation des propriétés reposant sur la réalisation de test*

L'évaluation des propriétés de danger HP1, HP2, HP3, HP12 ou HP14 (*toxicité ou écotoxicité*) repose sur la réalisation de test. A cette fin, la connaissance des substances composant le déchet peut être considéré comme un préalable nécessaire, permettant de cibler certains tests selon la présence ou l'absence de substances dangereuses spécifiques.

2.2.2.1.1 *Evaluation des propriétés HP1, HP2 et HP3*

Pour les propriétés de danger HP1, HP2 ou HP3 (*explosif, comburant ou inflammable*), si la composition de la boue est connue et intègre une ou plusieurs substances présentant des mentions de dangers respectivement associées à chacune des propriétés de danger (H2xx), ou si d'autres éléments laissent suspecter le caractère explosif, comburant ou inflammable de la boue, des essais doivent être mis en œuvre pour vérifier la nature de cette boue.

Les méthodes d'essai à utiliser sont décrites dans le règlement CE/440/2008, qui renvoie aux méthodes de référence décrite dans l'annexe I du règlement CLP. Les boues sont ainsi évaluées de la même manière que les substances ou les mélanges dangereux pour les propriétés de danger explosive, comburante ou inflammable qu'elles peuvent contenir.

2.2.2.1.2 *Evaluation de la propriété HP12*

L'évaluation de la propriété HP12 (*dégagement des gaz à toxicité aigüe*) ne possède actuellement pas de méthode d'essai reconnue, que ce soit au niveau communautaire ou national.

Un déchet contenant une substance EUH029, EUH031 ou EUH032 sera considéré comme dangereux selon la propriété HP12. Cependant, à ce jour, la détermination analytique des substances avec mention de danger EUH029, EUH031 et EUH032 n'est pas pratiquée en routine, et des méthodes normalisées ne sont pas disponibles. Généralement il s'agit d'analyse effectuée indirectement. De ce fait, il n'existe pas à ce jour de tests standardisés pour la mesure des gaz émis par des déchets au contact de l'eau ou d'acide.

Pour des raisons de sécurité, la plupart des déchets contenant ces substances dangereuses et réactives sera neutralisée directement sur place par le producteur de déchet :

- Les substances avec mention EUH029 comprennent en grande partie des produits intermédiaires de l'industrie chimique. Ils sont facilement identifiables, et de ce fait peu susceptibles de se retrouver dans les boues, car facilement destructible chimiquement ;
- Les substances avec mention EUH031 comprennent des produits plus communs (sulfures, polysulfures, hypochlorite et dérivés d'acide cyanurique) ;
- Les substances avec mention de danger EUH032 comprennent essentiellement des cyanures et des thiocyanates.

D'autre part, les déchets contenant des substances présentant les mentions de danger EUH029, EUH031 ou EUH032 seront, de manière générale, également classés dangereux pour d'autres propriétés de danger. Ainsi il est possible d'envisager que très peu de déchets soient classés dangereux exclusivement au regard de la propriété HP12.

L'impact de cette propriété sur la classification des déchets industriels en sera donc probablement limité. Cependant, afin de répondre à l'obligation d'exhaustivité imposée par la caractérisation en dangerosité des déchets, une méthodologie a été développée [18].

La démarche pour déterminer si une boue est dangereuse au regard de la propriété HP12 pourrait ainsi être résumée comme suit :

- Détection d'une émission de gaz au contact de l'eau ou d'un acide, si non, la boue est classée non dangereuse pour HP12 ;
- Si oui, identification qualitative des gaz relevant des mentions de danger EUH029, EUH031 et EUH032 ;
S'il n'y a pas émission de ces gaz, la boue est classée non dangereuse pour HP12 ;
- S'il y a émission de ces gaz, recherche des substances émettant des gaz par analyse directe si une méthode spécifique est disponible, ou par calcul stœchiométrique à partir des données de composition de la boue ;
- Si la ou les substances émettrices ont une mention de danger EUH029, -031 et -032, la boue est classée dangereuse pour HP12
Si non la boue n'est pas classée dangereuse pour HP12.

Comme évoquée précédemment, bien que la probabilité qu'une boue soit considérée comme dangereuse uniquement au regard de la propriété HP 12 soit relativement faible, l'industriel peut quand même trouver dans cette étape de caractérisation un intérêt lors de la prise en compte réglementaire des déchets dangereux dans les réglementations ICPE et SEVESO 3.

2.2.2.1.3 Evaluation de la propriété HP14

Bien que l'écotoxicité soit une propriété de danger fréquemment observées sur les déchets de manière générale, la propriété HP14 ne dispose aujourd'hui d'aucune méthode d'évaluation ayant un statut réglementaire.

Cependant, au niveau national il existe deux approches par tests qui, par consensus, peuvent être utilisées.

La première est une batterie de tests mise en œuvre depuis 1998 en France. Cette batterie a été développée en 1998 par le Ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement (MATE), et connue sous l'appellation « MATE98 ». Cette batterie a ensuite été mise à jour en 2006, puis en 2013 par Pandard [19]. Il s'agit de six tests normalisés d'écotoxicité et de mesures chimiques sur déchet brut et sur éluats, auxquels des seuils de classement ont été associées. Cette batterie, faisant généralement référence pour les déchets, est présentée dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Batterie de test d'écotoxicité Pandard [19]

Tests	Type de Toxicité	Expression des résultats et seuil de classement	Durée du test	Références normatives
Inhibition de la luminescence chez <i>Vibrio Fischeri</i>	Aigüe	CE ₅₀ ≤ 10%	30 min	EN ISO 11348-3 (2007)
Inhibition de la croissance chez <i>Desmodesmus subpicatus</i> ou <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Chronique	CE ₅₀ ≤ 10%	72h	EN ISO 8692 (2012)
Inhibition de la mobilité chez <i>Daphni magna</i>	Aigüe	CE ₅₀ ≤ 10%	48h	EN ISO 6341 (2012)
Inhibition de l'activité enzymatique chez <i>Arthrobacter globiformis</i>	Aigüe	CE ₅₀ ≤ 10%	6h	ISO/DIS 10871 (2008)
Inhibition de l'émergence et de la croissance chez <i>Avena sativa</i> ou <i>Brassica napus</i>	Aigüe	CE ₅₀ ≤ 10%	14j	ISO 11269-2 (2012)
Modification comportementale chez <i>Eisenia fetida</i>	Aigüe	CE ₅₀ ≤ 10%	48h	ISO 17512-1 (2007)

La seconde a été mise au point par le groupe de travail « Dangerosité des sédiments », piloté par le Ministère en charge de l'Environnement, a défini en 2009, dans le cadre de l'application de la directive Cadre sur les Déchets, un protocole permettant l'évaluation des sédiments marin et continentaux au titre de la propriété HP14 [20].

Cette démarche fonctionne en deux niveaux :

- Une analyse des paramètres figurant dans le Tableau 6 doit être réalisée, et les concentrations obtenues comparées aux valeurs seuils représentées dans ce même tableau.

Les déchets dont aucun des paramètres n'est supérieur aux valeurs seuils seront alors classés comme non dangereux au regard de la propriété HP14. Si au moins un des polluants présents est supérieur à sa valeur seuil, alors des essais biologiques doivent être réalisés en seconde étape ;

Tableau 6 : Valeurs seuils maximum des sédiments non dangereux [20]

Polluants	Valeurs seuils (mg/kg)
Arsenic	30
Cadmium	2
Chrome	150
Cuivre	100
Mercur	0,001
Nickel	50
Plomb	100
Zinc	300
HAP : Σ des 16 congénères	22,8
PCB : Σ des 7 congénères	0,680

- Les essais toxicologiques comprennent deux tests sur éluat et un test sur matrice solide (Tableau 7) :

Tableau 7 : test d'écotoxicité réalisés sur sédiments [20]

Tests	Type de Toxicité	Expression des résultats et seuil de classement	Durée du test	Références normatives
Inhibition de la luminescence chez <i>Vibrio Fischeri</i>	Aigüe	$CE_{50} \leq 10\%$	30 min	EN ISO 11348-3 (2007)
Inhibition de la reproduction chez <i>Brachonius calyciflorus</i>	Chronique	$CE_{20} \leq 1\%$	48h	EN ISO 19827 (2016)
Inhibition de l'émergence et de la croissance chez <i>Avena sativa</i>	Aigüe	$CE_{50} \leq 10\%$	48h	EN ISO 6341 (2012)

Cette approche concernant l'évaluation par test du potentiel écotoxique des boues est probablement plus intéressante pour l'industriel :

- Les sédiments et les boues de l'industrie chimique représentent des matrices complexes, où plusieurs familles de polluants peuvent être présentes. De plus, les paramètres physiques et mécaniques de boues et des sédiments peuvent présenter des similarités ;
- La méthodologie repose sur une analyse en éléments et substances qui est *a minima* obligatoire pour l'étape suivante de l'évaluation en dangerosité, basée sur la connaissance en substances des boues. Le fait que la démarche repose sur la connaissance en élément totaux, et non sur les spéciations présentes dans la boue, permet une élimination immédiate de la propriété de danger HP14 pour les boues ne dépassant pas les valeurs seuils, et donc à l'industriel de s'affranchir de test écotoxicologiques complémentaires ;
- Le nombre de tests écotoxicologiques complémentaire à réaliser dans l'hypothèse où une valeur seuil est dépassée est moins important que pour la batterie de test Pandard.

2.2.2.2 Evaluation des propriétés de danger par calcul, basée sur la connaissance en substances de la boue

Au regard des réglementations en vigueur, un déchet est légalement défini à partir de la connaissance analytique de sa composition, ce qui donne toute son importance à la caractérisation en laboratoire.

Une compréhension analytique des différents constituants d'une boue est nécessaire pour l'évaluation des propriétés de danger par calcul. Ainsi, une analyse chimique du déchet et une étude de la spéciation des éléments inorganiques sont primordiaux pour la suite de l'évaluation. Ces deux étapes sont les points clés de la caractérisation des substances ne correspondant pas à des codes déchets, mais aujourd'hui aucune méthode normée harmonisée n'existe, bien que des propositions soient actuellement en cours d'examen.

2.2.2.2.1 Analyse chimique du déchet

La pratique courante pour l'analyse chimique des déchets est concentrée de manière prédominante sur une identification de polluants précis, dans le but de répondre à certaines réglementations spécifiques, en particulier les critères d'acceptation des déchets dans les Installation de Stockage de Déchet Inertes, Non Dangereux ou Dangereux (ISDI, ISDND ou ISDD). C'est notamment le cas des substances comme les polychlorobiphényles (PCB) ou les hydrocarbures totaux.

Une approche alternative, utilisée également en routine, consiste à identifier des indicateurs ou des mesures brutes afin de fournir des informations sur un groupe de substances (par exemple : le carbone organique total, les solides en suspension, la fraction extractible, la fraction lixiviable, ...).

Ces analyses des paramètres chimiques sont également jointes à des analyses des paramètres physiques et mécaniques. C'est cette caractérisation qui plus tard permettra le choix d'une ou plusieurs options de gestion.

Le Tableau 8 fournit, à titre d'exemple, les éléments les plus usuels de cette caractérisation analytique.

Tableau 8 : Eléments usuels de la caractérisation des déchets en laboratoire

Caractéristiques principales	Exemple
Composition chimique élémentaire	Métaux, C, H, N, P, S, Cl, ...
Composition chimique moléculaire	Benzène, phénols, sels minéraux, oxydes, polymères
Propriété thermodynamiques et chimiques	Pouvoir calorifique, point d'éclair, limite d'explosivité, capacité thermique

Propriétés physiques et mécaniques	Etat physique, granulométrie, masse volumique
Propriétés spécifiques	Taux de cendres, humidité, biodégradabilité...
Toxicité, écotoxicité	Test de toxicité aigüe, de mutagénèse, d'écotoxicité
Comportement spécifique	Test de lixiviation, pouvoir fertilisant,

Cependant, la caractérisation en dangerosité complète d'une boue nécessite une approche plus exhaustive des substances présentes.

A l'heure actuelle, il n'existe aucune méthode ou groupe de méthodes qui permettent une mesure « totale » de la concentration en éléments inorganiques et substances organiques dans un déchet, et qui puissent également prouver qu'aucun élément ou substance important n'ait été omis.

Afin de répondre à cette problématique, un package analytique permettant la détection et la semi-quantification de toutes les substances organiques et de tous les éléments inorganiques présents dans la fraction solide ou liquide d'un déchet a été développée en France [21]. Elle est actuellement en cours de standardisation au niveau européen.

La Figure 4 suivante intègre ce package analytique dans la méthodologie de caractérisation en dangerosité des déchets.

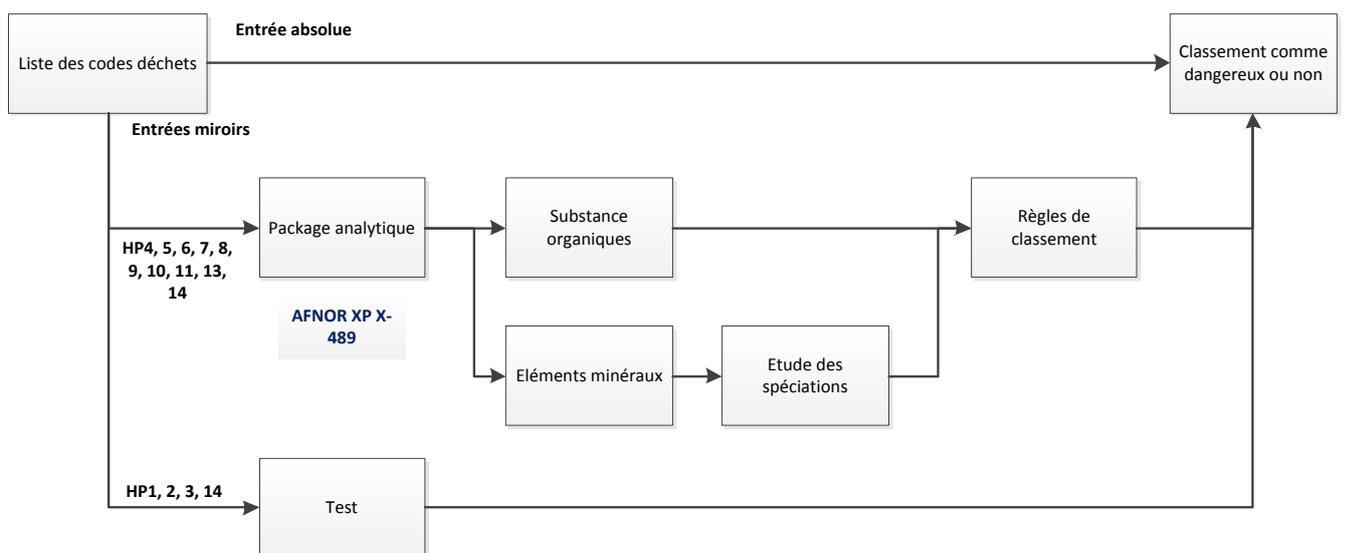


Figure 4 : Processus de détermination du caractère dangereux d'une boue [19]

La norme expérimentale XP X30-489, développée par l'INERIS [21], combine deux technologies classiquement utilisées en laboratoire : le plasma à couplage inductif (ICP), pour la mesure des éléments traces métalliques principaux (ETM), et la chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (GC-MS), pour mesurer les composants organiques.

