

ASSISTANCE TECHNIQUE DE LA FAO



Convention FAO/UTF/MOR019/MOR

PROJET DE GESTION DES RESSOURCES EN EAU :

Elaboration des dossiers techniques relatifs aux valeurs limites des rejets industriels dans le Domaine Public Hydraulique

Entre

L'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO)

Et

la Direction de la Recherche et de la Planification de l'Eau (DRPE)

MAROC

Elaboration des fiches techniques des valeurs Limites des Rejets industriels :

Pigments et colorants

préparée par :
Brahim Soudi - Consultant national
Dimitri Xanthoulis - Consultant international

Période de mission : du 27 Avril au 15 Août 2006

**Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO)
Rome, 2006**

Table des matières

1. INTRODUCTION.....	3
1.1. DEFINITIONS	3
1.2. NATURE ET IMPORTANCE DES DIFFERENTS PIGMENTS.....	3
2. PROCEDE DE FABRICATION	5
2.1. PIGMENTS INORGANIQUES.....	5
2.2. PIGMENTS ORGANIQUES	6
3. CONSOMMATION D’EAU	7
4. REJETS.....	7
4.1. NATURE ET ORIGINE.....	7
4.2. DEBIT.....	7
4.3. COMPOSITION DES REJETS.....	8
5. PARAMETRES DE POLLUTION	8
6. EVALUATION DE LA CHARGE POLLUANTE	8
6.1. RATIOS DE POLLUTION INTERNATIONAUX	8
6.2. RATIOS DE POLLUTION MAROCAINS	8
6.3. CHARGE POLLUANTE	8
7. TECHNOLOGIES D’EPURATION ET PERFORMANCES EPURATOIRES	8
7.1. TRAITEMENTS UNITAIRES SPECIFIQUES	9
8. PROJETS DE VALEURS LIMITES DE REJETS (VLR)	13
8.1. VLR CALCULES SUR BASE DES TECHNOLOGIES DISPONIBLES ET DES PERFORMANCES EPURATOIRES.....	13
8.2. REFERENCES INTERNATIONALES DES VLR.....	13
8.3. SYNTHESE.....	14
9. TECHNOLOGIES PROPRES	15
9.1. CAS DU TiO₂	15
9.2. POUR D’AUTRES PIGMENTS.....	15
10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	16
ANNEXE 1. VALEURS LIMITES DE REJETS INDUSTRIELS : CAS DU MAROC ET D’AUTRES PAYS	17

Elaboration des projets de valeurs limites des rejets

Industrie des Pigments et colorants

1. Introduction

1.1. Définitions

- Pigment- colorant- teinture :

Un **pigment** est avant tout un agent recouvrant, il ne se lie pas à la surface qu'il colore, il n'est pas modifié chimiquement lors de son application, il s'agit d'un corps insoluble.

Le terme **colorant** est plus fréquemment employé pour désigner un composé organique soluble qui confère une couleur. Il est souvent employé comme synonyme de teinture (*dye* en Anglais).

Une **teinture** désigne un composé qui se lie chimiquement à l'objet coloré, soit directement, soit via l'ajout d'un agent mordant. La plupart des colorants organiques peuvent être utilisés comme teinture.

Un même composé chimique peut en fait être à la fois un pigment et une teinture, c'est le mode d'application qui impliquera d'employer un terme ou l'autre.

Certains pigments ne peuvent cependant être appliqués comme teintures : c'est le cas de la plupart des pigments minéraux. A l'inverse de nombreux composés organiques peuvent être employés tantôt comme pigments, tantôt comme colorant, c'est pourquoi, lorsque les différents composés sont évoqués dans un contexte ne mettant pas en cause le mode d'application, les expressions ***pigments minéraux*** et ***colorants organiques*** sont fréquemment employées.

- Eau (ou lessive, ou solution) mère de synthèse

Ce terme est employé pour désigner la solution contenant les **réactifs** nécessaires à la synthèse du pigment.

- Eaux mères de synthèse résiduelles ou eaux mères de synthèse secondaires

Cette expression désigne la solution recueillie après la formation du pigment. Par rapport aux eaux mères primaires, elles sont appauvries en solutés utilisés par la réaction et qui constituent le produit pigmentaire. Elles peuvent contenir des éléments nouvellement solubilisés lorsqu'il y eu attaque d'un corps solide.

1.2. Nature et importance des différents pigments

Il existe une multitude de molécules pouvant être employé comme pigment ou colorant, quelques une sont reprises en Annexe (*Voir tableau 1*). Le 'Color Index' est une liste internationale reprenant tous les pigments / colorant commercialisés avec leur nom, leur teinte et leur formule.

Les pigments sont classés selon leur composition pour différencier les rejets, la première dichotomie, importante étant la distinction minéral- organique. Pour les pigments minéraux une

distinction est faite suivant le procédé principal utilisé : voie humide ou calcination, et ensuite selon l'élément métallique principal. Pour les organiques, il existe plusieurs procédés donnant des rejets différents.

