

HEXACHLOROBUTADIENE, HCB

Dernière mise à jour : 10/05/2005

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPE A LA REDACTION

S. Soleille

HEXACHLOROBUTADIENE, HCBD

SOMMAIRE

1	Généralités	3
1.1	Définition et caractéristiques principales.....	3
1.2	Réglementation	3
2	Production et utilisation	4
2.1	Production	4
2.2	Utilisations.....	5
3	Rejets et présence dans l'environnement	6
3.1	Voies de rejet	6
3.2	Présence dans les eaux	7
4	Possibilités de réduction des rejets.....	7
5	Aspects économiques	8
6	Conclusion	8
7	Références.....	8
7.1	Experts et entreprises interrogés.....	8
7.2	Bibliographie	9

HEXACHLOROBUTADIENE, HCBD

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

L'hexachlorobutadiène est également appelé HCBD, perchlorobutadiène, Dolen-Pur ou 1,1,2,3,4,4-hexachloro-1,3-butadiène. Il correspond au nombre CAS 87-68-3 et possède la formule moléculaire empirique C_4Cl_6 :

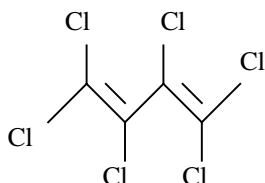


Figure 1. Formule de l'hexachlorobutadiène

1.2 Réglementation

La directive 88/347/CEE¹ fixe des valeurs limites d'émission d'HCBD pour les installations de production de perchloréthylène (PER) et de tétrachlorométhane (CCl_4) par perchloration (1,5 gramme par tonne de capacité de production). Pour les installations de production combinée de trichloréthylène (TRI) et/ou de perchloréthylène, la directive prévoit de fixer des valeurs limites d'émission mais reporte la décision.

Cette directive fixe également l'objectif de qualité pour les eaux de surface pour l'HCBD à 0,1 $\mu\text{g/l}$.

L'OMS recommande 0,6 $\mu\text{g/l}$ comme valeur limite de potabilité.

Les initiatives de l'Union européenne prônent la décontamination des sédiments et des organismes contaminés par l'HCBD et fixent l'objectif de qualité de l'eau à 0,1 mg/l [Tilman, 2003].

¹ Directive 88/347/CEE du Conseil du 16 juin 1988 modifiant l'annexe II de la directive 86/280/CEE concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de certaines substances dangereuses relevant de la liste I de l'annexe de la directive 76/464/CEE.

HEXACHLOROBUTADIENE, HCBD

L'annexe I de la directive 93/72/CEE² classe l'HCBD comme : nocif en cas de contact avec la peau ou d'ingestion (R21/22), irritant pour les yeux et le système respiratoire (R36/37), présentant un risque possible d'effets irréversibles (R40), pouvant causer une sensibilisation par contact avec la peau (R43), très toxique pour les organismes aquatiques et pouvant causer des effets adverses à long terme à l'environnement aquatique (R50/53).

Le Conseil européen des producteurs de vinyle (European Council of Vinyl Manufacturers, ECVM) s'est fixé une valeur limite volontaire de 10 µg/l dans les rejets d'eau des usines de production de EDC/VCM/PVC, qu'ils devaient respecter avant fin 2003.

2 PRODUCTION ET UTILISATION

2.1 Production

2.1.1 Production

D'après Eurochlor, la production commerciale de HCBD a été éliminée en Europe.

2.1.2 Sous-produit de la production et de la régénération de solvants chlorés

L'HCBD constitue un sous-produit de la production de certaines substances chimiques chlorées comme certains solvants chlorés (tétrachloréthylène et trichloréthylène), le tétrachlorométhane, le chlorure de vinyle, le chlorure d'allyle et l'épichlorhydrine [Kusz et al., 1984 ; U.S. EPA, 1980 ; Choudhary, 1995]. D'après l'US EPA, au début des années 1980, les déchets provenant de la production de certains hydrocarbures chlorés pouvaient contenir de 33 à 80 % d'HCBD. Ces déchets étaient majoritairement incinérés. L'incinération permet de détruire l'HCBD à plus de 99,9 %. [EPA, 1982 ; in Choudhary et al., 1994]. On a estimé que, dans les années 1970 aux Canada, la formation d'HCBD représentait 1,5 % de la production totale de tétrachloréthylène [Brown et al., 1975 ; in Taylor et al., 2001].