La mise en pratique de ces techniques de « screening » analytique peut être utilisée pour déterminer la composition élémentaire et organique des boues industrielles. Les erreurs généralement imputables à la semi-quantification sont estimées réduites, car les niveaux de concentrations recherchés, entraînant la classification des déchets comme dangereux, sont considérés comme relativement haut (entre 0.1% et 10%) [21].

De nouveaux paramètres sont également définis :

- Pour les déchets solides : les « composants organiques non-extractibles », qui représentent la masse perdue par calcination des résidus solides séchés restant après l'extraction des composants semi-volatils.
- Ceci a pour but de quantifier la composition en cellulose, lignine, polymères et composants organiques de haut poids moléculaire, qui sont généralement estimés comme non-dangereux ;
- Pour les déchets liquides et solides : les paramètres « composant volatils non identifiés », et « composants semi-volatils non identifiés », qui sont calculés à partir des zones non résolues des chromatogrammes.

L'objectif de ces nouveaux paramètres est d'effectuer un bilan massique permettant de couvrir au minima 90% de la composition de la boue. Ceci permettra d'identifier les substances dangereuses comme les substances non dangereuses, et d'étudier les différentes pistes de valorisation possibles.

Cette norme précise cependant que les mesures des concentrations d'éléments inorganiques et organiques spécifiques, liés à des propriétés de danger particulières, et qui sont assujetties à des règlements spécifiques, devront être mesurées en application des normes existantes.

2.2.2.2.2 Etude de la spéciation de métaux

Les analyses réalisées en laboratoire permettent généralement de connaître la teneur totale en élément inorganique, mais pas d'identifier la forme chimique des minéraux. L'application de règles de classement reposant sur une connaissance en substance de la boue, il est nécessaire d'identifier un cortège minéralogique.

A l'heure actuelle, un ensemble de trois méthodes ont été normalisées par l'Agence Française de Normalisation (AFNOR) [17]. Ces méthodes peuvent être appliquée soit les unes à la suite des autres, soit indépendamment au regard de la précision des informations disponibles :

- Méthode « pire cas »: pour un élément donné, on élaborera un cortège minéralogique hypothétique sur la base d'un calcul stœchiométrique en privilégiant les substances capables de déclencher à elle seule le classement comme dangereux de la boue.
- Méthode « pire cas avec information »: Dans le cas où la méthode « pire cas » met en avant la présence d'une espèce capable de classer le déchet comme dangereux, un affinage est possible en écartant certaines substances sur la base d'informations complémentaires disponibles sur la boue (pH, potentiel redox, anions présents, procédé d'origine, ...)
- Méthode « spéciation vraie »: Si les résultats de classement obtenus avec la méthode « pire cas avec information » conduisent à un classement dangereux, la dernière étape consiste approfondir le cortège minéralogique en s'approchant d'une composition plus réaliste de la boue. Cependant, à l'heure actuelle, peu de méthodes sont applicable en routine.

L'étude de la spéciation des métaux va trouver son intérêt dans l'hypothèse où la valorisation directe n'est pas possible, ou que les éléments métalliques sont justement le point bloquant de la valorisation. Il est alors judicieux d'envisager une étude approfondie afin d'identifier l'élément et sa conformité chimique, ce qui permettra d'identifier les mentions de danger rendant la boue dangereuse.

2.2.2.2.3 Recherche des mentions de danger des substances associées

L'Institut National de l'Environnement et du Risque Industriel [17] définit avec un ordre de priorité les sources d'informations pouvant être utilisés pour la recherche de mentions de danger des substances :

- Le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CLP et ses différentes adaptations au progrès technique
- La base de données « Inventaire de classification et d'étiquetage » de l'ECHA
- Les propositions de classifications des déclarants de l'inventaire, qui ne sont pas validées par l'ECHA, mais qui faute d'information, peuvent être utilisée à défaut de classification harmonisée.

Il est intéressant de noter que pour certaines substances qui peuvent être considérées comme « bâtarde », car peu présentes ou peu utilisées, l'identification des mentions de danger va principalement reposer sur la troisième option. Or l'intérêt d'un industriel lors de la déclaration des mentions de danger d'une substance peut tendre à la sous-évaluation.

2.2.2.2.4 Application de règle de classement

Une fois les mentions de danger de chacune des substances organiques et inorganiques identifiées, il est possible de leur appliquer des règles de classement qui permettent de déterminer si la boue sera dangereuse ou non au regard des différentes mentions de danger.

Les règles de classement fixées par la communauté européenne sont disponibles en Annexe III.

Grâce à ces règles de classement, il est désormais possible d'identifier dans chaque boue la ou les substances responsables du caractère dangereux du déchet. Ceci pourra permettre à l'industriel souhaitant déclasser son déchet, à défaut de pouvoir le valoriser, de se concentrer sur l'élimination des substances rendant sa boue dangereuse.

2.3 Les autres enjeux de la caractérisation en dangerosité des déchets

2.3.1 Nomenclature des installations classées

La directive SEVESO 3 (2012/18/UE) transposée dans le code de l'Environnement et d'application obligatoire depuis le 15 juin 2015, impose désormais de prendre en compte les

déchets pour la détermination du potentiel de danger pour le classement IC d'un établissement.

De manière simple, la directive SEVESO 3 modifie les rubriques ICPE anciennement existantes en supprimant les notions de « fabrication » et « stockage » au profit du terme de « présence », prenant en compte aussi bien les en-cours de fabrication et les stockages.

Elle abolit également les rubriques identifiant les substances dangereuses par leur nom d'usage courant (exemple rubrique 1610 « Fabrication de l'acide nitrique ou des oxydes d'azote »). Désormais, les nouvelles rubriques, dénommées rubrique 4xxx, reposent uniquement sur les mentions de danger associées à chacune des substances présente sur une installation.

Cette modification s'accompagne de la création d'une règle de cumul, qui, liée à l'obligation de prendre en compte la dangerosité des déchets pour la détermination du régime d'une installation classée, peut devenir problématique pour certains industriels générant des quantités importantes de boues de procédés classées comme dangereuses.

Ainsi, les rubriques 4xxx vont être divisées selon trois catégories :

- Les substances dangereuses pour la santé humaine ;
- Les substances dangereuses pour l'intégrité physiques de bien et des personnes ;
- Les substances dangereuses pour l'environnement ;

Pour chacune des catégories, un ratio entre la quantité de substances présentes et les tonnages seuil haut et seuil bas de chacune des rubriques correspondantes est établi. Si le cumul des ratios est supérieur à 1 pour une des trois catégories de rubriques, l'installation est déclarée installation Seuil Haut ou Seuil Bas, le cas échéant, au regard de la directive SEVESO 3.

Ainsi, l'obligation de prise en compte des déchets dangereux, en fonction des mentions de danger associées, peut désormais conduire un industriel à déclarer son installation Seuil Haut ou Seuil bas, ou tout du moins à modifier son régime Installation Classée vers un régime plus drastique, pour peu que les tonnages présents sur site soient suffisants.

L'opportunité qu'offre la caractérisation en dangerosité des déchets est d'identifier les déchets susceptibles de modifier le statut Installation Classée, mais également d'identifier quelle sont les substances présentes à l'intérieur du déchet entraînant cette dangerosité, ceci afin d'identifier des solutions pour éliminer ce caractère dangereux (modification des procédés, changement de matières premières, traitement in situ, ...)

2.3.2 Mise en décharge

Les coûts des plus en plus élevée de mise en décharges des boues (60 à 90 euros par tonne en ISDND, 180 à 275 euros par tonnes en ISDD) rendent cette destination de moins en moins compétitive [14]. A cela peuvent s'ajouter des coûts liés à l'augmentation régulière de la taxe générale sur les activités polluantes (TGAP), redevable par tous les producteurs souhaitant éliminer ses déchets en ISDD et ISDND [22].

Actuellement la tendance va à la réduction maximale des tonnages générés par des traitements appropriés, mais les espaces de stockage deviennent de plus en plus limités en termes de capacité et voient les exigences relatives devenir plus drastiques [14]. Associé à cela, la loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte, adoptée en août 2015, qui inscrit formellement la notion d'économie circulaire dans le Code de l'Environnement, et qui a pour corollaire une politique nationale de prévention et de gestion des déchets ambitieuse, tend à réduire drastiquement le potentiel des installations de stockage.

Il est donc nécessaire d'appréhender aujourd'hui la problématique que pose la gestion des boues dangereuses pour faire face demain à une évolution de la réglementation qui viendra indubitablement modifier le paysage actuel de la gestion des déchets.

2.4 Conclusion de la partie II

La modification récente de la réglementation concernant les critères classant les déchets comme dangereux doit être considéré par les industriels comme une opportunité. La méthodologie actuelle nécessite l'identification exhaustive des substances présentes afin de déterminer lesquelles concourent à la dangerosité de la boue. Cette exhaustivité peut être le tremplin qui permettra aux industriels d'identifier des substances valorisables directement, et d'anticiper les futures réglementations qui imposeront un taux de valorisation supérieur. Elle permettra également l'identification et la suppression des substances dangereuses dans l'hypothèse où la valorisation ne serait pas possible directement, ce qui aurait pour conséquence d'ouvrir le champ de possibles aux boues ainsi déclassées.

Cependant la méthodologie n'étant pas totalement normée, la réglementation impose une obligation de résultats, mais non une obligation de moyen. A l'heure actuelle, peu de laboratoires sont susceptibles de conduire une caractérisation totale, et ce à un coût relativement élevé. L'impact de la caractérisation en dangerosité des déchets représente un budget qui doit être compensé par des retours d'investissement effectifs, soit par la valorisation, soit par la réduction des coûts de la gestion des boues.

3 Partie III Comment la caractérisation en dangerosité des boues issues de la chimie industrielles peut-elle aider à leurs valorisations ?

Le classement en dangerosité des boues issues des procédés de la chimie industrielle n'est pas antinomique avec le développement de leur réutilisation et de leur valorisation.

Au même titre que pour les matières premières, la connaissance exhaustive des propriétés dangereuses de ces déchets, intrinsèquement liées aux substances constituant cette boue, sous-tend au développement de l'économie-circulaire autour de ces déchets encore trop sous-estimés.

Cette sous-estimation provient notamment de la confusion entre « danger » et « risque » : le caractère dangereux d'un déchet ne doit pas conduire à l'exclusion de son potentiel de valorisation. Bien qu'un travail d'harmonisation paraisse inéluctable, il est nécessaire de ne pas condamner trop vite au stockage ces déchets dont la valorisation est acceptable, aussi bien d'un point de vue technico-économique qu'environnemental.

3.1 Stratégie de gestion des déchets

Différentes stratégies de gestion des déchets peuvent être construites une fois pris en compte l'avantage certain qu'offre la caractérisation en dangerosité des déchets. Afin de respecter l'ordre de priorité imposé par le code de l'Environnement et de s'inscrire dans la démarche de l'économie circulaire, où le déchet de l'un devient la matière première de l'autre, il est nécessaire dans un premier temps d'envisager la réutilisation dans une autre industrie [23]. Si la valorisation directe par réutilisation n'est pas possible, d'autres stratégies peuvent devenir envisageables, qui, sous couvert d'une étude technico-économique de rentabilité et de faisabilité, permettront à l'industriel de modifier sa gestion des déchets et d'anticiper des évolutions à long termes qui viendront durcir la réglementation actuelle.

3.1.1 Réutilisation dans une autre industrie

A titre de rappel, le code de l'environnement introduit la définition de sous-produit, ou matière secondaire. Cette définition trouve tout son sens dans le potentiel de réutilisation

que possède les boues de l'industrie chimique. Alors que des solutions de réutilisation sont déjà connues pour les boues issues du traitement des effluents [12], la réutilisation des boues de procédés doit encore être approfondie, bien que de plus en plus de pistes voient le jour au grès des différentes recherche entreprises.

Il est possible, pour chacun des profils types des boues de procédés, classées par nature de la boue, de mettre en avant des pistes de réutilisations, soit déjà existante au niveau industriel, soit en passe de le devenir.

3.1.1.1 Boues organiques hydrophiles

Ces boues, produites en grandes quantités par l'industrie chimique, sont un véritable challenge en termes d'évaluation du potentiel de réutilisation. Les méthodes actuelles de traitement de ces boues sont majoritairement le stockage et l'incinération. Ces méthodes sont à la fois coûteuses pour l'industriel, et pas totalement efficaces en termes de protection de l'environnement.

La composition exacte des boues organiques hydrophiles peut être très variable, mais elles sont généralement riches en composés organiques volatiles (COV) tel que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène ... [24].

Dans les années 1990, plusieurs utilisations possibles de ces boues ont été étudiées dans l'industrie automobile. Plusieurs brevets ont émergé de ces études. Le premier concerne une méthode d'extraction des COV par la chaleur, permettant de récupérer une boue sèche réutilisable. Cette méthode, appliquées aux boues résiduelles de procédés de fabrication de la peinture, permet de récupérer une résine utilisable dans la peinture, la plasturgie ou encore la fabrication d'asphalte [25].

Plus tard, d'autres brevets ont été déposés, permettant la réutilisation des boues organiques hydrophiles comme substituant de composants polymériques [26], ou comme matériau de construction [27].

Aujourd'hui, d'autres pistes sont en cours d'investigation pour évaluer le potentiel de réutilisation des boues organiques dans la fabrication de mortier, grâce à l'ajout de ciment et de chaux pour en réduire le potentiel toxique et améliorer la stabilité [24].

3.1.1.2 Boues huileuses hydrophobes

Les boues huileuses sont considérées comme des déchets dangereux dont la caractérisation physico-chimique est compliquée, car il s'agit d'émulsion eau/huile avec des particules solides en suspensions et des ETM [28]. De ce fait, la génération de grandes quantités de boues huileuse peut vite devenir un fardeau financier pour l'entreprise génératrice.

Une méthode possible de récupération des matrices huileuses est l'extraction par solvant. Elle s'applique notamment lorsque les concentrations de la fraction huileuses sont importantes [28]. Cette méthode, employée sur une boue d'origine pétrolière, a permis d'extraire une huile de récupération dont les caractéristiques après épuration étaient similaires au fioul commercialisable [29].