Tableau 1 : Exemples de différents pigments et leur formule chimique

Pigments minéraux	
Les blancs	- Principalement TiO ₂ - Céruse : carbonate de plomb
Les noirs	- Noir de carbone (= noir de fumée)
Les jaunes	- Jaune de cadmium = sulfure de cadmium (CdS) - Le jaune de chrome (jaune) : PbCrO ₄
Les rouges	- Le rouge d'Angleterre (oxyde de fer III) : Fe ₂ O ₃ - Le sulfure de cérium : CeS ₂ - Le rouge vermillions : HgS - Le minium ou oxyde de plomb IV : Pb ₃ O ₄
Les bleus	- Le bleu de Prusse (hexacyanoferrate II de fer III) : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ - Le bleu de turnbull (hexacyanoferrate III de fer II) : Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ - Le bleu égyptien (bleu) : CaCuSi ₄ O ₁₀
Les verts	- Le vert de chrome - Le vert de Scheele (vert) : CuHAsO ₃
Pigments organiques majeurs	
Azoïques	- Dinitroaniline orange - Benzidine orange - Pigments BON (β-oxynaphtoic acid)
Phtalocyanines	
Quinacridones	

Rem. : Les formules chimiques sont présentées dans l'ouvrage *Encyclopedia of chemicals technology*, à la rubrique *Pigment* [6]

Les pigments noirs (noir de carbone) et blanc (oxyde de titane), constituent la plus grande partie de la production. Le tableau ci-2 reprend l'importance de ces pigments dans différents secteurs au niveau mondial.

Tableau 2 : Importance des différents secteurs d'utilisation du Noir de carbone et de l'oxyde de titane (TiO₂) au niveau mondial

Noir de carbone	%	Oxyde de titane	%
Pneumatiques	70	Peintures	56,5
Autres caoutchoucs pour automobiles	10	Plastiques	13,3
Caoutchouc industriels	10	Papiers	12,3
Plastiques	4,5	Céramiques	12,3
Encres	3,5	Métal	3,7
Autre	2	Ferrotitane	1,7
		Autre	0,2

2. Procédé de fabrication

2.1. Pigments inorganiques

2.1.1 Oxyde de titane

L'oxyde titane est le pigment blanc le plus utilisé. L'oxyde purifié peut être obtenu au départ de différents minerais :

- L'ilménite : de 30 à 70 % TiO_2 , principal minerai ;
- Le rutile : de 93 à 96 % TiO_2 , plus rare ;
- Autres : Leucoxène, Anatase, pérovskite

Il existe différents prétraitements aboutissant à la concentration en TiO_2 , comme la production des *slags*. Il ne s'agit cependant pas à proprement parler de traitements destinés à produire le pigment de dioxyde de titane. Cet aspect est abordé au chapitre suivant.

Deux procédés permettent d'obtenir le pigment ; leur principe consiste, dans les deux cas, à isoler le titane des autres éléments pour recristalliser ensuite un oxyde pur.

A) Procédé à l'acide sulfurique

- 1°) Le minerai est broyé et mélangé à une solution d'acide sulfurique concentré (à 85 - 92%). Une fois le mélange porté à 150 °C, Les ions TiO^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} passent en solution.
- 2°) Après concentration de cette solution, une hydrolyse a lieu pendant plusieurs heures, à 110°C. Un gel constitué d'hydroxyde de titane ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) est séparé par **filtration**, ce gel est ensuite **lavé**.
- 3°) Le gel subit calcination en four vers 1000°C. (L'oxyde obtenu est de nouveau lavé).

Les principaux **polluants contenus dans les eaux rejetées** sont l' H_2SO_4 , et les **ions Fe^{2+}** restés en solutions. Il s'agit en grande partie de l'eau séparée de l'hydroxyde de titane par filtration. Elle peut contenir d'autres ions, métalliques ou non associés au minerai brut. Le lavage du pigment est également à l'origine d'un rejet d'eau polluée.

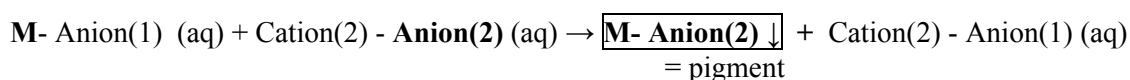
Une partie importante du Fer peut être éliminée des eaux sous forme solide, lors du refroidissement avant l'hydrolyse (entre l'étape 1° et l'étape 2°), par cristallisation sous forme de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ce précipité peut constituer une importante charge de matière en suspension dans les eaux résiduelles s'il n'est pas récupéré : jusqu'à 4t de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour 1t de TiO_2 produit. Un autre effluent solide provient du résidu de minerai inattaqué par l' H_2SO_4 lors du mélange.

B) Procédé au chlore

- 1°) Le titane est extrait du minerai par carbochloration vers 800 – 1000°C :
$$\text{TiO}_2 + 2 \text{C} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 \text{ (gazeux)} + 2 \text{CO}$$
- 2°) TiCl_4 (gazeux) est condensé puis purifié par distillation.
- 3°) TiO_2 est élaboré vers 1400°C, en présence d' O_2 :
$$\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2 \text{Cl}_2$$

2.1.2. Autres pigments minéraux

Il existe une quantité importante de pigments minéraux qui correspondent à de nombreux procédés de fabrication. Il serait trop long de détailler les modes de fabrication des différents pigments minéraux. Notons que certains pigments minéraux utilisés pour des applications ne nécessitant pas une régularité rigoureuse du produit, sont issus de matériaux naturels ou d'un minerai ayant subi peu de transformation. Pour les pigments de synthèse, le principe général reste le même : il s'agit d'obtenir des précipités métalliques appropriés par des **réactions de substitution entre différents sels solubles**.