D'après des données de 1991 du BUA³, une agence allemande de conseil sur les produits chimiques usagés, peu de procédés encore en usage produisent, comme sous-produits, de l'HCBD. Elle cite la chlorolyse à basse pression pour la production de tétrachloréthylène et de tétrachlorométhane : entre 0,2 et 0,5 % d'HCBD est contenu dans le produit brut. [Van de Plassche, 2002] Les déchets finalement obtenus après cette opération contiennent, après distillation, 7 à 10 % d'HCBD qui sont éliminés par incinération à 1 200° C. [Tilman, 2003]

² Directive 93/72/CEE de la Commission du 1^{er} septembre 1993 portant dix-neuvième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

³ Beratergremium für Altstoffe.

HEXACHLOROBUTADIENE, HCBD

En France, s'il n'existe pas de production de HCBD, plusieurs usines produisent des solvants chlorés et sont donc susceptibles de rejeter de l'HCBD. Ainsi Atofina et Solvay produisent du tétrachloréthylène, du trichloréthylène et du tétrachlorométhane (deux ou trois usines pour Atofina, une usine pour Solvay). D'autres entreprises font de la régénération de solvants chlorés et produisent ainsi du trichloréthylène : Brabant chimie, Caldic (une usine chacun). Dans au moins une de ces usines, l'HCBD fait partie des polluants mesurés dans les rejets. Les quantités constatées sont assez faibles.

On peut noter que le marché des solvants chlorés en Europe occidentale est en décroissance : entre 1998 et 2003, le marché du trichloréthylène a diminué de 55 %, passant de 85 à 38 kilotonnes par an, et celui du tétrachloréthylène de 22 %, passant de 73 à 57 kilotonnes par an [Orban, 2004]. Cette décroissance s'explique par l'amélioration du recyclage, par une meilleure maîtrise des solvants, par l'adoption par les utilisateurs de trichloréthylène de nouvelles méthodes de dégraissage des métaux et par la récente classification du trichloréthylène comme substance cancérigène de catégorie 2.

D'après le syndicat des producteurs de matières plastiques [SPMP, 2003], on détecte du HCBD, à très faible teneur, à la limite de détection (< 100 µg/l) dans les effluents d'une unité de pyrolyse de résidus chlorés issus de diverses installations. À ce niveau de concentration il estime qu'il est impossible d'envisager un traitement d'élimination.

2.2 Utilisations

2.2.1 Utilisateurs intentionnels⁴

L'HCBD n'est plus répertorié parmi les 9 400 produits chimiques du guide 'Achats chimie parachimie pharmacie 2002'. D'après Eurochlor (2001), il n'est plus utilisé en Europe [Van de Plassche, 2002].

Il peut servir d'intermédiaire dans la production de lubrifiants et de composés en caoutchouc. D'après le syndicat national du caoutchouc et des polymères (SNCP, 2004), l'HCBD peut être présent dans quelques caoutchoucs mais cela reste marginal en terme de tonnage.

2.2.2 Utilisations intentionnelles historiques

De petites quantités étaient utilisées comme solvant pour caoutchouc et autres polymères (pour les hydrocarbures à C4 et plus et les élastomères), comme fluide pour gyroscope, comme intermédiaire chimique dans la production de chlorofluorocarbones et de lubrifiants, comme lubrifiant, dans les liquides isolants ou comme réactif de laboratoire (notamment pour extraire les produits chimiques organiques volatils des substances organiques).

⁴ Voir notamment : Taylor, K, Caux, PY, Moore, D et al. 2001. Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation - Hexachlorobutadiène. Environnement Canada, Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999).

HEXACHLOROBUTADIENE, HCBD

En France, il était largement utilisé comme fumigène pour traiter les vignes contre le Phylloxera. Il n'est plus répertorié dans l'index ACTA des produits phytosanitaires. D'après l'union des industriels pour la protection des plantes (2003), l'HCBD n'est plus utilisé comme produit phytosanitaire et n'est pas non plus un sous-produit de fabrication d'autres produits phytosanitaires.

Enfin l'HCBD fut également utilisé comme fluide caloporteur (dans les transformateurs) ; comme fluide hydraulique ; comme liqueur nettoyante pour retirer les hydrocarbures ; dans l'agriculture, comme fongicide et comme produit d'enrobage de semence ; pour récupérer les gaz renfermant du chlore dans les usines de chlore ; dans des procédés de production (tige d'aluminium ou de graphite).