La Figure 5 représente un diagramme simplifié du procédé d'extraction par solvant [28] :

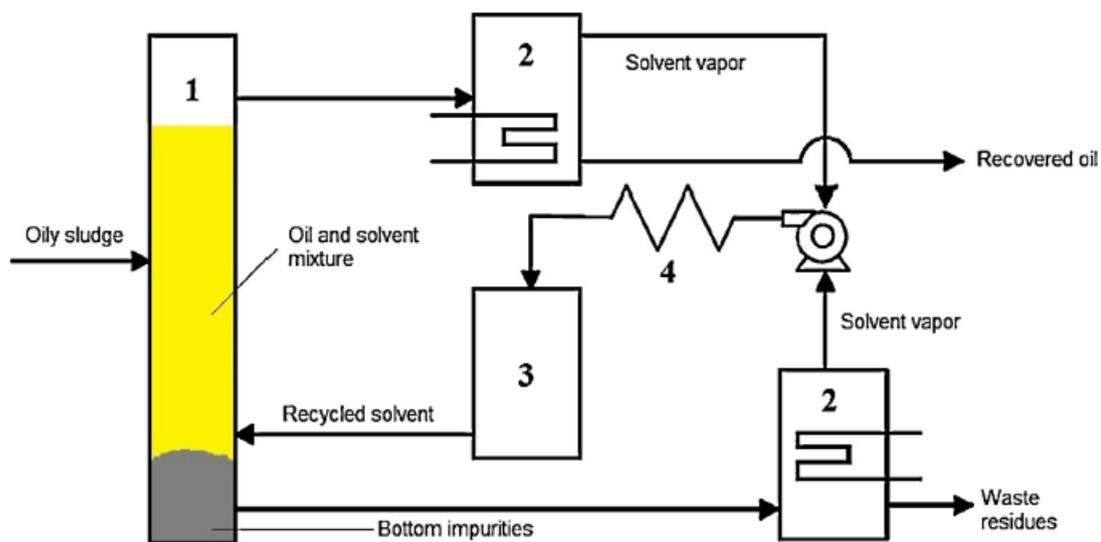


Figure 5 : Diagramme du procédé d'extraction par solvant (1 : colonne de réaction ; 2 : système de distillation ; 3 réservoir de recyclage du solvant ; compresseur et système de refroidissement) [28]

La boue est, dans un premier temps, mélangée avec dans une colonne de réaction avec un solvant qui va dissoudre la fraction huileuse de la boue et laisser les impuretés insolubles précipiter en bas de colonnes. La solution huile-solvant est ensuite dirigée vers un système de distillation où le solvant est séparé de l'huile. La fraction huileuse séparée va pouvoir être récupérée tandis que le solvant va être condensé par le système de refroidissement et envoyé vers le réservoir de recyclage. Le solvant pourra être ainsi utilisé dans un nouveau cycle d'extraction.

Une autre méthode de récupération de la fraction huileuse d'une en vue d'une réutilisation ultérieure peut être l'utilisation de la thermochimie. Cette méthode consiste à nettoyer les boues à l'aide d'un surfactant qui va permettre d'extraire les polluants organiques de la phase solide. Les surfactants utilisés sont des agents amphiphiles, dont la queue hydrophile va permettre la solubilisation des composants huileux et la queue hydrophobe va permettre d'améliorer leur mobilité [30].

3.1.1.3 Boues minérales hydrophiles

Il s'agit des boues les plus facilement valorisables à l'heure actuelle. Les procédés d'extraction de métaux sont aujourd'hui bien maîtrisés. Les métaux sont une matière première dont la valeur a été identifiée il y a déjà quelques temps, ce qui a contribué au développement pointu des techniques d'extractions [31, 32]. Plusieurs solutions existent pour extraire les métaux : l'hydrométallurgie et la pyrométallurgie.

Le principe de l'hydrométallurgie est le plus décrit, et repose sur trois étapes [33] :

- La mise en solution des différents métaux par lixiviation ou dissolution, qui va permettre d'obtenir des métaux sous forme ioniques ;
- La séparation des différents métaux par une technique de purification (extraction par solvant, cémentation, précipitation). La technique utilisée est conditionnée par l'élément à séparer ;
- La récupération du métal souhaité sous forme métallique par électrolyse, une fois la solution pure.

Ces procédés aboutissent à la formation d'oxydes et d'hydroxydes métalliques utilisables sous diverses solutions. Une des solutions les plus connue est la reprise en haut fourneau, comme source de minerai secondaire [34].

Il faut cependant garder à l'esprit que la valorisation doit permettre à l'industriel de rentabiliser les coûts de la caractérisation et les frais de traitement. Une étude économique des cours de matières premières usuelles, comme les métaux fondus, est nécessaire. Le prix de ces matières peut varier rapidement dans le temps, et les campagnes de valorisation doivent être intelligemment menées.

Ainsi, des boues mises en lagunages, déshydratées puis séchées et envoyées en haut fourneau au bon moment ont pu être valorisées de manière rentable : 650 tonnes de matières de sèches sont devenues 37 tonnes d'étain, 52 tonnes de cuivres et 450 kilos d'argent [31]. A l'heure actuelle cela représente un potentiel de 1 205 000 euros.

Autre exemple, une méthode développée par l'industrie des circuits imprimés a permis le recyclage du cuivre contenu dans les boues des procédés. Cette méthode, qui repose également sur les principes d'hydrométallurgie, consiste en une lixiviation par acide puis un échange chimique. Elle a permis deux choses : la récupération de 95% du cuivre présent dans les boues, générant une économie de matière importante pour l'industriel, mais également une stabilisation des boues restantes permettant de respecter les valeurs seuils de toxicité des lixiviats fixées par l'agence locale de protection de l'environnement [35].

3.1.2 Traitement en vue d'une valorisation ultérieure

Les boues dangereuses sont définies comme les boues possédant au moins une des propriétés de danger HP1 à HP15 mentionnée précédemment. De ce fait, toute boue issue de la chimie industrielle ne possédant pas ces propriétés de danger, et ne comportant pas de POP, est considérée comme une boue non dangereuse.

Ceci a son importance dans l'hypothèse où la composition d'une boue issue de la chimie industrielle rend les procédés actuels de réutilisation irréalisables. Il est alors possible d'orienter une stratégie de gestion visant à réduire ce potentiel néfaste, en vue d'augmenter les possibilités de valorisation, ou de diminuer l'impact financier d'un stockage de déchet ultime en déclassant la boue vers un statut où sa prise en charge sera moins onéreuse. A titre d'exemple, le déclasserment d'une boue dangereuse vers un déchet inerte permettrait à l'industriel de s'affranchir de la TGAP concernant l'élimination de ce déchet [22].

3.1.2.1 Identification des substances dangereuses

L'étape de caractérisation en dangerosité des boues requièrent une identification exhaustive des substances présentes et la recherche des mentions de danger et des règles de classement permettent d'identifier rapidement quelles substances sont responsables du

statut dangereux d'une boue. Grâce à cela, l'industriel dispose des bases nécessaires pour établir sa ou ses stratégies de gestion des boues qu'il génère.

3.1.2.2 Modification des procédés de production

Une des solutions est la modification des procédés de production. Plusieurs options sont possibles, suivant l'intérêt économique de l'industriel.

La plus simple est une modification des matières premières utilisées. Le contrôle en amont du procédé de fabrication, notamment en utilisant des matières premières possédant peu ou pas de mention de danger, aura pour conséquence une modification de la composition des boues de procédés.

Une autre solution peut consister à rajouter ou modifier les systèmes de filtration des boues de procédés. En effet, concernant les boues de la chimie industrielle, dans certains cas, la dangerosité des boues provient du liquide présent dans le déchet. La modification des systèmes de filtration permettrait de retirer en grande partie ce liquide, qui, somme toute, représente du produit de filtration.

Enfin, la solution la plus onéreuse est la revue des procédés pour s'orienter vers des systèmes produisant moins de déchets, ou tout du moins des déchets moins dangereux. Cette solution étant la plus onéreuse, elle est soumise à des conditions technico-économique bien particulières.

3.1.2.3 Techniques de réduction et d'éliminations des substances dangereuses

Aujourd'hui, concernant les boues provenant de l'industrie chimique, il n'existe pas de techniques entièrement industrialisées pour l'élimination des substances dangereuses identifiées, en dehors de l'incinération [15]. Or cette méthode supprime une grande partie du pouvoir de valorisation des boues industrielle.

Il est cependant possible de s'inspirer des techniques utilisées dans le traitement boues issus d'autres secteurs de l'industrie et des boues issues des stations d'épuration pour éliminer les substances dangereuses et augmenter le potentiel de valorisation des boues de la chimie industrielle.

3.1.2.3.1 Déshydratation mécanique

Ce procédé permet la réduction du volume de boue, d'obtenir des boues plus pâteuses et permet l'accès à d'autres filières de traitement qui nécessitent des degrés de siccité plus

élevée. Les procédés de déshydratation mécanique peuvent être le filtre presse, le filtre à plateau ou la centrifugation. Les coûts d'investissement sont de l'ordre de 150 000 € à 450 000 € dans le cas d'une installation *in situ* [11]. Une étude économique de la part de l'industriel est nécessaire, et peut se traduire par la réalisation d'une déshydratation mécanique sur un échantillon de boue et une prospection visant à identifier des filières de valorisation directe ou des filières d'élimination dont la réduction des coûts amortira l'investissement initial ;

Exemple de la centrifugation : cette méthode repose sur une séparation des différents composants de la boue en fonction de leur densité, sous l'action d'une force centrifuge forte. La boue à traiter est introduite, via un tube d'alimentation et un distributeur, dans un rotor constitué d'un bol et d'une vis convoyeuse. Le bol et la vis tournent à haute vitesse, la vis légèrement plus vite que le bol. La vis évacue le solide décanté vers l'extrémité conique du bol. Le liquide clarifié est évacué à l'autre extrémité [36]

Ce procédé est représenté sur la Figure 6.



Figure 6 : Schéma d'une décanteuse par centrifugation [36]

3.1.2.3.2 Séchage thermique

Ce procédé s'adresse plutôt aux boues riches en matières organiques, ce qui permet la concentration des éléments fertilisants et l'augmentation du pouvoir calorifique, mais peut être utilisé pour augmenter la siccité des boues minérales.

D'une manière générale, le séchage thermique est le procédé de prétraitements des boues organiques qui ouvrent de plus grandes possibilités de valorisation ou d'élimination des boues. Le séchage thermique, pour des raisons de rentabilité, se pratique sur des boues déjà déshydratées mécaniquement. Les boues obtenues sont pulvérulentes ou en granulés. En raison des coûts énergétiques élevés ce procédé reste peu utilisé en France, mais devrait

connaître un nouveau développement dans la décennie à venir car le coût de l'incinération va augmenter, au regard des dispositions encouragées par le Grenelle 2 [37].

Les coûts d'investissement d'une installation de séchage thermique sont élevés (estimés à 1 000 000 €) [11] et sont envisageable pour traiter un volume important de boue, et il est potentiellement préférable pour l'industriel de se tourner vers des usines de traitement des boues ;

3.1.2.3.3 Pyrolyse :

Les procédés de pyrolyse ont été mis en œuvre de manière industrielle sur du charbon depuis plus de 60 ans [11], mais l'utilisation de cette technologie sur les déchets en est encore aujourd'hui qu'au stade de l'investigation. La difficulté réside notamment dans le nombre limité d'unités industrielles fonctionnant avec des déchets où des boues [11].

La Figure 7 reprend le fonctionnement du procédé de pyrolyse.

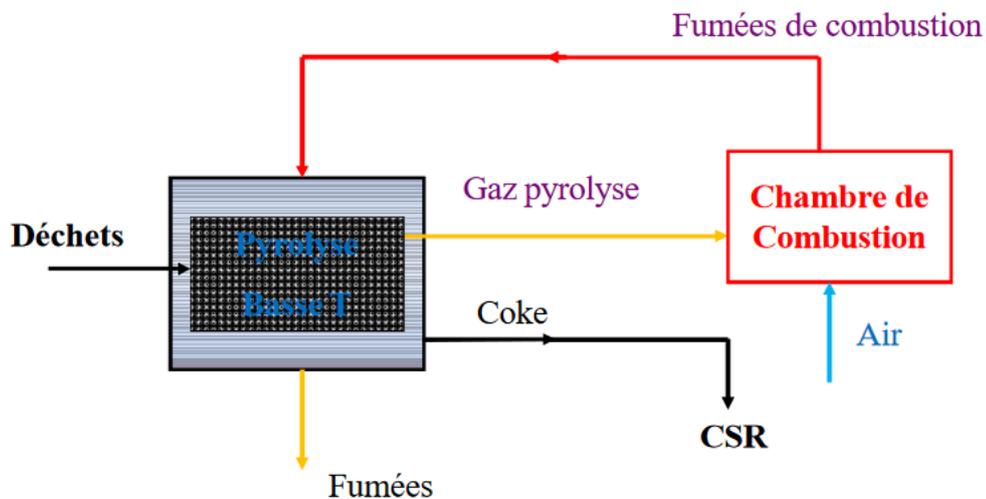


Figure 7 : Procédé de pyrolyse [38]

Le procédé consiste à chauffer les boues à des températures modérées sous atmosphère réductrices. Ceci permet de générer :

- Un coke de pyrolyse contenant la matière minérale, notamment les ETM, et du carbone fixe, valorisable en cimenterie ou par gazéification ;
- Un gaz de pyrolyse condensable composé d'eau, d'huile, de composé aromatiques et de goudrons qui est potentiellement valorisable, au regard de leur composition ;

- Un gaz de pyrolyse incondensable contenant des gaz légers, notamment de l'hydrogène qui pourra être utilisé comme combustible.

3.1.2.3.4 Gazéification

Comme pour la pyrolyse, ce procédé est déjà mis en œuvre de manière industrielle sur le charbon depuis plusieurs décennies, mais est actuellement étudié pour être appliqués aux déchets [11]. Cependant, à l'inverse de la de pyrolyse, la gazéification consiste à chauffer les déchets à une température élevées. Ceci va générer :

- Un résidu solide inerte, sous forme de cendre, valorisable en cimenterie ;
- Un gaz de synthèse plus ou moins riche en hydrogène, méthane ou monoxyde de carbone selon les conditions du procédé. Ce gaz de synthèse peut en théorie être utilisé comme combustible d'une turbine à gaz ou servir de matière première à la chimie de synthèse [11]

Il est possible de combiner les méthodes de pyrolyse et gazéification au sein d'un même procédé, comme le montre la Figure 8.