Des acides peuvent être utilisés pour déplacer les équilibres de solubilisation/précipitation.

Une calcination peut être mise en œuvre pour obtenir certains oxydes. Elle s'effectue généralement en présence de soufre ou d'un acide cristallisé.

Les résultats peuvent être différents suivant qu'un fabricant utilise des sels achetés ou récupérés d'autres industries (chimie minérale « de base », lessives des industries minières, eaux résiduaires de fabrication d'autres colorants) ou que le fabricant produit lui même ses sels « de base », au départ de minerais. D'une façon générale **les eaux chimiquement polluées sont**:

- **les eaux mères de synthèse résiduaires** contenant :
 - un sel secondaire constitué du groupe anionique du sel métallique primaire et du groupe cationique de l'autre sel primaire (souvent un alcalin) ;
 - des constituants du sel (1) ou (2) en excès ;
 - Un acide n'intervenant pas dans les substitutions mais favorisant la réaction (acide sulfurique, acétique) ;
- **les eaux de lavages** du pigment (précipité ou calciné), est constituée par des solubles (non éliminés lors de la première filtration ou oxydes de soufre provenant de la calcination) mais aussi des particules de colorant de pigment en suspension ;

Les sels solubles contenus dans les eaux résiduaires de la synthèse de certains pigments peuvent être recyclés pour la synthèse d'autres pigments. Par ailleurs, les eaux résiduaires issues de la synthèse de différents pigments peuvent se neutraliser, ou encore, leur mélange peut permettre de récupérer des éléments par précipitation.

Les pigments minéraux sont le plus constitués d'atomes de métaux souvent toxiques, il est intéressant de les récupérer pour les recycler.

2.2. Pigments organiques

Les **matières premières** utilisées pour la synthèse des colorants organiques comprennent :

- des hydrocarbures cycliques : benzol, toluol ;
- des dérivés des premiers : anthracène ;
- des produits intermédiaires obtenus à partir de ces composés : aniline, toluidine, anthraquinone, etc.

Les **procédés** mis en œuvre peuvent être les suivants :

- *sulfonation* (→ utilisation d'acide sulfurique)
- *nitruration* (→ utilisation d'acides sulfuriques nitriques)
- *réductions* de corps nitrés en composés aminés (→ utilisation de divers sulfures, de tournures de fer, de zinc et d'acides)
- *diazotation* (→ utilisation de sels nitreux et d'un acide libre)
- *condensation* (→ utilisation de chlorure d'aluminium notamment)
- *oxydation* (→ utilisation de chlore, de minerai de manganèse, d'acide nitrique, etc.)
- *fusion* ;
- *désalinisation*
- *alcalinisation*

2.2.1. Les phtalocyanines

Les *phtalocyanines* représentent les seconds pigments organiques, après les azoïques, en importance de production au niveau mondial. On rencontre principalement deux formes le complexe phtalocyanine- cuivre (bleu) et le complexe polychlorophtalocyanine- cuivre (vert).

Un mode opératoire couramment utilisé pour la fabrication du pigment phtalocyanine- cuivre consiste à chauffer de l'anhydride phtalique, de l'**urée** et un **sel de cuivre** 180 -200°C avec ou sans un milieu de réaction tel le trichlorobenzène ou le chloronaphtalène.

Différentes sources d'informations confirment que la fabrication de ces pigments peut être à l'origine de rejets de cuivre et d'azote : cela est explicable au vu des réactifs utilisés pour la production de la molécule.

2.2.2. Colorants azoïques

Ces pigments sont constitués de cycles aromatiques reliés, entre autre, par des liaisons N=N. La réaction aboutissant à cette liaison est appelée la diazotation, elle fait intervenir notamment de l'acide chlorhydrique et du nitrite de sodium. Le composé de base étant souvent l'aniline qui sera lié en fin de réaction à un autre groupe aromatique.

Les lessives mères de synthèse résiduelles peuvent contenir des réactifs de base (l'aniline et l'autre composé aromatique) et des produits intermédiaires comme l'acide nitreux, le chlorure de diazonium benzénique. Les composées aromatiques se retrouvent en solution ou en suspension.

3. Consommation d'eau

Pas d'information locale disponible.

4. Rejets

Pas d'information locale disponible.

4.1. Nature et origine

4.2. Débit

4.3. Composition des rejets

5. Paramètres de pollution

Les paramètres de pollution dépendront du type de production

- Production de l'oxyde de titane (TiO₂)

MES, Sulfates, Fer, métaux en plus petites quantités mais très diversifiés.

- Fabrication de colorants organiques :

- des acides sulfuriques et acétiques ainsi que leurs sels ;
- des chlorures, des sulfures ;
- de la DCO.
- des traces de matières premières (benzol, aniline, composée nitrés cycliques, etc.)
- des traces de produits finis à l'origine d'une **coloration de l'eau résiduaire**
- des solvants organiques
- de l'acide nitrique et ses sels
- des nitrites
- AOX, phénols dans le cas de des colorants à base de quinacridone et les jaunes azoïques
- du cuivre, du zinc et du Nickel lors de la production des *phtalocyanines*

6. Evaluation de la charge polluante

6.1. Ratios de pollution internationaux

6.2. Ratios de pollution marocains

6.3. Charge polluante

7. Technologies d'épuration et performances épuratoires

A chaque colorant produit correspond une eau résiduaire ayant ses caractéristiques propres. Dans le cas où elles sont mélangées sans traitements préalables, il est plus difficile de récupérer isolément différents polluants, et la présence de certains éléments peut compliquer la récupération ou la dégradation d'autres éléments (par exemple, la présence de composés toxiques peut inhiber la dégradation par voie biologique). C'est pourquoi il est souvent préférable de procéder à des traitements unitaires pour des eaux résiduaires comportant des polluants spécifiques.