2.2.3 Usages non intentionnels

L'HCBD est un contaminant retrouvé dans un certain nombre de substances. Notamment, l'HCBD est une impureté du trichloréthylène et du tétrachloréthylène (ou perchloréthylène), deux solvants dont l'utilisation est répandue dans les industries du nettoyage à sec et du dégraissage de pièces métalliques. [Tilman, 2003] Cependant d'après Eurochlor, grâce à l'amélioration des procédés de production, l'HCBD n'est plus détectable dans ces deux produits [Eurochlor, 2002].

L'HCBD est un contaminant d'autres substances chlorées tels que le chlorure de fer (III) et l'acide chlorhydrique (HCl) ainsi que de sous-produits de l'industrie du magnésium [Tilman, 2003].

3 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Voies de rejet

D'après le Royal Haskoning (2002), la voie de pénétration la plus importante de l'HCBD dans l'environnement est l'émission (surtout dans l'eau, un peu dans l'air) lors du processus de production de solvants chlorés (trichloréthylène, tétrachloréthylène) et de tétrachlorométhane. Les autres voies de pénétration sont l'émission lors de l'élimination des déchets de la production des hydrocarbures chlorés renfermant du HCBD, dans le cadre des autres utilisations industrielles de cette substance et au cours du processus de production du magnésium. [Van de Plassche, 2002] Ces trois autres voies d'émission sont faibles voire inexistantes en France.

En 1997, les émissions de HCBD en Europe ont été de 2 kg/an dans l'air et de 100 kg/an dans l'eau (données obtenues par Eurochlor à partir d'une enquête auprès de 76 sites de l'industrie européenne du chlore). Cela représente une réduction de 98 % des émissions atmosphériques et de 97 % des émissions aqueuses par rapport à 1985. [Eurochlor, 2002]

HEXACHLOROBUTADIENE, HCBD

La base de données européenne EPER⁵ ne répertorie en France qu'un seul site émetteur de HCBD : il s'agit d'Atofina (usine de Saint Auban, 04), qui produit des produits organiques à base de solvant. Cette installation aurait rejeté 15 kg de HCBD dans l'eau en 2001. EPER répertorie quatre autres installations comme émettrices de HCBD dans l'Union européenne en 2001 : ce sont toutes les quatre des usines de produits chimiques inorganiques et d'engrais. Elles ont émis chacune entre 0,1 et 6,4 kg de HCBD dans les eaux en 2001.

3.2 Présence dans les eaux

Dans le Rhin, l'HCBD est considéré comme substance prioritaire depuis 1987. Chaque année, entre 1990 et 2000, les concentrations en HCBD dans le Rhin ont été sensiblement inférieures aux objectifs de référence (le percentile 90, ou le double du percentile 50, est inférieur à la moitié de l'objectif de référence). [Braun et al., 2003]

Dans le bassin versant Rhin Meuse, l'hexachlorobutadiène est mesuré sur trois supports (eau brute, matières en suspension et sédiments) à plusieurs (20) points de mesure. Toutes les mesures indiquent, pour les trois supports, une concentration dans les eaux superficielles inférieure aux seuils de détection. Cependant, les valeurs guides retenues sont en général inférieures à ces seuils de détection. [Remillon, 2003]

D'après la DRIRE Rhône-Alpes, les rejets dans l'eau de HCBD de 168 établissements industriels de la région, parmi les plus émetteurs, se sont élevés à 3 g/j en 1993 et à 103 g/j en 1998. Ces rejets proviennent à plus de 99 % du secteur de la chimie et de la pétrochimie (notamment l'usine Blancomme à Pont de Claix dont les émissions d'HCBD semblaient avoir dépassé les valeurs guides en 1998 et la plate-forme Rhodia de Pont de Claix). Une part marginale provient de huit établissements de peinture. [DRIRE Rhône-Alpes, 2001]

4 POSSIBILITES DE REDUCTION DES REJETS

La technique de contrôle des émissions la plus importante est l'incinération à haute température des résidus des procédés de production de solvants chlorés [Tilman, 2003]. D'après l'EPA (1982), l'incinération permet de détruire l'HCBD à plus de 99,9 % [EPA, 1982 ; in Choudhary et al., 1994].