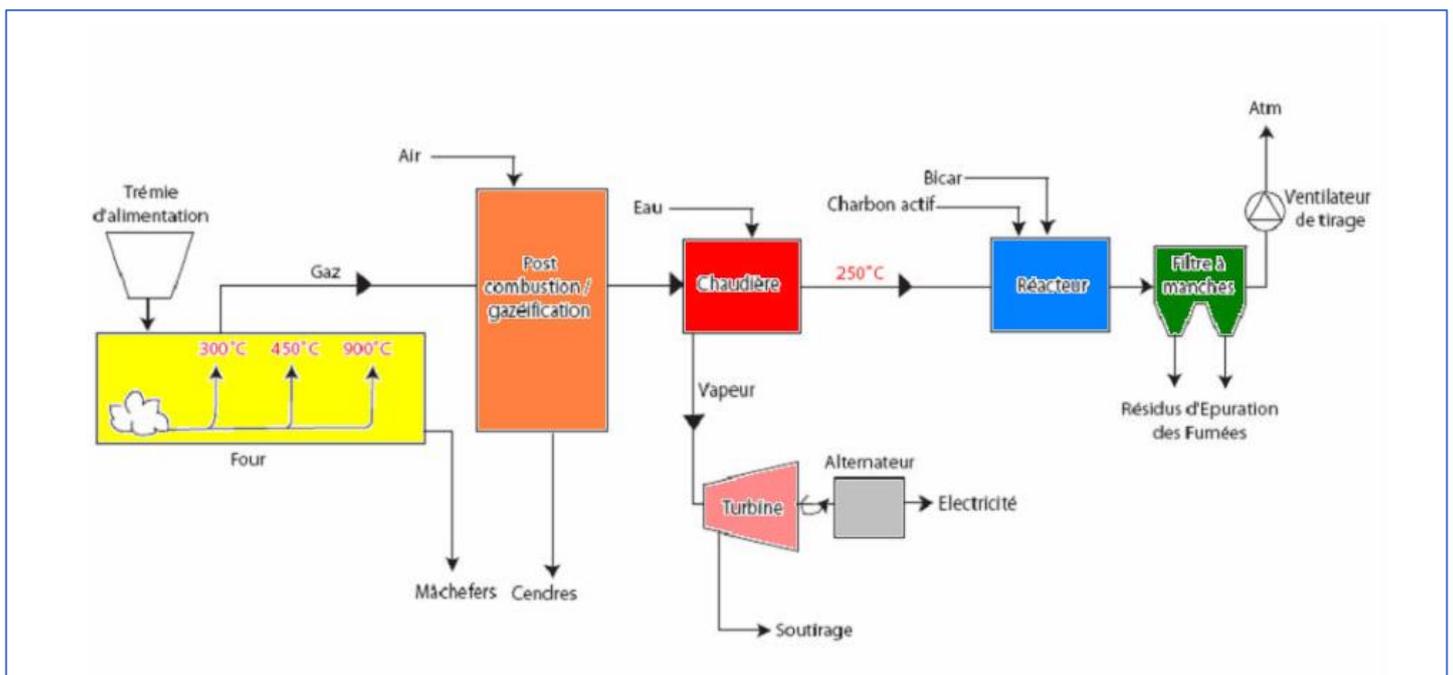


Figure 8 : Schéma de pyro-gazéification [38]

3.1.2.3.5 Vitrification

Ce procédé, développé principalement au Japon, génère des résidus solides vitrifiés présentant de bonnes propriétés de lixiviation, permettant un recyclage dans le domaine de la construction. Il s'adresse essentiellement aux boues organiques et nécessite une opération de séchage préalable, qui peut s'accompagner d'émission d'oxydes d'azote lors de l'étape de vitrification. Cette solution peut être envisagée dans les cas où l'extraction des éléments traces métallique n'est pas possible, car ils seront alors immobilisés dans une gangue vitreuse, limitant le potentiel de relargage par lessivage [11, 38].

3.1.2.3.6 Oxydation par voie humide

L'oxydation par voie humide est utilisée depuis plus de 50 ans aux Etats-Unis, et commence à s'imposer en Europe comme voie alternative de traitement [11]. Cette technique, initialement utilisée pour traiter les boues issues du traitement des effluents urbains, est efficace pour traiter les boues ayant une grande teneur organique [15].

L'oxydation par voie humide permet de générer des sous-produits inertes pouvant être valorisés [15] :

- Un résidu solide minéral contenant peu de matières organiques, qui peut être recyclé en tant qu'additif dans les bétons ou utilisés dans la fabrication de tuiles ;
- Une solution aqueuse facilement biodégradable ;
- Des gaz résiduels ne contenant ni poussières, ni polluants acides et qui peuvent être envoyés à l'atmosphère.

3.1.2.3.7 Evapo-incinération

L'évapo-incinération permet de séparer l'eau présente dans la boue à l'état de vapeur et de concentrer les composés huileux qui peuvent être incinérés ou valorisés [37].

3.1.2.4 Exemple de choix de traitement et facteurs limitants

Il existe des facteurs limitant les choix des filières de traitement. Ces facteurs étant liés à la présence ou non de certaines substances dangereuses ou réactives dans la boue, l'inventaire exhaustif des substances mené lors de la caractérisation en dangerosité des substances trouve ici tout son intérêt.

3.1.2.4.1 Exemple de filières de traitement des boues minérales hydrophiles

La Figure 9 illustre les options possibles quant au devenir des boues minérales hydrophiles, en tenant compte des différentes techniques de traitement applicables à ces boues.

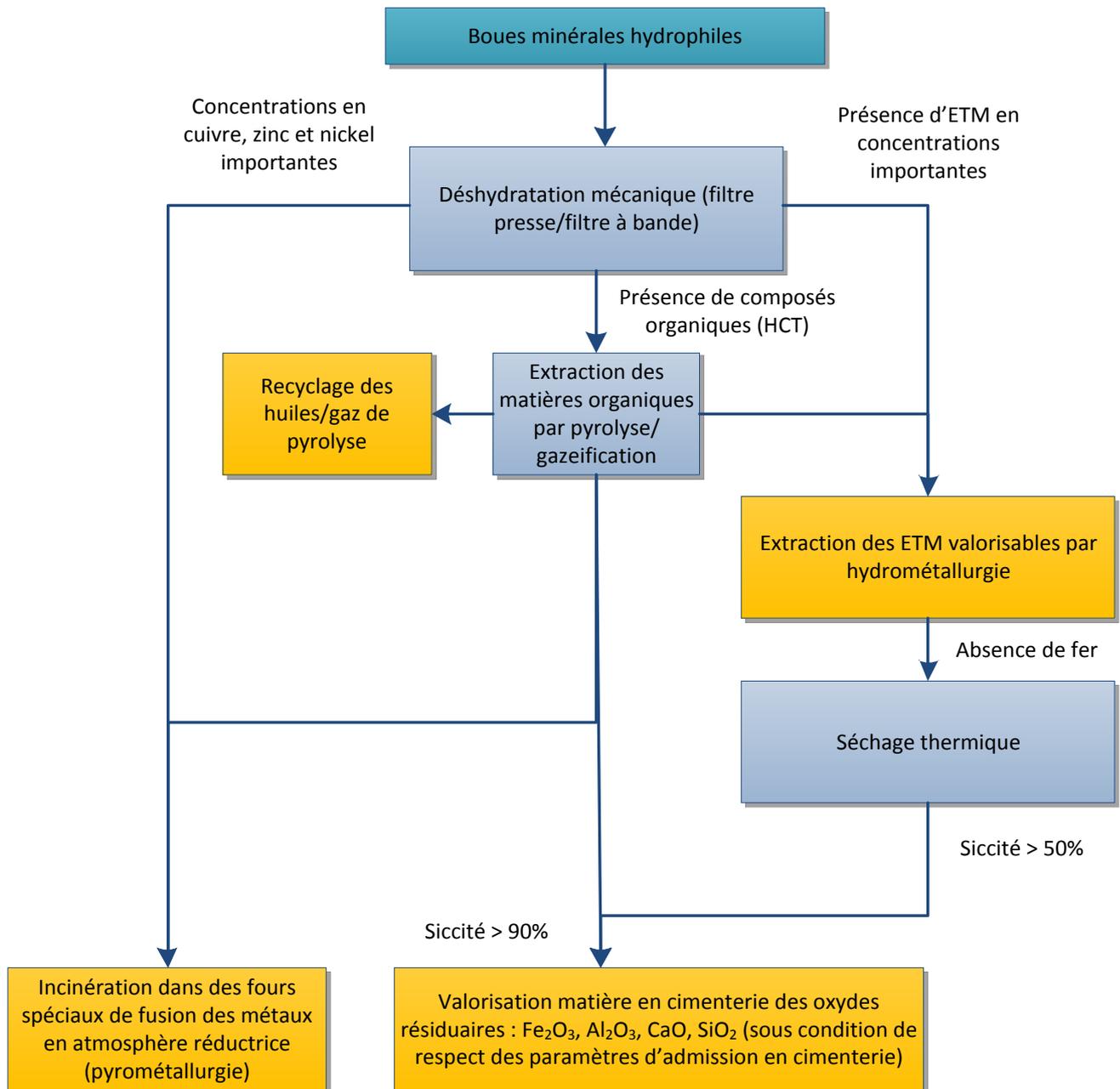


Figure 9 : Logigramme d'exemple de choix des filières de traitement et d'élimination des boues minérales hydrophiles

Concernant les procédés de valorisation par d'incinération, la faisabilité va être limitée par la présence de fluorures, de sulfures ou de chlorures, qui peuvent entraîner un risque de

concrétion, de corrosion des installations par la formation d'acide fluorhydrique, sulfurique ou chlorhydrique, voire des difficultés dans le traitement des fumées. Dans les boues issues de la chimie minérale, ces composants sont généralement présents dans la matrice liquide de la boue. Une suppression par déshydratation mécanique (filtre presse, filtre à bande) pourrait permettre d'envoyer ces boues vers une valorisation matière, par incorporation dans le cru, en cimenterie.

Pour les boues contenant des hydrocarbures, la pyrolyse des hydrocarbures est nécessaire avant d'envisager toute autre opération de valorisation.

Les éléments traces métallique vont poser des problèmes au niveau des filières d'incinération, notamment parce que les émissions gazeuses de ces installations sont soumises à des valeurs seuils relativement basses [15]. Cependant aujourd'hui les procédés d'extraction des métaux sont bien maîtrisés et peuvent être mis en application, permettant l'utilisation de ces boues exemptes d'éléments traces métalliques comme combustible de substitution.

Concernant l'utilisation de la centrifugation pour améliorer la siccité des boues minérales hydrophiles, la présence de silice ou d'oxyde d'aluminium va potentiellement générer des problèmes d'intégrité des équipements. Pour ces boues généralement riches en éléments minéraux, il est probablement plus intéressant d'envisager le séchage thermique.

Enfin, concernant la valorisation en cimenterie, la présence de phosphore dans les boues est le réel facteur limitant, le phosphore agissant comme retardateur de prise.

3.1.2.4.2 Exemple de filière de traitement des boues organiques hydrophile

La Figure 10 illustre les options possibles applicables aux traitements de boues organiques hydrophiles :

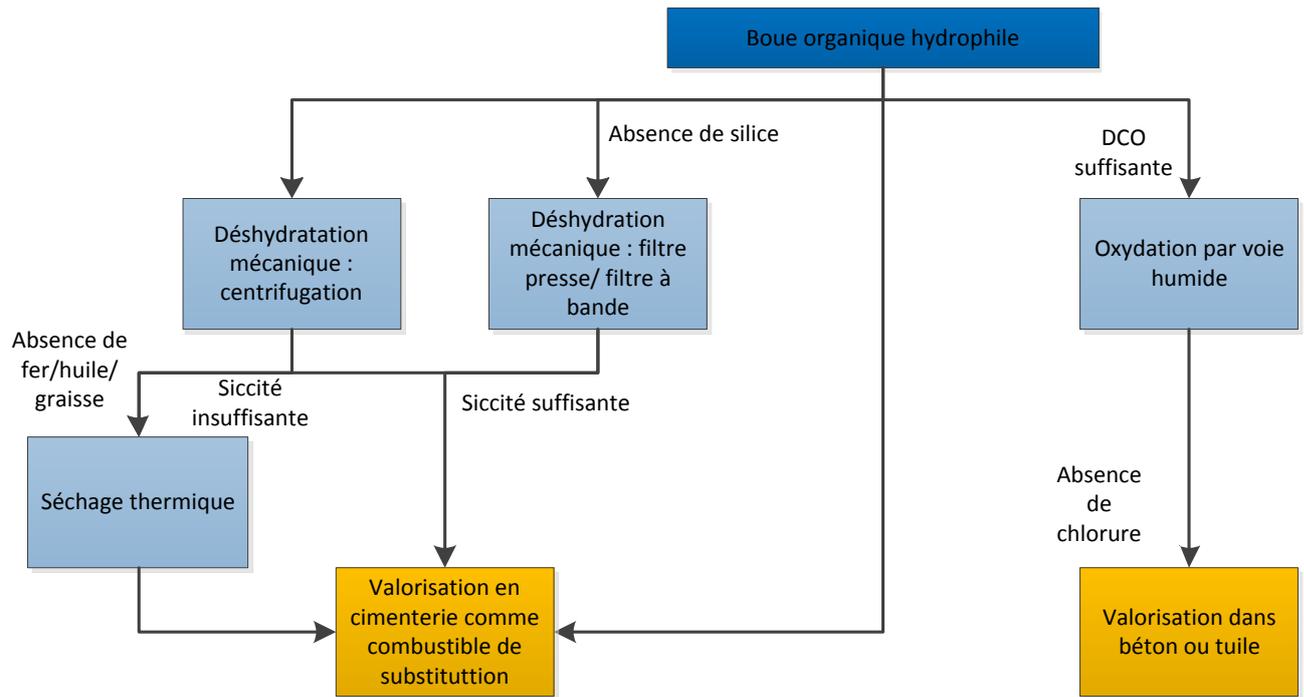


Figure 10 : Logigramme d'exemple de choix des filières de traitement des boues organique hydrophile

L'oxydation par voie humide est envisageable pour les boues liquides présentant une demande en carbone organique (DCO) suffisante [11].

Concernant le recyclage des résidus solides issus de l'oxydation par voie humide, la présence de chlorure conditionnera la possibilité de les utiliser dans la fabrication du béton [14].

Comme pour les boues minérales hydrophiles, la présence de silice va limiter les possibilités de centrifugation, l'utilisation d'un filtre presse d'un filtre à bande sera privilégiée.

D'autre part, La présence d'huile ou de graisse dans les boues va compliquer l'utilisation du séchage thermique, car elles risquent d'entraîner des problèmes vis-à-vis de la sécurité du procédé (départ d'incendie, explosion) [11].

3.1.2.4.3 Exemple de filières de traitement des boues huileuses hydrophobes

La Figure 11 illustre un choix potentiel de traitement des boues huileuses hydrophobes :

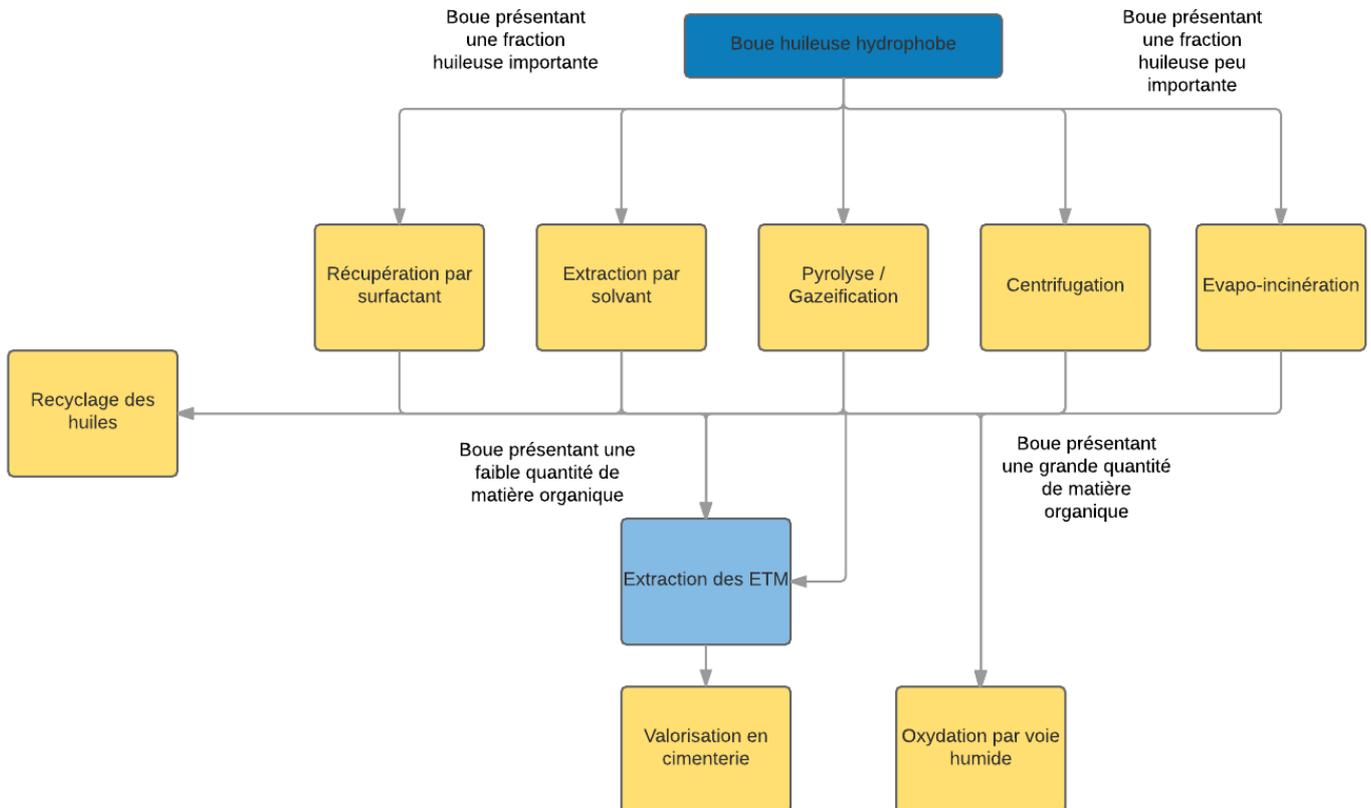


Figure 11 : Logigramme d'exemple de choix des filières de traitement et d'élimination des boues huileuse hydrophobes

Les concentrations estimées en fraction huileuses vont conditionner les solutions de traitement envisageables. Des boues fortement chargées en huile pourront être orientées vers un procédé de récupération à l'aide de surfactant ou d'extraction par solvant [29, 30], alors que d'autres boues moins chargées seront orientées vers des traitements de d'évapo-incinération ou de centrifugation [28, 36].