Il arrive également que l'élimination d'un polluant dans une eau résiduaire donnée, soit rendue possible par le mélange à une autre eau résiduaire déterminée.

Il n'y a pas de recette unique pour aboutir à une eau satisfaisante à la sortie de l'usine. Les possibilités de traitement interne sont souvent fonction, pour une usine donnée, de la combinaison en nature et en quantités des différents pigments produits. Si les traitements unitaires sont connues dans leurs principes, c'est la mise en œuvre à l'échelle de toute l'usine, incluant un ordre chronologique dans le mélange de différentes eaux et dans le traitement effectué, qui est laborieuse.

Les traitements repris ci-après concernent les rejets d'eaux mères de synthèses et les eaux de lavage des pigments. Les eaux de refroidissement et les eaux pluviales sont en générales recueillies séparément pour limiter les débits et réduire le dimensionnement des systèmes d'épuration de l'eau de fabrication.

7.1. Traitements unitaires spécifiques

7.1.1. Eaux résiduaires contenant des métaux

Plusieurs technologies existent pour l'élimination des métaux lourds des eaux résiduaires industrielles. Le traitement de l'effluent inclut la neutralisation, la floculation, la coagulation, la décantation, l'adsorption sur carbone actif, désintoxication des composés organiques par oxydation (utilisant des systèmes ultraviolets ou des solutions de peroxyde), et le traitement biologique. L'osmose inverse, l'ultrafiltration, et d'autres techniques de filtration sont utilisées pour récupérer et concentrer des composés intermédiaires.

Si ces métaux lourds sont présents sous forme de composés inorganiques, ils sont généralement éliminés sous forme de précipité par addition de chaux ou de soude caustique. L'élimination des ions de métaux lourds polluant les effluents peut aussi se faire par l'échange d'ions; on utilise alors la soude caustique plutôt que la chaux pour accroître la sélectivité de la résine. Certains ions et certains composés organiques métalliques peuvent également être éliminés par adsorption sur charbon actif; on fait parfois aussi appel à l'osmose inverse. Le rendement de ces diverses méthodes apparaît dans le tableau 3.

Tableau 3 : Rendement de diverses méthodes d'élimination des métaux lourds [7].

Métal	Technique	Extraction (%)
Arsenic	Précipitation par chaux, alun ou fer	>90%
	Aluminium activée	>95%
	Echange d'ions ou osmose inverse	<90%
Baryum	Précipitation par la chaux, pH 11	<95%
	Echange d'ions	>90%
	Osmose inverse	>95%
Cadmium	Précipitation par la chaux	>90%
	Echange d'ions ou osmose inverse	>90%
	Osmose inverse	>95%
Chrome III	Précipitation par la chaux	98%
	Coagulation par le fer ou l'alun	90%-98%
	Echange d'ions	<90%
	Osmose inverse	>90%
Chrome VI	Coagulation par le fer	>90%
	Echange d'ions	<90%
	Osmose inverse	>90%
Cuivre	Précipitation par la chaux	>90%
	Echange d'ions	<95%
	Osmose inverse	>95%
	Coagulation par l'alun	>50%
Plomb	Coagulation par le fer ou l'alun	>95%
	Précipitation par la chaux	>97%
	Echange d'ions ou osmose inverse	<95%
Mercure	Précipitation par la chaux (pH>10,5)	<90%
	Charbon actif active	>95%
	Osmose inverse	<85%
Nickel	Précipitation par chaux + filtration	88%-98%
Sélénium	Précipitation par la chaux	<50%
	Coagulation par le fer	<80%
	Aluminium active	>95%
	Osmose inverse	75% - 99%
Zinc	Précipitation par la chaux (pH 10) + filtration	>99%

Lorsque l'eau résiduaire d'un pigment contient un métal sous forme soluble, il est préférable de traiter cette eau avant de la mélanger aux autres, particulièrement lorsqu'il s'agit de composés toxiques. Ils peuvent être éliminés de l'eau et récupérés sous forme solide par précipitation.

- Le plomb précipité sous forme de carbonate de plomb (ajout de carbonate de soude à la solution)
- L'arsenic : ajout de sulfure de sodium → précipitation de sulfure d'arsenic
- Le baryum : ajout de carbonate de soude → précipitation de carbonate de baryum
- Le cuivre :
 - décuivrage des eaux par adsorption sur charbon actif
 - décuivrage des eaux avant l'envoi en station d'épuration par précipitation à la chaux ou à la soude et l'emploi d'un agent chélatant.
- Le chrome :
 - le chromate peut être réduit en sel chromeux par adjonction de sulfate ferreux ;
 - déchromage par l'addition de chlorure de sodium aux eaux de synthèse préalablement alcalinisées.