En France, une usine chimique produisant des solvants chlorés traite ses rejets aqueux par stripping notamment. Ce procédé a un très bon rendement pour certaines substances (de l'ordre de 96 à 98 %) mais est moins efficace pour l'HCBD, molécule assez lourde.

⁵ <http://www.eper.cec.eu.int/>.

HEXACHLOROBUTADIENE, HCBD

Le stripping est généralement particulièrement efficace pour les solvants chlorés volatils.⁶ Dans ce cas, les gaz de sortie du stripping sont ensuite incinérés [BREF Large Volume Organic Chemical Industry, 2003].

5 ASPECTS ECONOMIQUES

Les coûts qu'occasionnerait la suppression des rejets d'HCBD sont essentiellement les coûts de traitement des effluents pour les installations qui rejettent encore de l'HCBD comme sous-produit de leurs procédés de production.

Des techniques de traitement existent (par exemple stripping et incinération) et sont déjà utilisées industriellement, en France notamment, généralement pour réduire les rejets de plusieurs substances (solvants chlorés notamment).

Nous ne disposons pas de données précises sur les coûts liés à l'installation et à l'utilisation de tels équipements.

6 CONCLUSION

L'hexachlorobutadiène (HCBD) n'est plus produit ni utilisé en France. Il est émis dans l'environnement essentiellement comme sous-produit provenant de la production de certains solvants chlorés (trichloréthylène et tétrachloréthylène). Il est peut-être encore utilisé, de façon marginale, comme intermédiaire de synthèse de certains produits (produits caoutchoutés).

Il est encore émis, mais dans des quantités relativement faibles, notamment par des usines de production et de régénération de solvants chlorés. Des mesures de traitement des rejets existent (par exemple stripping suivi d'incinération). En outre le marché des solvants chlorés est en décroissance en Europe. Il semble donc possible d'atteindre des rejets négligeables, voire nuls, d'ici 2015.

7 REFERENCES

7.1 Experts et entreprises interrogés

Atofina.

Eurochlor / European Chlorinated Solvent Association (ECSA).

⁶ <http://www.enviro.lu/Luxembourg/Esl3.html?=&Depollutionl.html>.

HEXACHLOROBUTADIENE, HCBD

Site Internet d'Eurochlor : <http://www.eurochlor.org>.

Syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP).

Syndicat national du caoutchouc et des polymères (SNCP).

7.2 Bibliographie

Braun, M., Besozzi, D., Herata, H., Falcke, H., van Dokkum, R., Langenfeld, F. et al. (2003). Rhin - Inventaire 2000 des émissions de substances prioritaires. Commission Internationale pour la Protection du Rhin.

Choudhary, G., Donohue, J.M., Hales, Y.N. (1994). Toxicological profile for hexachlorobutadiene. U.S. Department of health and human services, Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

DRIRE Rhône-Alpes (2001). 2^{ème} inventaire des rejets de micropolluants dans 168 établissements industriels de la région Rhône-Alpes. Direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement Rhône-Alpes, ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement.

Eurochlor (2002). Eurochlor Risk Assessment for the Marine Environment - Hexachlorobutadiene. Eurochlor, OSPARCOM Region - North Sea.

European IPPC Bureau (2003). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry. European Commission.

Infochimie (2002a). Guide achats chimie, parachimie, pharmacie 2002.

Infochimie (2002b). Guide des fournisseurs, spécial usines chimiques. N° 440, juillet-août 2002.

Orban, A. (2004). Le marché des solvants chlorés en 2003. European Chlorinated Solvent Association, *Solvents Digest*, juillet 2004 No.25.

Remillon, O. (2003). Étude des substances prioritaires à prendre en compte pour l'échéance 2015 de la Directive Cadre sur l'Eau sur le bassin Rhin Meuse : Modélisation des apports diffus en métaux lourds sur le bassin Rhin-Meuse - Évaluation de l'évolution des apports sur la période 2000 à 2015. Agence de l'eau Rhin Meuse.

Taylor, K., Caux, P.Y., Moore, D. et al. (2001). Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation - Hexachlorobutadiène. Environnement Canada, Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999).

Tilman, A. (2003). Rapport des ONGE sur l'hexachlorobutadiène (HCBD). Save the Oak Ridges Moraine (STORM) Coalition.

Van de Plassche, E., Schwegler, A. (2002). Hexachlorobutadiene. Royal Haskoning.

HEXACHLOROBUTADIENE, HCBD