La présence d'huile ou de graisse dans les boues va compliquer l'utilisation du séchage thermique, car elles risquent d'entraîner des problèmes vis-à-vis de la sécurité du procédé (départ d'incendie, explosion). Une étape de séparation des fractions par centrifugation lui sera préférée. La centrifugation des boues huileuse nécessite cependant des étapes de prétraitement, notamment la démulSION à l'aide d'agents chimiques et une réduction de la viscosité grâce à de la vapeur [28].

La teneur en éléments minéraux ou éléments organiques va ensuite conditionner les techniques d'élimination finale. Les boues huileuse issues des traitements chimique des surfaces, fortement chargées en éléments minéraux [14], pourront préférentiellement être envoyée vers la valorisation en cimenterie, alors que boues issues de la pétrochimie, présentant une quantité de matière organique plus importante [28], pourront être valorisée par oxydation par voie humide. Dans les deux cas, il est nécessaire que les boues traitées ne présentent plus de substances inflammables [11].

3.2 Exemple de valorisation des boues dangereuses issues de l'industrie chimique

3.2.1 Valorisation en cimenterie

Le fort développement des activités de gestion et de traitement des déchets, et en particulier l'essor des stratégies de valorisation ont été à l'origine d'une évolution significative d'un important secteur : l'industrie cimentière.

3.2.1.1 Principe

La France produit actuellement environ 16 millions de tonnes de clinker, ce qui représente 20 millions de tonnes de ciment [39].

L'opération de base est la fabrication de clinker. Le clinker est obtenu par cuisson à haute température d'un mélange de constituants finement broyés : du calcaire, de l'argile et des matières de corrections qui pourront faire varier les propriétés finales du ciment.

L'essentiel du procédé de fabrication tient dans la cuisson de ce mélange minéral : la matière première broyée circule dans le four, à contre-courant des gaz chauds. Sa température s'élève jusqu'à 1 450 °C. A l'aval du four, le clinker est refroidi, ce qui permet de figer sa structure cristalline [40].

Les transformations du clinker comprennent 4 étapes [41] :

- Jusqu'à 550°C : séchage du mélange cru et déshydratation de l'argile
- De 550°C à 900°C : préchauffage et décomposition du calcaire en chaux et gaz carbonique, ce qui conduit à la présence de grande quantité de chaux dans le four ;
- De 900°C à 1 300°C : formation d'une partie des composés cristallins

- De 1 300°C à 1 450°C : formation du silicate tricalcique, constituant majoritaire du clinker et principal responsable des propriétés hydraulique du ciment.

Une fois la cuisson réalisée, le clinker est brusquement refroidi, puis finement broyé et additionné de gypse pour régulariser la prise. Le cas échéant, d'autres constituants peuvent être ajoutés. On obtient alors le ciment

La Figure 12 schématise le procédé d'incinération en cimenterie dans un four rotatif.

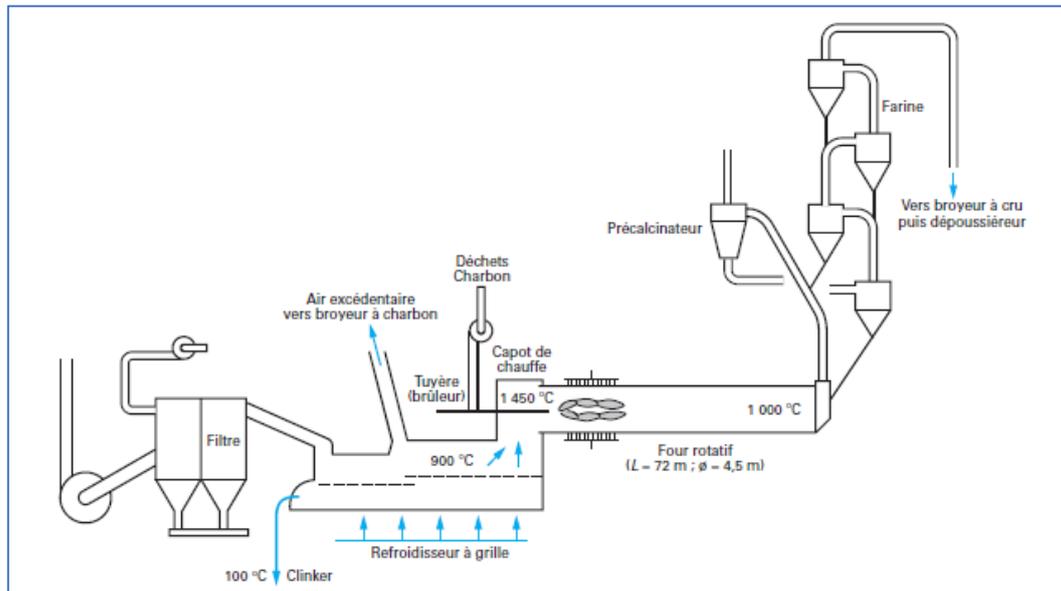


Figure 12 : Schéma de procédé d'un four rotatif [41]

L'alimentation en matières premières des fours de cimenterie mobilise à elle seule 24 millions de tonnes de roches de carrière chaque année. Les combustibles traditionnels utilisés en cimenterie sont :

- Le charbon ;
- Le coke de pétrole
- Les fiouls lourds et extra lourds ;
- Le gaz naturel.

On estime que l'utilisation de 100 kg de combustible est nécessaire pour produire 1 tonne de clinker [41].

Si on prend en compte la forte demande énergétique nécessaire à la cuisson de la matière minérale, et les quantités de matières premières nécessaire, il est aisé de comprendre

pourquoi cette industrie occupe une place de choix dans les filières de valorisation des boues.

En effet, les boues peuvent être utilisées dans le procédé de cimenterie de deux manières :

- Soit en utilisant les boues comme combustible de substitution dans l'alimentation des fours rotatifs ;
- Soit en complément des matières premières du cru (argile + calcaire) destiné à former les clinkers.

Cette méthode, notamment utilisée pour la valorisation des boues issues des stations d'épuration urbaine, peut être étendue aux boues industrielles.

Aujourd'hui, les cimentiers estiment que le taux d'utilisation de combustibles de substitution avoisine les 27%. Ils ont pour ambitions un objectif de 40% dans les années qui viennent. Ces chiffres pourraient augmenter avec la mise en place de recherches sur les matières combustibles de substitution et la réutilisation des déchets minéraux [41].

Pour ce qui est de la matière première, à base d'argile et de calcaire, il est possible de réutiliser des boues contenant des fortes proportions en aluminium et en fer. Comme dit précédemment, la fabrication du cru de cimenterie nécessite chaque année l'utilisation de 24 millions de tonnes de roches brutes. Ainsi l'emploi à un taux de 1% de ces boues permettrait une économie de 240 000 tonnes de roches de carrière par an.

La Figure 13 représente les modalités de valorisation des boues dans un four rotatif de cimenterie.

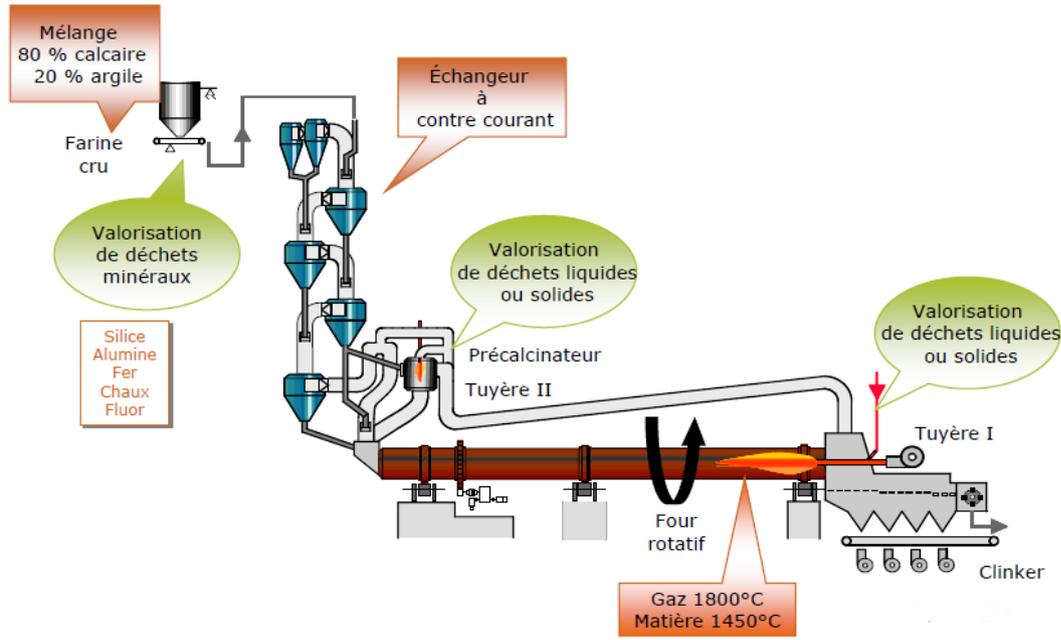


Figure 13 : Schéma de valorisation des déchets dans un four de cimenterie [42]

L'utilisation des boues dans un four de cimenterie peut se faire de trois façons :

- Les boues riches en minéraux (boues minérales hydrophiles principalement) peuvent être incorporée en amont du procédé de cuisson, dans le mélange cru ;
- Les boues riches en matières organiques, et donc présentant un pouvoir calorifique important, mais ne comportant pas de polluants dangereux peuvent être introduites au niveau du pré-calcinateur, dans la tuyère II, où les températures d'incinération sera moins élevée ;
- Les boues riches en matières organiques, avec un pouvoir calorifique important mais présentant des composés organiques dangereux vont être introduite en aval du four rotatif, dans la tuyère I, où les températures d'incinération seront les plus importantes.

La valorisation en cimenterie présente plusieurs avantages :

- Le temps de séjour prolongé dans le four et les températures de combustion très élevées permettent la destruction des composés organiques, évitant la formation de polluants secondaires (holcim.ch). De même, la présence de chaux dans le clinker permet la neutralisation partielle des gaz acides éventuellement formés, permettant ainsi le respect des différentes normes d'émission.

- La valorisation des boues en cimenterie est une solution de valorisation rapide, qui est capable de valoriser la totalité du déchet. Les cendres issues de la combustion des boues sont totalement intégrées dans le clinker lors de la cuisson, ce qui permet une absence totale de déchets résiduels [43].
- La valorisation par incinération des boues ne génère pas de rejets dans les sols ou dans les eaux.

Il existe en France 25 cimenteries habilitées à utiliser des déchets dangereux comme compléments en matières premières et/ou combustibles de substitution. Ces cimenteries sont réparties entre les entreprises Lafarge, Ciment Français (filiale du groupe Italcementi), Vicat, Holcim et Kerneos [39].

3.2.1.2 *Limites de la technique*

Une telle évolution ne peut pas résulter de la seule volonté de réaliser des économies d'énergies tout en réduisant les coûts de production. Elle est possible car le procédé de cimenterie possède, de par sa nature, plusieurs atouts au regard de la nature chimique des différentes boues issues de la chimie industrielle.

Concernant l'utilisation des boues dans un four de cimenteries à des fins énergétiques, celle-ci exige que soit rempli un certain nombre de conditions, qui concernent en priorité une connaissance exhaustive de la nature des boues tant au plan chimique que toxicologique.

Les boues doivent notamment contenir une concentration en hydrocarbures totaux inférieure à 0,5% ainsi que des concentrations en ETM spécifiques inférieures à la composition du ciment [39] :

- Mercure uniquement : < 10 ppm
- Somme Cadmium / Mercure / Titane : < 100 ppm
- Somme Antimoine / Plomb / Nickel / Cobalt / Selenium / Tellure / Arsenic / Chrome / Vanadium / Etain: < 10 000 ppm

Les boues doivent également être exemptes de PCB/PCT/PCP.

Concernant les boues utilisées en tant que complément des matières premières du mélange cru, elles doivent répondre à des critères tout aussi spécifiques : la somme des éléments

majeurs (chaux, oxyde de fer, alumine, silice, fluor) mesurée sur cendres après calcination doit être supérieure à 80% et contenir une quantité limitée de matière organique [40].

Ainsi de boues possédant une teneur en éléments majeurs insuffisante, un excès en matière organique ou un dépassement en métaux lourds ne sauraient être valorisables en cimenterie.

Certaines substances, comme les chlorures, les sulfates, les alcalins et certains minéraux, peuvent être à l'origine d'une corrosion des équipements, notamment par la formation de dérivés acides. Ainsi chaque cimenterie possède des critères d'acceptation spécifiques, correspondant à la technologie utilisée, vis-à-vis des boues admises, que ce soit dans le complément du mélange cru ou en tant que combustible de substitution. C'est notamment le cas des cimenteries utilisant un four rotatif qui proscrirent alors la présence de chlorure dans les boues utilisées [39]

Ainsi de boues possédant une teneur en éléments majeurs insuffisante, un excès en matière organique ou un dépassement en métaux lourds ne sauraient être valorisables en cimenterie.

La présence de chlorure en trop grande concentration peut conduire à la formation d'acide chlorhydrique dans les fumées et des problèmes de prises du ciment.

3.2.2 Modification des procédés

L'usine ALTEO de Gardanne, dans les Bouches du Rhône, fabrique de l'alumine par un procédé de dissolution de bauxite dans de la soude. La production d'alumine à partir de minerais de bauxite génère des « résidus de bauxite ». A l'échelle mondiale, la production de résidus de bauxite est estimée à 120 millions de tonnes de matières sèches par an [44]. Ces boues peuvent être stockées telles quelles en lagunes ou être partiellement lavées et séchées pour être stockées en décharge.