Il est intéressant de noter que, si les métaux sont récupérés, l'adjonction de sels fait entrer dans les eaux d'autres cations non toxiques.

Puisque ces métaux sont en général des éléments constitutifs de la molécule de pigments, ils ne devraient se retrouver sous forme soluble dans les eaux résiduaires de synthèse qu'en très faible concentration, si tel n'était pas le cas, il devrait être intéressant de procéder de nouveau à leur précipitation sous forme d'un pigment utilisable plutôt que d'un composé insoluble quelconque.

7.1.2. Eaux résiduaires contenant des composés aromatiques, phénoliques, organochlorés

Lorsqu'il n'est pas possible de récupérer ces composés, pour les réutiliser dans les procédés de synthèse, il peut être nécessaire de procéder à une oxydation. La dégradation par voie biologique de ces substances organiques peut se voir compliquée du fait de l'action toxique de celles-ci sur les microorganismes, ou de leur aspect récalcitrant.

Il est impératif, lors de l'élimination de cette substance par dégradation oxydative, de s'assurer que cette dernière soit complète pour éviter d'aboutir à la formation de d'intermédiaires plus toxiques encore.

7.1.3. Neutralisation

Il est avantageux de procéder à la neutralisation des différentes eaux une fois celle-ci mélangée, pour ne pas consommer inutilement comme intrants supplémentaires des bases ou des acides.

7.1.4. Le cas particulier de l'oxyde de titane

La fabrication de l'oxyde de titane génère des problèmes d'environnement surtout lorsque les effluents sont rejetés en mer. On utilise le procédé de neutralisation par du calcaire et de la chaux. L'acide sulfurique libre et les sulfates métalliques sont précipités sous forme de sulfate de calcium (le gypse), qui piège les hydroxydes métalliques.

7.1.5. Un paramètre particulier : la coloration

La coloration est une caractéristique importante des eaux résiduaires de fabrication de colorants organiques. Pour des composés à base d'aniline, une coloration peut encore nettement perceptible à des concentrations en colorants de l'ordre de 0,04 mg/litre.

Il existe pour éliminer la coloration, divers procédés de traitement dont l'adéquation est à déterminer pour chaque cas. Les informations relatives à certains de ces procédés, sont issues de sources relevant plus spécifiquement du traitement des eaux de teintureries, où la coloration est plus importante.

- **La précipitation chimique** consiste en une adjonction de flocculants, tels que des sels de fer ou d'aluminium en liaison avec de la chaux vive. Cela n'est applicable qu'avec des colorants en pseudo solution. La floculation suivie d'une décantation aboutit à un transfert du polluant d'une forme liquide vers une forme solide ; le polluant n'est pas dégradé.
- **La chloration** : ne fonctionne pas pour tous les colorants.
- **La filtration par le sol** est envisageable à condition que la charge ne soit pas trop forte.

- **L'ozonolyse** : Ce procédé permet d'éliminer visuellement la coloration mais, selon les auteurs de l'étude concernant la dégradation par les champignons, l'ozonolyse ne réduirait que de 10% la toxicité et les effluents présenteraient toujours un caractère mutagène. Cette technique est couramment utilisée en Europe, notamment en association avec un filtre à sable. Son coût limite son utilisation.
- **L'épuration biologique** est rendue difficile par la nature même des colorants organiques :
 - il est intéressant pour garantir la stabilité d'un colorant organique que celui-ci soit difficilement biodégradable ;
 - certains colorants présentent une toxicité qui inhibe l'action de la plupart des microorganismes des stations d'épuration ;
 - la dégradation incomplète de certains colorants par les bactéries peut générer des composés cancérigènes ;

Se contenter de cette seule technique pour éliminer les colorations implique donc que la charge en composés colorants résiduels soit faible, sans quoi les temps de séjours pourraient être inutilement long eut égard des autres substances à dégrader. Des études ont été entreprises pour trouver des organismes capables de procéder à une dégradation la plus complète possible de ces colorants.
- **Dégradation par des champignons** : Les organismes retenus pour tenter de mettre au point cette méthode sont des champignons produisant des enzymes lignolytiques.
- **D'autres procédés ont été répertoriés** :
 - procédé d'oxydation avec électrolyseurs : pour un débit de 12 m³/h, le constructeur, annonce un rendement de 90% ;
 - utilisation d'un polymère décolorant (*E.T.S.O.*), ajouté à la biomasse d'une boue activée en STEP.

7.1.6. Efficacité des traitements spécifiques

Tableau 4 : Rendement d'élimination par traitement physico chimique approprié

Paramètre	Rendement d'élimination
DCO	96,2
MES	97,3
Organochloré	99,8%
AOX	30% à 80%
Chrome	90%
Cuivre	99,5%
Nickel	95%
Zinc	99%
Plomb	95%
Mercure	85%

8. Projets de valeurs limites de rejets (VLR)

8.1. VLR calculés sur base des technologies disponibles et des performances épuratoires

Les analyses disponibles sont peu nombreuses pour ne pas dire inexistantes. Dès lors, il n'est pas fondé de définir des VLR sans analyse et par conséquent nous proposons de se référer aux VLR internationales relatives au secteur de la fabrication des pigments et colorants pour avoir un point de référence (tableau 5).