La société ALTEO exploite une usine de fabrication d'alumine à partir de bauxite qui génère 500 000 tonnes par an d'alumine et environ 150 000 tonnes de résidus de bauxite [45]. L'alumine est obtenue par la dissolution de l'alumine contenue dans la bauxite par de la

soude caustique liquide puis recristallisation de l'alumine. A la fin de la dissolution deux phases sont présentes :

- Le liquide, matière première de l'étape suivante de la fabrication d'oxyde d'aluminium ;
- Les résidus solides de filtration.

Ces résidus solides sont des reliquats insolubles d'éléments non dissous, fortement chargé en fer et en aluminium [45]. La présence dans ces résidus du produit de dissolution, à savoir la soude caustique, rend ces boues de procédés dangereuses. La parution d'un arrêté préfectoral a forcé la société à modifier son procédé.

Des solutions techniques ont été étudiées pour valoriser ces résidus, et la solution retenue par ALTEO a été la mise en place de trois filtres presses en fin de procédé de fabrication afin d'améliorer le lavage et le séchage des résidus de bauxite (Figure 14).

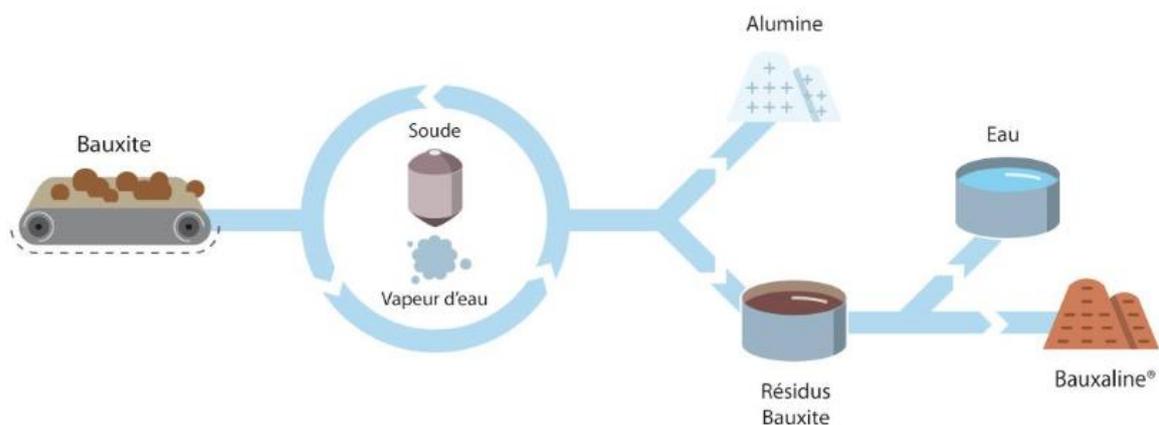


Figure 14 : Procédé de fabrication de l'alumine [44]

La mise en place de ces filtres presses a permis l'extraction de la quasi-totalité de la soude caustique présente dans les résidus de bauxite (teneur en NaOH mesurée à 0,13%) [45]. Une fois le caractère dangereux lié à la présence de soude éliminé, la société a pu développer un marché sur ces résidus valorisé en les commercialisant comme matière première pour les tuiles, briques et argiles expansé, ou comme dépolluant des eaux et des sols pollués, lui permettant de s'affranchir de marchés moins porteurs, comme les remblais de voiries.

3.3 Conclusion de la partie 3

Les boues de l'industrie chimiques possèdent un potentiel fort de valorisation, bien qu'il soit parfois nécessaire d'inclure des étapes de traitements intermédiaires.

A l'heure actuelle, peu de sites de production sont capables d'assurer le traitement intégral de leurs boues. Ainsi, l'étude de la valorisation est une étude technico-économique qui doit prendre en compte plusieurs dimensions, aussi bien en termes de coûts, que de retour d'investissement :

- Les coûts de caractérisation en dangerosité de la boue ;
- Les coûts des solutions de dévolutions actuelles ;
- Les coûts d'investissement dans des nouveaux procédés ;
- L'anticipation des modifications à venir de la réglementation des déchets ;
- Les bénéfices réalisables en étudiant les variations du marché des matières secondaires ;
- La réduction du coût de la gestion des déchets en optimisant les solutions de traitement et d'élimination ;
- La possibilité d'accès à une économie circulaire.

Il est cependant nécessaire de garder à l'esprit que la sortie progressive des boues de l'industrie chimique du statut de déchet vers le statut de matières secondaire devra nécessiter leur intégration dans la réglementation REACh, portant sur le contrôle des substances dangereuses en circulation dans l'Union européenne.

Aujourd'hui l'évaluation en dangerosité des boues, notamment leur toxicité et leur écotoxicité ne repose pas sur des tests normés, comme le requiert le règlement européen pour les substances ou les mélange, mais sur un calcul théorique, basé sur une estimation de la présence des substances dangereuses dans la boue.

Conclusion

La réglementation actuelle de gestion des déchets donne la priorité à la réutilisation des déchets, puis leur valorisation et enfin leur élimination par stockage. Aujourd'hui, certains flux de déchets sont parfaitement intégrés dans cette hiérarchie, car ils sont facilement identifiables et caractérisables, aussi bien physiquement que chimiquement.

Les boues issues des procédés de la chimie industrielle, parce que leur composition chimique peut varier du tout au tout d'un site de production à un autre, ne sont, à l'heure actuelle, pas dans ce cas de figure. Parce qu'il est aujourd'hui impossible d'identifier les boues de l'industrie chimique selon une classification harmonisée en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, il est très difficile pour l'industriel producteur de boues d'envisager des solutions de valorisation de manière pérenne.

Cependant, une modification récente de la réglementation des déchets dangereux, qui tend à rapprocher la Directive Cadre Déchets du règlement européen CLP, va devenir pour les industriels une véritable opportunité de renouveler leur système de gestion des déchets.

En fixant des seuils de dangerosité basés sur la présence en substances dangereuses dans un déchet, la réglementation force les industriels, dont les boues ne sont aujourd'hui pas classables comme dangereux ou non dangereux, à réaliser un inventaire exhaustif des substances présentes dans les déchets qu'ils génèrent.

Cette connaissance en substance peut non seulement leur permettre d'identifier quelles substances sont valorisables et de quelle manière, mais aussi de repenser tout le système de gestion des déchets en intégrant y intégrant une nouvelle dimension : l'économie circulaire. Il leur est également possible d'envisager des modifications de procédés permettant la réduction de la dangerosité de la boue afin d'en permettre le déclassement, réduisant ainsi les coûts généraux de la gestion des déchets.

Cette approche va également trouver son intérêt dans l'évolution récente de la réglementation des ICPE sous la directive SEVESO 3. Cette directive impose maintenant aux

industriels la prise en compte de la quantité de déchets dangereux présents sur le site, qui peut se traduire par une modification du régime auquel ils sont soumis.

D'autre part, à l'heure actuelle, l'élimination par le stockage dans les installations spécialisées est une voie encore trop privilégiée par les industriels générateurs de boue, car elle permet une prise en charge rapide et simple logistiquement. Cependant, au regard du caractère généralement dangereux des boues de la chimie industrielle, cette solution est une coûteuse et voit sa pérennité remise de plus en plus en question.

La réduction des espaces de stockage disponibles va se traduire, dans la décennie à venir, par un durcissement des règles d'admission en décharge, ce qui forcera les industriels à se tourner vers les solutions de valorisation, et ce quel que soit les coûts engendrés. La caractérisation en dangerosité des boues de la chimie industrielle est une opportunité à saisir qui permettra d'anticiper ce durcissement inéluctable de la réglementation, et de rechercher d'ores et déjà des pistes et des nouveaux marchés pour ces boues dont le potentiel est encore trop sous-estimé.

Les boues de la chimie industrielle présentent une composition très hétérogène, et nécessitent parfois plusieurs opérations de traitement avant de pouvoir être valorisables. L'absence, à l'heure actuelle, dans le paysage industriel, de sites capable de gérer intégralement le processus de valorisation des boues est un obstacle qui peut être contourné en optimisant les moyens logistiques nécessaire à l'économie circulaire.

D'autre part, l'utilisation des boues issue de la chimie industrielle comme matière secondaire posera, dans les années à venir, un problème de taille. A l'heure actuelle, ces déchets, de par leur nature, sont exempts du règlement REACH, qui est la référence en termes d'évaluation de la dangerosité des substances chimique. Si les boues deviennent une matière secondaire, elles perdront leur statut de déchet, et cette exemption ne saurait être encore d'actualité.

L'adaptation du règlement REACH à la prise en compte de ces futurs ex-déchets est une problématique vers laquelle il sera nécessaire de se tourner.

Bibliographie

- [1] Navarro A., *Approche systémique des déchets*, Techniques Ingénieurs, Responsable Environnement, 2003, 8 p.
- [2] Landon C., *Textes réglementaires relatifs aux déchets*, Techniques Ingénieurs, Responsable Environnement, 2013, 18 p.
- [3] OLED, *Ordonnance sur la limitation et l'élimination des déchets du 4 décembre 2015*, Conseil fédéral Suisse
- [4] Lorrain D., 2001, *Le secteur des déchets aux Etats-Unis*, Flux n°43, pp73-84
- [5] ademe.fr, ADEME [En ligne] 2017, [cité le 10/10/2017]. Disponible : <http://www.ademe.fr/>
- [6] epa.gov, US EPA [En ligne] 2017, [cité le 10/10/2017]. Disponible : <https://www.epa.gov/>
- [7] ADEME, *Déchets : chiffres-clés – Edition 2016*, [En ligne]. 2016 [cité le 06 juillet 2017]. Disponible : http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/dechets_chiffres-cles2016_8813.pdf
- [8] CRC, Centre Régional de Compétence sur le traitement Physico-chimique et Thermique des Boues Urbaines et Industrielles, Steinmetz D., *Traitement thermique et physico-chimique des boues urbaines et industrielles* [En ligne]. 2001 [cité le 18 juillet 2017]. Disponible : <http://heberges.mines-albi.fr/crcboues/index.html>
- [9] RECORD, Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement, Arlabosse P., *Etudes des procédés de séchage des boues urbaines et des boues industrielles*, 2001, 187 p. n°99-0217/1A
- [10] Nadeau I., 2000, *Comment traiter les boues industrielles*, L'Environnement magazine, n°1586, pp. 32-36
- [11] RECORD, Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement, De Caevel B., De Vos M., Chabrier J.-P., Pollet O., *Revue des filières de traitement/valorisation des boues – critères de choix d'une filière adaptée et arbre de décision associé*, 2007, 194 p. n°005-0132/1A
- [12] Guibelin E., *Elimination finale des boues d'épuration*, Techniques Ingénieurs, Responsable Environnement, 2014b, 15 p.
- [13] Guibelin E., *Caractérisation et traitement des boues d'épuration*, Techniques Ingénieurs, Responsable Environnement, 2014a, 22 p.
- [14] Suez-waterhandbook.fr, SUEZ, *Memento Degrémont®*, [En ligne] 2016. [cité le 06/09/17] ; Disponible : <https://www.suezwaterhandbook.fr/>

- [15] Boeglin J.-C., *Traitement et destinations finales des boues résiduares*, Techniques Ingénieurs, Génie des procédés, 2000, 23 p.
- [16] Chen G.W., Hung W.T., Chang I.L., *Continuous classification of moisture content in waste activated sludges*, Journal of Environmental Engineering, 1997, Vol.123, Issue 3 (s.p.)
- [17] INERIS, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, *Guide de caractérisation en dangerosité des déchets*, 2016 ; 54p. DRC-15-149793-064116A
- [18] INERIS, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Hennebert P., Molina P., *Propriété de danger des déchets HP12 – Proposition d'une méthode d'évaluation et premiers résultats*, 2015, 19 p. DRC-14-141679-082775A
- [19] Hennebert P., Rebischung F., Langeron P., 2013, *EU waste hazardousness assessment – proposition of methods*, International Waste Management and Landfill Symposium (Sardaigne, 2013), 2013, Cagliari, Italy. CISA Publisher. pp.NC
- [20] Mouvet C., *Protocole pour l'évaluation de l'écotoxicologie de sédiments destinés à une gestion de terre*, 2012, Rapport final. 26p. BRGM/RP-60835-FR
- [21] Hennebert P., Papin A., Padox J.-M., Hasebrouck B., *The evaluation of an analytical protocol for the determination of substances in waste for hazard classification*, Waste Management, volume 33, 2013, pp 1577-1588
- [22] Service-public.fr, Site de l'administration Française [En ligne] 2017, [cité le 10/10/2017]. Disponible : <https://www.service-public.fr/>
- [23] Erchiquil F., *Valorisation des résidus industriels dans des produits à valeur ajoutée : de la recherche académique aux application industrielles*, Université du Québec, 2016, 41 p.
- [24] Avci H., Ghorbanpoor H., Topcu I., B., Nurbas M., *Investigation and recycling of paint sludge with cement and lime for producing lightweight construction mortar*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, volume 5 Issue 1, pp. 861-869
- [25] Johnson J.C., Slater A., inventeurs; Schweitzer H., cessionnaire, *Method for treating waste paint sludge*, United State patent US4980030A. 25 décembre 1990
- [26] Gerace M.J., Gamboa S.C., Landaburu Y.S., inventeurs; Schweitzer H., cessionnaire ; *Method of making sludge powder and sealant from paint sludge and sludge powder and sealant compositions produced thereby*, United States Patent US5254263. 19 septembre 1993
- [27] Narula C.K., Kim B.R., Salmeen I.T., inventeurs; Ford Motor Company, cessionnaire, *Pyrolytic conversion of paint sludge to useful materials*, United State patent US5543367, 6 août 1996
- [28] Hu G., Li J., Zeng G., *Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry : A review*, Journal of Hazardous Materials, volume 261, 2013, pp 470-490