8.2. Références internationales des VLR

Le tableau 5 relate la comparaison de quelques normes internationales de rejets pour une liste élargie de paramètres de pollution potentiellement générée par l'industrie des pigments et colorants.

Tableau 5 : Comparaison des VLR de plusieurs pays

Paramètre (mg/l)*	Banque mondiale	Taiwan	Inde
pH	6–9		6–9
Couleur (unité hazen)		550	400
DBO	30	30	100**
DCO	150	100	100
MES	50	30	
Huile et graisse	10		10
Phénol	0,5		1,0
Cadmium			0,2
Chrome (hexavalent)	0,1		0,1
Chrome (total)			2,0
Cuivre	0,5		2,0
Manganèse			2,0
Nickel			2
Plomb			0,1
Zinc	2		5
AOX	1		

* excepté pH, couleur

** DBO3

*** Source : EPA Notification [GSR 742(E) dt.,30th Aug., 1990]

8.3. Synthèse

Le tableau 6 reprend la synthèse des VLR internationaux et des VLR proposés pour l'industrie de la fabrication des pigments et des colorants au Maroc.

Généralement, la démarche consiste à cadrer les valeurs limites calculées sur la base de la composition de rejets au Maroc par les VLR rapportées au niveau international et les valeurs limites générales arrêtées au Maroc. Toutefois dans le cadre de cette industrie, les analyses manquent pour appliquer cette démarche. Nous nous limitons donc à proposer des VLR au Maroc sur base uniquement des exemples internationaux cadrer sur les valeurs générales proposées au Maroc.

Tableau 6 : VLR internationaux et proposition pour le Maroc

Paramètre (mg/l)*	Banque mondiale	Taiwan	Inde	VLGénéraux pour le Maroc	VLR proposées pour le Maroc
pH	6–9		6–9	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
Couleur (unité hazen)		550	400		
DBO	30	30	100**	100	100
DCO	150	100	100	500	500
MES	50	30		50	50
Huile et graisse	10		10	30	30
Phénol	0,5		1	0,3	0,5
Cadmium			0,2	0,2	0,2
Chrome (hexavalent)	0,1		0,1	0,2	0,2
Chrome (total)			2	2	2
Cuivre	0,5		2	0,5	0,5
Manganèse			2	1	1
Nickel			2	0,5	0,5
Plomb			0,1	0,5	0,5
Zinc	2		5	5	5
AOX	1			5	5

9. Technologies propres

9.1. Cas du TiO₂

L'utilisation du procédé au chlore a permis de diminuer considérablement les rejets en eaux polluée (acide sulfurique, MES, fer) inhérents au procédé à l'acide sulfurique. Néanmoins, le procédé au chlore ne peut s'appliquer qu'en présence d'un minerai origine déjà riche en TiO₂ comme le rutile.

Dans le procédé utilisant l'acide sulfurique, certaines dispositions permettent de réduire les rejets en fer et en acide sulfurique.

Le rejet en fer est dû à l'utilisation d'ilménites pauvres en oxyde de titane (< 60%) comme minerai initial : lors de l'attaque par l'acide sulfurique ils relâchent beaucoup de fer en solution (Fe²⁺ et Fe³⁺). Une première méthode utilisée pour limiter le rejet ultime en fer est de laisser refroidir la solution pour récupérer le fer sous forme de FeSO₄.7H₂O cristallisé. Plus il y aura de fer en solution, plus la quantité d' H₂SO₄ nécessaire sera importante.

En utilisant un minerai plus pauvre en fer, il est possible de limiter les rejets mais il y a une limite à cela : le procédé à l'acide sulfurique n'est pas utilisable avec un minerai « trop » riche en TiO₂ (rutile). C'est en utilisant des *slags* qu'il est possible de réduire les rejets en fer dans ce procédé et parallèlement, la consommation et le rejet d'H₂SO₄. Le slag est un laitier enrichi en titane (appauvri en fer) obtenu par traitement du minerai avec un lait de chaux et du charbon.

Suite à la fraction éliminée par la cristallisation de FeSO₄.7H₂O, il existe une possibilité de récupération de l'acide sulfurique, par grillage de ce précipité

9.2. Pour d'autres pigments

Les procédés de synthèse par voie humide produisent inévitablement une eau mère résiduaire contenant des solutés. Un mode de prévention consiste à ne pas produire de pigments dont la synthèse nécessite un constituant toxique.

Une autre méthode consiste à réutiliser, dans la même usine, ces eaux mères résiduaires. Cette possibilité ne peut être réalisable que s'il y a une correspondance optimale entre les productions de différents pigments.

Enfin, des solutés peuvent être éliminés de l'eau par précipitation, avant le rejet de celle-ci. Ces précipités recueillis peuvent éventuellement être valorisé au sein de l'usine ou par une autre industrie. Cette possibilité s'apparente néanmoins plutôt à un traitement qu'à une technologie propre, puisqu'il y a un rejet d'eau *in fine*.

10. Références bibliographiques

1. Meinck F., Stooff H., Kohlschutter, 1977 : Les eaux résiduaires industrielles. Ed. Masson et Cie. 865 pages.
2. Vandevenne L. – Traitement aérobie intensifs pour le traitement des effluents industriels. In Traitement des effluents liquides industriels. Actes du Séminaire mars 1991, Vassel J-L., Vander Borgh P.
3. W.W. Eckenfelder : Gestion des eaux usées urbaines et industrielles – Traduit de l'américain par Vandevenne. Tec et Doc Lavoisier, 1982. 503 pages.
4. JAOUHER Touria : Elaboration d'une méthodologie et d'un projet d'arrêté d'estimation de la pollution déversée par les unités industrielles dans le domaine public hydraulique. Secrétariat d'Etat chargé de l'Eau. MATEE, Janvier 2005, 454 pages.
5. MATE – Secrétariat d'Etat Chargé de l'Environnement. Audit Environnemental - Etude pilote de la dépollution industrielle de l'axe Mohamedia-Casablanca. Avril 1998, 39 pages.
6. Encyclopedia of Chemicals Technologies, vol. 15.
7. Chemical Engineering, 1988, vol. 95, n°16, p76. Cite dans Commission Economique pour l'Europe – L'utilisation rationnelle de l'eau et son traitement dans l'industrie chimique.
8. World Bank Group: - Pollution Prevention and Abatement Handbook. July 1998

Site Web de la Société française de chimie

<http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm>

(Pages relatives à l'oxyde de titane et autres pigments)

Sites web pour les informations concernant les rejets

Général : <http://www.rnde.tm.fr/francais/sy/mate/dppr2003/eau/>

Sites Web de la DRIRE - Direction Régionale, de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (France) : <http://www.drivre.gouv.fr/>

Sites Web de quelques fabricants

<http://www.clariant.fr/>

<http://www.francolor.fr/>

<http://www.holliday-pigments.com/>

<http://www.cappelle.be/>

<http://www.cibasc.com/view.asp>

<http://www.basf.de/en/produkte/farbmittel/farben/pigmente/?id=V00-BRtiE4fKabsf1-V>

http://www.bayferrox.bayerchemicals.com/BAYER/Chemicals/ipg.nsf/id/Home_EN

Annexe 1. Valeurs limites de rejets industriels : cas du Maroc et d'autres pays

N°	Paramètre	Valeurs Limites Projet Maroc Rejet direct	Valeurs Limites Projet Maroc Rejet indirect	LYDEC Casablanca	Valeurs limites France	Valeurs maximales Algérie	Valeurs maximales Région Wallonne Belgique	Valeurs limites maximales Suisse	Valeurs limites Rejet dans milieux naturels Sénégal	Valeurs maximales autorisées Rejets directs Ouest du Bengale, Inde
1	Température (°C)	30°C	3S	30	30	30	30	30		Ne doit pas dépasser de plus de 5°C la température De l'eau réceptrice
2	pH	6,5 – 85	6,5 – 8.5	5.5 - 8.5	5.5 - 8.5	5,5 à 8,5	-	6.5-9.0		6.5-9.0
3	MES mg/l	50	600	500	100	30	100	20	40	100
4	Azote Kjeldahl mgN/l	30 ²	-	150/200	30	40	30		20	
5	Phosphore total P mgP/l	10 ²	10	-	10	2	10		10	
6	DCO mgO2/l	500 ²	1000	1200	300	120	300		200	250
7	DBO ₅ mgO2/l	100 ²	500	500	100	40	100		50	30 (3 jours à 27°C)
8	Chlore actif Cl mg/l	0,2	-	3.0	-	1.0		1.0		
9	Dioxyde de chlore ClO ₂ mg/l	0.05	-	-	-					
10	PCB							0.001		
11	Aluminium Al mg/l	10	-	10	-	5.0	5.0			
12	Détergents (anioniques, cationiques et non ioniques) mg/l	3.0	-	-	-	2.0				
13	Conductivité en µs/cm	2700 ³	-	-	-					
14	Salmonelles /5000 ml	Absence	A éliminer	-	-					
15	Vibrions cholériques/5000ml	Absence	A éliminer	-	-					
16	Cyanures libres (CN) mg/l	0,1	1.0	1.0	0,1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
17	Sulfures libres (SI-) mg/l	1.0	1.0	1.0	-					
18	Fluorures (F) mg/l	15	15	10	15		15			2.0
19	Indice de phénols mg/l	0,3	5.0	5.0	0.3	0.5	0.1	0.5	0.5	1.0