- [29] Aboulenasr D., Zubaidy E., *Treatment and recovery of oil-based sludge using solvent extraction*, International Petroleum Exhibition and Conference, 2008, pp. 1-7
- [30] Guolin J., Tingting C., Mingming L., *Studying oily sludge treatment by thermos chemistry* Arabian Journal of Chemistry, 2016, volume 9, supplement 1, pp. 457-460
- [31] Maes M., *La maîtrise des déchets industriels*, JOHANET, 1997
- [32] Min X., Yuan C., Liang Y., Chai L., Ke Y., *Metal recovery from sludge through the combination of hydrothermal sulfidation and flotation*, Procedia Environmental Sciences, 2012, volume 16, pp. 401-408
- [33] Charpentier P.E., Rizet L., Trouillet C., *Traitement d'extraction des métaux lourds*, Techniques Ingénieurs, Recherche et Innovation, 2008, 11p.
- [34] Cd2e.com, Ribeyron J., Richard D., Russo P. *Valorisation métallurgique des boues d'usage - Projet VALBOM. [En ligne]* 2012. [cité le 10/10/2017] ; Disponible : http://www.cd2e.com/sites/default/files/congres_ecotechno/ateliers2012/1CongresEcotechno2012_Cetim.pdf
- [35] Tu Y.J., Chang C.-K., You C.-F., Lou J.-F., *Recycling of Cu powder from industrial sludge by combined acid leaching, chemical exchange and ferrite process*, Journal of Hazardous Material, 2010, volume 181, issue 1-3, pp. 981-985
- [36] deshydratationboue.com, *Traitement des boues [En ligne]* 2017, [cité le 11/10/17]. Disponible : <http://www.deshydratation-boues.com>
- [37] Déchet-picardie.fr, Région Hauts-de-France, *Boues industrielles [En ligne]* 2015. [cité le 19 août 2017] Disponible : <http://www.dechets.picardie.fr/>
- [38] Cd2e.com, Antonini G., *Les procédés de valorisation énergétique par Pyrolyse & Gazéification [En ligne]* 2010. [Cité le 11/10/17] Disponible : http://www.cd2e.com/sites/default/files/Cd2eStatic_contenu/congres2010/A4_GAntonini.UTC.pdf
- [39] Societechimiquedefrance.fr, Société Chimique de France, *Ciments Courants, [En ligne]* 2017. [cité le 10/10/2017] Disponible : <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/ciments/cadcim.htm>
- [40] De Vos S., Görtzen J., Mulder E., Ligthart T., Hesselings W. *LCA of thermal treatment of waste streams in cement clinker kilns in Belgium – Comparison to alternative treatment options*. 2007, 104 p.
- [41] Navarro A., *Déchets en cimenterie – contexte général*, Techniques Ingénieurs, Responsable Environnement, 2004, 12 p.
- [42] Sita .fr, SITA SUEZ, *Valoriser les déchets en énergie. [En ligne]* 2017. [cité le 26/08/17] Disponible : <http://www.sita.fr/solutions/valoriser-les-dechets-en-energie/>

- [43] De Lary J.-P., *La valorisation des déchets composites en cimenterie*, [En ligne] 2013. [cité le 11/10/17] Disponible : <http://docplayer.fr/11432992-La-valorisation-des-dechets-composites-en-cimenterie.html>
- [44] AFOCO, Association Française des Opérateurs sur CO-produits industriels, Poizat L., *Valorisation des résidus de bauxite [en ligne]*. 2016 [cité le 19 août 2017]. Disponible : <http://www.afoco.org/img/fichiers/file/Alteo.pdf>
- [45] INERIS, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, *Classement en dangerosité de la Bauxaline®*, 2012, 47p. DRC-12-125648-11177A

Réglementation

Directives

Directive n°75/442/CEE du Conseil du 15 juillet 1975 relative aux déchets (JOCE n°L.194 du 25 juillet 1975) ;

Directive n°2008/98/CE du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives (JOUE n°L.312 du 22 novembre 2008) ;

Directive n° 2012/18/UE du 04/07/12 concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses, modifiant puis abrogeant la directive 96/82/CE du Conseil (JOUE n°197 du 24 juillet 2012) ;

Règlements

Règlement n°1357/2014 de la Commission du 18 décembre 2014 remplaçant l'annexe III de la directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux déchets et abrogeant certaines directives (JOUE n°L.365 du 19 décembre 2014) ;

Règlement n° 1272/2008 du 16/12/08 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006 (JOUE n°L353 du 31 décembre 2008) ;

Règlement n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement n°1907/2006 et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) (JOUE n°L.142 du 31 mai 2008) ;

Décisions

Décision 2000/532/CE du 03 Mai 2000 remplaçant la décision 94/3/CE établissant une liste de déchets en application de l'article 1er, point a), de la directive 75/442/CEE du Conseil relative aux déchets et la décision 94/904/CE du Conseil établissant une liste de déchets

dangereux en application de l'article 1er, paragraphe 4, de la directive 91/689/CEE du Conseil relative aux déchets dangereux (JOUE n°L.226 du 6 septembre 2000) ;

Décision 2014/955/UE de la Commission du 18 décembre 2014 modifiant la décision 2000/532/CE établissant la liste des déchets, conformément à la directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE (JOUE n°L.370 du 30 décembre 2014) ;

Décision n°2001/573/CE du Conseil du 23 juillet 2001 modifiant la décision 2000/532/CE de la Commission en ce qui concerne la liste de déchets (JOUE n°L.203 du 28 juillet 2001) ;

Décrets

Décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets (JORF n°93 du 20 avril 2002) ;

Décret n°2007-1467 du 12 octobre 2007 relatif au livre V de la partie réglementaire du code de l'environnement et modifiant certaines autres dispositions de ce code (JORF n°240 du 16 octobre 2007) ;

Décret n°2016-288 du 10 mars 2016 portant diverses dispositions d'adaptation et de simplifications dans le domaine de la prévention et de la gestion des déchets (JORF n°0061 du 12 mars 2016) ;

Livres

Livre V, Titre IV du Code de l'Environnement, articles L.541-1 et suivants ;

Livre V, Titre IV du Code de l'Environnement, articles R.541-1 et suivants ;

Annexes

<u>Annexe I</u> : Chapitres de la liste de déchets de l'annexe II de l'article R541-8 du code de l'environnement.....	I
<u>Annexe II</u> : Liste des déchets issues de la chimie industrielle, selon le règlement n°955/2014	III
<u>Annexe III</u> : Règles de classement en dangerosité de déchets présentant les mentions de danger HP 4 à HP 8, HP 10, HP 11, HP 13 et HP 14.....	XII

Annexe I : Chapitres de la liste des déchets issue de l'annexe II de l'article R.541-8 du code de l'Environnement

01	Déchets provenant de l'exploration et de l'exploitation des mines et des carrières ainsi que du traitement physique et chimique des minéraux
02	Déchets provenant de l'agriculture, de l'horticulture, de l'aquaculture, de la sylviculture, de la chasse et de la pêche ainsi que de la préparation et de la transformation des aliments
03	Déchets provenant de la transformation du bois et de la production de panneaux et de meubles, de pâte à papier, de papier et de carton
04	Déchets provenant des industries du cuir, de la fourrure et du textile
05	Déchets provenant du raffinage du pétrole, de la purification du gaz naturel et du traitement pyrolytique du charbon
06	Déchets des procédés de la chimie minérale
07	Déchets des procédés de la chimie organique
08	Déchets provenant de la fabrication, de la formulation, de la distribution et de l'utilisation (FFDU) de produits de revêtement (peintures, vernis et émaux vitrifiés), mastics et encres d'impression
09	Déchets provenant de l'industrie photographique
10	Déchets provenant de procédés thermiques
11	Déchets provenant du traitement chimique de surface et du revêtement des métaux et autres matériaux, et de l'hydrométallurgie des métaux non ferreux
12	Déchets provenant de la mise en forme et du traitement physique et mécanique de surface des métaux et matières plastiques
13	Huiles et combustibles liquides usagés (sauf huiles alimentaires et huiles figurant aux chapitres 05 et 12)
14	Déchets de solvants organiques, d'agents réfrigérants et propulseurs (sauf chapitres 07 et 08)
15	Emballages et déchets d'emballages; absorbants, chiffons d'essuyage, matériaux filtrants et vêtements de protection non spécifiés ailleurs
16	Déchets non décrits ailleurs sur la liste
17	Déchets de construction et de démolition (y compris déblais provenant de sites contaminés)
18	Déchets provenant des soins médicaux ou vétérinaires et/ou de la recherche associée (sauf déchets de cuisine et de restauration ne provenant pas directement des soins médicaux)
19	Déchets provenant des installations de gestion des déchets, des stations d'épuration des eaux usées hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel
20	Déchets municipaux (déchets ménagers et déchets assimilés provenant des commerces, des industries et des administrations), y compris les fractions collectées séparément

Annexe II : Liste des déchets issues de la chimie industrielle, selon le règlement n°955/2014

05	DÉCHETS PROVENANT DU RAFFINAGE DU PÉTROLE, DE LA PURIFICATION DU GAZ NATUREL ET DU TRAITEMENT PYROLYTIQUE DU CHARBON
05 01	déchets provenant du raffinage du pétrole
05 01 02*	boues de dessalage
05 01 03*	boues de fond de cuves
05 01 04*	boues d'alkyles acides
05 01 05*	hydrocarbures accidentellement répandus
05 01 06*	boues contenant des hydrocarbures provenant des opérations de maintenance de l'installation ou des équipements
05 01 07*	goudrons acides
05 01 08*	autres goudrons
05 01 09*	boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses
05 01 10	boues provenant du traitement in situ des effluents autres que celles visées à la rubrique 05 01 09
05 01 11*	déchets provenant du nettoyage d'hydrocarbures avec des bases
05 01 12*	hydrocarbures contenant des acides
05 01 13	boues du traitement de l'eau d'alimentation des chaudières
05 01 14	déchets provenant des colonnes de refroidissement
05 01 15*	argiles de filtration usées
05 01 16	déchets contenant du soufre provenant de la désulfuration du pétrole
05 01 17	mélanges bitumineux
05 01 99	déchets non spécifiés ailleurs
05 06	déchets provenant du traitement pyrolytique du charbon
05 06 01*	goudrons acides
05 06 03*	autres goudrons
05 06 04	déchets provenant des colonnes de refroidissement
05 06 99	déchets non spécifiés ailleurs
05 07	déchets provenant de la purification et du transport du gaz naturel
05 07 01*	déchets contenant du mercure
05 07 02	déchets contenant du soufre
05 07 99	déchets non spécifiés ailleurs

06	DÉCHETS DES PROCÉDÉS DE LA CHIMIE MINÉRALE
06 01	déchets provenant de la fabrication, formulation, distribution et utilisation (FFDU) d'acides
06 01 01*	acide sulfurique et acide sulfureux
06 01 02*	acide chlorhydrique
06 01 03*	acide fluorhydrique

06 01 04*	acide phosphorique et acide phosphoreux
06 01 05*	acide nitrique et acide nitreux
06 01 06*	autres acides
06 01 99	déchets non spécifiés ailleurs
06 02	déchets provenant de la FFDU de bases
06 02 01*	hydroxyde de calcium
06 02 03*	hydroxyde d'ammonium
06 02 04*	hydroxyde de sodium et hydroxyde de potassium
06 02 05*	autres bases
06 02 99	déchets non spécifiés ailleurs
06 03	déchets provenant de la FFDU de sels et leurs solutions et d'oxydes métalliques
06 03 11*	sels et solutions contenant des cyanures
06 03 13*	sels et solutions contenant des métaux lourds
06 03 14	sels solides et solutions autres que ceux visés aux rubriques 06 03 11 et 06 03 13
06 03 15*	oxydes métalliques contenant des métaux lourds
06 03 16	oxydes métalliques autres que ceux visés à la rubrique 06 03 15
06 03 99	déchets non spécifiés ailleurs
06 04	déchets contenant des métaux autres que ceux visés à la section 06 03
06 04 03*	déchets contenant de l'arsenic
06 04 04*	déchets contenant du mercure
06 04 05*	déchets contenant d'autres métaux lourds
06 04 99	déchets non spécifiés ailleurs
06 05	boues provenant du traitement in situ des effluents
06 05 02*	boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses
06 05 03	boues provenant du traitement in situ des effluents autres que celles visées à la rubrique 06 05 02
06 06	déchets provenant de la FFDU de produits chimiques contenant du soufre, de la chimie du soufre et des procédés de désulfuration
06 06 02*	déchets contenant des sulfures dangereux
06 06 03	déchets contenant des sulfures autres que ceux visés à la rubrique 06 06 02
06 06 99	déchets non spécifiés ailleurs
06 07	déchets provenant de la FFDU des halogènes et de la chimie des halogènes
06 07 01*	déchets contenant de l'amiante provenant de l'électrolyse
06 07 02*	déchets de charbon actif utilisé pour la production du chlore
06 07 03*	boues de sulfate de baryum contenant du mercure
06 07 04*	solutions et acides, par exemple acide de contact
06 07 99	déchets non spécifiés ailleurs
06 08	déchets provenant de la FFDU du silicium et des dérivés du silicium

06 08 02*	déchets contenant des chlorosilanes dangereux
06 08 99	déchets non spécifiés ailleurs
06 09	déchets provenant de la FFDU des produits chimiques contenant du phosphore et de la chimie du phosphore
06 09 02	scories phosphoriques
06 09 03*	déchets de réactions basées sur le calcium contenant des substances dangereuses ou contaminées par de telles substances
06 09 04	déchets de réactions basées sur le calcium autres que ceux visés à la rubrique 06 09 03
06 09 99	déchets non spécifiés ailleurs
06 10	déchets provenant de la FFDU de produits chimiques contenant de l'azote, de la chimie de l'azote et de la production d'engrais
06 10 02*	déchets contenant des substances dangereuses
06 10 99	déchets non spécifiés ailleurs
06 11	déchets provenant de la fabrication des pigments inorganiques et des opacifiants
06 11 01	déchets de réactions basées sur le calcium provenant de la production de dioxyde de titane
06 11 99	déchets non spécifiés ailleurs
06 13	déchets des procédés de la chimie minérale non spécifiés ailleurs
06 13 01*	produits phytosanitaires inorganiques, agents de protection du bois et autres biocides
06 13 02*	charbon actif usé (sauf rubrique 06 07 02)
06 13 03	noir de carbone
06 13 04*	déchets provenant de la transformation de l'amiante
06 13 05*	suies
06 13 99	déchets non spécifiés ailleurs

07	<u>DÉCHETS DES PROCÉDÉS DE LA CHIMIE ORGANIQUE</u>
07 01	déchets provenant de la fabrication, formulation, distribution et utilisation (FFDU) de produits organiques de base
07 01 01*	eaux de lavage et liqueurs mères aqueuses
07 01 03*	solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques halogénés
07 01 04*	autres solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques
07 01 07*	résidus de réaction et résidus de distillation halogénés
07 01 08*	autres résidus de réaction et résidus de distillation
07 01 09*	gâteaux de filtration et absorbants usés halogénés
07 01 10*	autres gâteaux de filtration et absorbants usés
07 01 11*	boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses
07 01 12	boues provenant du traitement in situ des effluents autres que celles visées à la rubrique 07 01 11
07 01 99	déchets non spécifiés ailleurs

07 02	déchets provenant de la FFDU de matières plastiques, caoutchouc et fibres synthétiques
07 02 01*	eaux de lavage et liqueurs mères aqueuses
07 02 03*	solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques halogénés
07 02 04*	autres solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques
07 02 07*	résidus de réaction et résidus de distillation halogénés
07 02 08*	autres résidus de réaction et résidus de distillation
07 02 09*	gâteaux de filtration et absorbants usés halogénés
07 02 10*	autres gâteaux de filtration et absorbants usés
07 02 11*	boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses
07 02 12	boues provenant du traitement in situ des effluents autres que celles visées à la rubrique 07 02 11
07 02 13	déchets plastiques
07 02 14*	déchets provenant d'additifs contenant des substances dangereuses
07 02 15	déchets provenant d'additifs autres que ceux visés à la rubrique 07 02 14
07 02 16*	déchets contenant des silicones dangereux
07 02 17	déchets contenant des silicones autres que ceux visés à la rubrique 07 02 16
07 02 99	déchets non spécifiés ailleurs
07 03	déchets provenant de la FFDU de teintures et pigments organiques (sauf section 06 11)
07 03 01*	eaux de lavage et liqueurs mères aqueuses
07 03 03*	solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques halogénés
07 03 04*	autres solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques
07 03 07*	résidus de réaction et résidus de distillation halogénés
07 03 08*	autres résidus de réaction et résidus de distillation
07 03 09*	gâteaux de filtration et absorbants usés halogénés
07 03 10*	autres gâteaux de filtration et absorbants usés
07 03 11*	boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses
07 03 12	boues provenant du traitement in situ des effluents autres que celles visées à la rubrique 07 03 11
07 03 99	déchets non spécifiés ailleurs
07 04	déchets provenant de la FFDU de produits phytosanitaires organiques (sauf rubriques 02 01 08 et 02 01 09), d'agents de protection du bois (sauf section 03 02) et d'autres biocides
07 04 01*	eaux de lavage et liqueurs mères aqueuses
07 04 03*	solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques halogénés
07 04 04*	autres solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques
07 04 07*	résidus de réaction et résidus de distillation halogénés
07 04 08*	autres résidus de réaction et résidus de distillation
07 04 09*	gâteaux de filtration et absorbants usés halogénés
07 04 10*	autres gâteaux de filtration et absorbants usés
07 04 11*	boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses

07 04 12	boues provenant du traitement in situ des effluents autres que celles visées à la rubrique 07 04 11
07 04 13*	déchets solides contenant des substances dangereuses
07 04 99	déchets non spécifiés ailleurs
07 05	déchets provenant de la FFDU des produits pharmaceutiques
07 05 01*	eaux de lavage et liqueurs mères aqueuses
07 05 03*	solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques halogénés
07 05 04*	autres solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques
07 05 07*	résidus de réaction et résidus de distillation halogénés
07 05 08*	autres résidus de réaction et résidus de distillation
07 05 09*	gâteaux de filtration et absorbants usés halogénés
07 05 10*	autres gâteaux de filtration et absorbants usés
07 05 11*	boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses
07 05 12	boues provenant du traitement in situ des effluents autres que celles visées à la rubrique 07 05 11
07 05 13*	déchets solides contenant des substances dangereuses
07 05 14	déchets solides autres que ceux visés à la rubrique 07 05 13
07 05 99	déchets non spécifiés ailleurs
07 06	déchets provenant de la FFDU des corps gras, savons, détergents, désinfectants et cosmétiques
07 06 01*	eaux de lavage et liqueurs mères aqueuses
07 06 03*	solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques halogénés
07 06 04*	autres solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques
07 06 07*	résidus de réaction et résidus de distillation halogénés
07 06 08*	autres résidus de réaction et résidus de distillation
07 06 09*	gâteaux de filtration et absorbants usés halogénés
07 06 10*	autres gâteaux de filtration et absorbants usés
07 06 11*	boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses
07 06 12	boues provenant du traitement in situ des effluents autres que celles visées à la rubrique 07 06 11
07 06 99	déchets non spécifiés ailleurs
07 07	déchets provenant de la FFDU de produits chimiques issus de la chimie fine et de produits chimiques non spécifiés ailleurs
07 07 01*	eaux de lavage et liqueurs mères aqueuses
07 07 03*	solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques halogénés
07 07 04*	autres solvants, liquides de lavage et liqueurs mères organiques
07 07 07*	résidus de réaction et résidus de distillation halogénés
07 07 08*	autres résidus de réaction et résidus de distillation
07 07 09*	gâteaux de filtration et absorbants usés halogénés
07 07 10*	autres gâteaux de filtration et absorbants usés
07 07 11*	boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses

07 07 12	boues provenant du traitement in situ des effluents autres que celles visées à la rubrique 07 07 11
07 07 99	déchets non spécifiés ailleurs

08	<u>DÉCHETS PROVENANT DE LA FABRICATION, DE LA FORMULATION, DE LA DISTRIBUTION ET DE L'UTILISATION (FFDU) DE PRODUITS DE REVÊTEMENT (PEINTURES, VERNIS ET ÉMAUX VITRIFIÉS), MASTICS ET ENCRE D'IMPRESSION</u>
08 01	déchets provenant de la FFDU et du décapage de peintures et vernis
08 01 11*	déchets de peintures et vernis contenant des solvants organiques ou d'autres substances dangereuses
08 01 12	déchets de peintures ou vernis autres que ceux visés à la rubrique 08 01 11
08 01 13*	boues provenant de peintures ou vernis contenant des solvants organiques ou autres substances dangereuses
08 01 14	boues provenant de peintures ou vernis autres que celles visées à la rubrique 08 01 13
08 01 15*	boues aqueuses contenant de la peinture ou du vernis contenant des solvants organiques ou autres substances dangereuses
08 01 16	boues aqueuses contenant de la peinture ou du vernis autres que celles visées à la rubrique 08 01 15
08 01 17*	déchets provenant du décapage de peintures ou vernis contenant des solvants organiques ou autres substances dangereuses
08 01 18	déchets provenant du décapage de peintures ou vernis autres que ceux visés à la rubrique 08 01 17
08 01 19*	boues aqueuses contenant de la peinture ou du vernis contenant des solvants organiques ou autres substances dangereuses
08 01 20	suspensions aqueuses contenant de la peinture ou du vernis autres que celles visées à la rubrique 08 01 19
08 01 21*	déchets de décapants de peintures ou vernis
08 01 99	déchets non spécifiés ailleurs
08 02	déchets provenant de la FFDU d'autres produits de revêtement (y compris des matériaux céramiques)
08 02 01	déchets de produits de revêtement en poudre
08 02 02	boues aqueuses contenant des matériaux céramiques
08 02 03	suspensions aqueuses contenant des matériaux céramiques
08 02 99	déchets non spécifiés ailleurs
08 03	déchets provenant de la FFDU d'encres d'impression
08 03 07	boues aqueuses contenant de l'encre
08 03 08	déchets liquides aqueux contenant de l'encre
08 03 12*	déchets d'encres contenant des substances dangereuses
08 03 13	déchets d'encres autres que ceux visés à la rubrique 08 03 12
08 03 14*	boues d'encre contenant des substances dangereuses
08 03 15	boues d'encre autres que celles visées à la rubrique 08 03 14
08 03 16*	déchets de solution de morsure
08 03 17*	déchets de toner d'impression contenant des substances dangereuses
08 03 18	déchets de toner d'impression autres que ceux visés à la rubrique 08 03 17

08 03 19*	huiles dispersées
08 03 99	déchets non spécifiés ailleurs
08 04	déchets provenant de la FFDU de colles et mastics (y compris produits d'étanchéité)
08 04 09*	déchets de colles et mastics contenant des solvants organiques ou d'autres substances dangereuses
08 04 10	déchets de colles et mastics autres que ceux visés à la rubrique 08 04 09
08 04 11*	boues de colles et mastics contenant des solvants organiques ou d'autres substances dangereuses
08 04 12	boues de colles et mastics autres que celles visées à la rubrique 08 04 11
08 04 13*	boues aqueuses contenant des colles ou mastics contenant des solvants organiques ou d'autres substances dangereuses
08 04 14	boues aqueuses contenant des colles et mastics autres que celles visées à la rubrique 08 04 13
08 04 15*	déchets liquides aqueux contenant des colles ou mastics contenant des solvants organiques ou d'autres substances dangereuses
08 04 16	déchets liquides aqueux contenant des colles ou mastics autres que ceux visés à la rubrique 08 04 15
08 04 17*	huile de résine
08 04 99	déchets non spécifiés ailleurs
08 05	déchets non spécifiés ailleurs dans le chapitre 08
08 05 01*	déchets d'isocyanates

09	<u>DÉCHETS PROVENANT DE L'INDUSTRIE PHOTOGRAPHIQUE</u>
09 01	déchets de l'industrie photographique
09 01 01*	bains de développement aqueux contenant un activateur
09 01 02*	bains de développement aqueux pour plaques offset
09 01 03*	bains de développement contenant des solvants
09 01 04*	bains de fixation
09 01 05*	bains de blanchiment et bains de blanchiment/fixation
09 01 06*	déchets contenant de l'argent provenant du traitement in situ des déchets photographiques
09 01 07	pellicules et papiers photographiques contenant de l'argent ou des composés de l'argent
09 01 08	pellicules et papiers photographiques sans argent ni composés de l'argent
09 01 10	appareils photographiques à usage unique sans piles
09 01 11*	appareils photographiques à usage unique contenant des piles visées aux rubriques 16 06 01, 16 06 02 ou 16 06 03
09 01 12	appareils photographiques à usage unique contenant des piles autres que ceux visés à la rubrique 09 01 11
09 01 13*	déchets liquides aqueux provenant de la récupération in situ de l'argent autres que ceux visés à la rubrique 09 01 06
09 01 99	déchets non spécifiés ailleurs

11	DÉCHETS PROVENANT DU TRAITEMENT CHIMIQUE DE SURFACE ET DU REVÊTEMENT DES MÉTAUX ET AUTRES MATÉRIAUX, ET DE L'HYDROMÉTALLURGIE DES MÉTAUX NON FERREUX
11 01	déchets provenant du traitement chimique de surface et du revêtement des métaux et autres matériaux (par exemple, procédés de galvanisation, de revêtement de zinc, de décapage, de gravure, de phosphatation, de dégraissage alcalin et d'anodisation)
11 01 05*	acides de décapage
11 01 06*	acides non spécifiés ailleurs
11 01 07*	bases de décapage
11 01 08*	boues de phosphatation
11 01 09*	boues et gâteaux de filtration contenant des substances dangereuses
11 01 10	boues et gâteaux de filtration autres que ceux visés à la rubrique 11 01 09
11 01 11*	liquides aqueux de rinçage contenant des substances dangereuses
11 01 12	liquides aqueux de rinçage autres que ceux visés à la rubrique 11 01 11
11 01 13*	déchets de dégraissage contenant des substances dangereuses
11 01 14	déchets de dégraissage autres que ceux visés à la rubrique 11 01 13
11 01 15*	éluats et boues provenant des systèmes à membrane et des systèmes d'échange d'ions contenant des substances dangereuses
11 01 16*	résines échangeuses d'ions saturées ou usées
11 01 98*	autres déchets contenant des substances dangereuses
11 01 99	déchets non spécifiés ailleurs
11 02	déchets provenant des procédés hydrométallurgiques des métaux non ferreux
11 02 02*	boues provenant de l'hydrométallurgie du zinc (y compris jarosite et goethite)
11 02 03	déchets provenant de la production d'anodes pour les procédés d'électrolyse aqueuse
11 02 05*	déchets provenant des procédés hydrométallurgiques du cuivre contenant des substances dangereuses
11 02 06	déchets provenant des procédés hydrométallurgiques du cuivre autres que ceux visés à la rubrique 11 02 05
11 02 07*	autres déchets contenant des substances dangereuses
11 02 99	déchets non spécifiés ailleurs
11 03	boues et solides provenant de la trempe
11 03 01*	déchets cyanurés
11 03 02*	autres déchets
11 05	déchets provenant de la galvanisation à chaud
11 05 01	mattes
11 05 02	cendres de zinc
11 05 03*	déchets solides provenant de l'épuration des fumées
11 05 04*	flux utilisé
11 05 99	déchets non spécifiés ailleurs

**Annexe III : Règles de classement en dangerosité de déchets
présentant les mentions de danger HP 4 à HP 8, HP 10, HP
11, HP 13 et HP 14**

REGLES DE CLASSEMENT, PROPRIETE DE DANGER PAR PROPRIETE DE DANGER
HP 4

Σ	A	B	C
H314 1A	1%		
H318		10%	
H315 & H319			20%

HP 5

max	A	B	C	D	E	F
H370	1%					
H371		10%				
H335			20%			
H372				1%		
H373					10%	
H304						10%

Σ (avec condition / viscosité)	G
H304	10%

HP 6

Σ	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
H300 cat. 1	0,1%											
H300 cat. 2		0,25%										
H301			5%									
H302				25%								
H310 cat. 1					0,25%							
H310 cat. 2						2,5%						
H311							15%					
H312								55%				
H330 cat. 1									0,1%			
H330 cat. 2										0,5%		
H331											3,5%	
H332												22,5%

HP 7

max	A	B
H350	0,1%	
H351		1%

HP 8

Σ	A
H314	5%

HP 10

max	A	B
H360	0,3%	
H361		3%

HP 11

max	A	B
H340	0,1%	
H341		1%

HP 13

max	A	B
H317	10%	
H334		10%

HP 14

Σ	A	B
H400	25/ M_{aigu} %	
H410		2,5/ $M_{\text{chronique}}$ %
H411		25%

Alexandre NAUDIN _____

COMMENT LA CARACTERISATION EN DANGEROUSITE DES BOUES ISSUES DE LA CHIMIE INDUSTRIELLE PEUT-ELLE AIDER A LEUR VALORISATION ?

Le cadre réglementaire de la **gestion des déchets** est mouvant et en constante évolution. La nécessité de maîtriser les impacts environnementaux impose aux industriels de privilégier les options de réutilisation et de recyclage de leurs déchets, au profit du développement de **l'économie circulaire**.

Cette priorisation pose un réel défi aux producteurs de **boues** issues de la **chimie industrielle**, qui, au regard de la grande variabilité de cette classe de déchet et l'absence de solutions de traitement totalement industrialisée, élimine encore en grande partie leurs **boues** dans vers des installations de stockage, moyennant un coût de prise en charge élevé.

Ce mémoire montre que les **boues** produites par les procédés de la **chimie industrielle** représentent un marché de matières secondaires encore sous-estimé, mais qu'une évolution récente de la réglementation concernant la **caractérisation en dangerosité** des déchets peut permettre une ouverture de ce marché.

La méthodologie de caractérisation en dangerosité des déchets appliquée aux boues de la chimie industrielle repose sur une connaissance exhaustive des substances présentes dans le déchet. Cette connaissance, associée à un balayage des techniques de traitements des **boues** actuellement utilisées, ainsi que les techniques actuellement investiguées, peut permettre à l'industriel qui le souhaite d'identifier des pistes de **valorisations** innovantes et de s'inscrire dans la dynamique actuelle **d'économie circulaire**.

Mots clés : gestion des déchets, économie circulaire, boues, chimie industrielle, caractérisation en dangerosité, valorisation

HOW THE HAZARD CLASSIFICATION OF SLUDGE FROM THE INDUSTRIAL CHEMISTRY MAY HELP THEIR RECOVERY?

The regulatory framework of **waste disposal** is changing and constantly evolving. The needs to control the environmental impacts impose on the industrialists to favor the options of re-use and recycling of their wastes, in the benefit of circular economy.

This prioritization is a true challenge to producers of **sludge** from the **industrial chemistry**, which, regarding the great variability of this waste class and the absence of industrial treatment methods, still dispose a large proportion of their **sludges** toward storage installations, at a high cost.

This dissertation show that the **sludges** produced by the **industrial chemistry** processes represent a market of secondary raw material still underestimated, but a recent evolution of the waste hazard classification regulation may open this market.

The methods of waste **hazard classification** applied to industrial chemistry **sludges** is built on a complete knowledge of the substances found in those wastes. This knowledge, associated with scanning of the current techniques of **sludge** treatment and those which are investigated, may allow the industrialist who wants it to identify innovative paths of **recovery** and to reach the current dynamic of **circular economy**.

Key words: waste disposal, circular economy, sludges, industrial chemistry, hazard classification, recovery