N°	Paramètre	Valeurs Limites Projet Maroc Rejet direct	Valeurs Limites Projet Maroc Rejet indirect	LYDEC Casablanca	Valeurs limites France	Valeurs maximales Algérie	Valeurs maximales Région Wallonne Belgique	Valeurs limites maximales Suisse	Valeurs limites Rejet dans milieux naturels Sénégal	Valeurs maximales autorisées Rejets directs Ouest du Bengale, Inde
20	Hydrocarbures mg/l	10	20	-	10	20	15		50	
21	Huiles et graisses mg/l	30	50	-	-	20				10
22	Antimoine (Sb) mg/l	0,3	0,3	-	-					
23	Etain (mg/l)						2.0			
24	Argent (Ag) mg/l	0,1	0,1	0,1	-					
24	Arsenic (As) mg/l	0,1	0,1	1.0	-		0.1		0.3	0.2
25	Baryum (Ba) mg/l	1	1	-	-					
26	Cadmium (Cd) mg/l	0,2	0,2	3.0	0,2	0.2		0.1		02
27	Cobalt (Co) mg/l	0.5	1.0	2.0	-					
28	Cuivre total (Cu) mg/l	0.5	1.0	1.0	0.5	3.0	2.0	0.5		3.0
29	Mercure total (Hg) mg/l	0.05	0.05	0,1	0.05	0.01				0.01
30	Plomb total (Pb) mg/l	0.5	0,5	0,1	0.5	1.0	1.0	0.5		0.1
31	Chrome total (Cr) mg/l	2.0	2.0	2.0	0.5					2.0
32	Chrome hexavalent (Cr VI) mg/l	0,2	0,2	0,1	0,1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
33	Etain total (Sn) mg/l	2.0	2.0	0,1	2.0					
34	Manganèse (Mn) mg/l	1.0	1.0	-	1.0	1.0	2.0			2.0
35	Nickel total (Ni) mg/l	0.5	0.5	1.0	0.5	5.0	5	2.0		3.0
36	Sélénium (Se) mg/l	0,1	1.0	-	-					0.05
37	Zinc total (Zn) mg/l	5.0	5.0	1.0	2.0	5.0	5.0	2.0		5.0
38	Vanadium (V) mg/l									0.2
39	Fer (Fe) mg/l	3.0	3.0	0.5	-	5.0	5.0			3.0
40	AOX	5.0	5.0	-	1.0					

Annexe 1. Valeurs limites de rejets industriels : cas du Maroc et d'autres pays (suite)

N°	Paramètre	Valeurs limites de rejet dans le milieu naturel (rejet direct) Népal	Valeurs limites de rejet dans réseau d'égouttage (rejet indirect) Népal	Valeurs limites de rejet dans le milieu naturel à partir d'une step mixte Népal	Valeurs limites de rejet dans le milieu naturel (rejet direct) Taiwan	Valeurs limites de rejet direct Pakistan	Valeurs limites de rejet direct Japon	Banque mondiale
1	Température (°C)	Ne doit pas dépasser 40°C à 15 m à l'aval de la sortie de l'effluent	45	Ne doit pas dépasser 40°C à 15 m à l'aval de la sortie de l'effluent	Pour des effluents rejetés en eau de surface: 1) < 38°C (de mai à septembre)			Ne peut pas causer un accroissement de 3°C à la limite de la zone de mélange ou 100m
2	pH	5.5 to 9.0	5.5 to 9.0	5.5 to 9.0	6.0~9.0			6-9
3	MES mg/l	30-200	600	50	30	200	300	50
4	Azote Kjeldahl mgN/l							
4°	Azote ammoniacal mgN/l	50	50	50	10			10
4''	Azote nitrique mgN/l				50			
5	Phosphore total P mgP/l				4			2
6	DCO mgO2/l	250	1000	250	100	150		250
7	DBO ₅ mgO2/l	30-100	400	50	30	80	300	50
8	Chlore actif Cl mg/l	1	1000	1				0.2
9	Dioxyde de chlore ClO ₂ mg/l							
10	PCB							
11	Aluminium Al mg/l							
12	Détergents (anioniques, cationiques et non ioniques) mg/l							
13	Conductivité en µs/cm							
14	Salmonelles /5000 ml							
15	Vibrions cholériques/5000ml							
16	Cyanures libres (CN) mg/l	0.2	2	0.2	1	1	1	
17	Sulfures libres (SI-) mg/l	2	2	2	1			1

N°	Paramètre	Valeurs limites de rejet dans le milieu naturel (rejet direct) Népal	Valeurs limites de rejet dans réseau d'égouttage (rejet indirect) Népal	Valeurs limites de rejet dans le milieu naturel à partir d'une step mixte Népal	Valeurs limites de rejet dans le milieu naturel (rejet direct) Taiwan	Valeurs limites de rejet direct Pakistan	Valeurs limites de rejet direct Japon	Banque mondiale
18	Fluorures (F) mg/l	2	10	2	15	1	15	20
19	Indice de phénols mg/l	1	10	1	1			0.5
20	Hydrocarbures mg/l							
21	Huiles et graisses mg/l	10	50	10	10			10
22	Antimoine (Sb) mg/l							
23	Phénol (mg/l)					0.1	5	
24	Argent (Ag) mg/l	0.1	0.1	0.1	0.5			0.5
24	Arsenic (As) mg/l	0.2	1	0.2	0.5	1	0.1	0.1
25	Baryum (Ba) mg/l							
26	Cadmium (Cd) mg/l	2	2	2	0.03	1	0.1	0.1
27	Cobalt (Co) mg/l							
28	Cuivre total (Cu) mg/l	3	3	3	3	1	3	0.5
29	Mercure total (Hg) mg/l	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01
30	Plomb total (Pb) mg/l	0.1	0.1	0.1	1	0.5	0.1	0.1
31	Chrome total (Cr) mg/l		2		2			0.5
32	Chrome hexavalent (Cr VI) mg/l	0.1		0.1	0.5	1	0.5	0.1
33	Etain total (Sn) mg/l							
34	Manganèse (Mn) mg/l				10	1.5	10	
35	Nickel total (Ni) mg/l	3	3	3	1			0.5
36	Sélénium (Se) mg/l	0.05	0.05	0.05	0.5			0.1
37	Zinc total (Zn) mg/l	5	5	5	5	5	5	2
38	Vanadium (V) mg/l							
39	Fer (Fe) mg/l							3.5