



TECHNOLOGIES *Saint-Laurent*

RÉSUMÉ

La compagnie PPG Canada inc. opère sur son site de Beauharnois une usine de chlore-alcali avec la technologie des cellules à membranes. Pendant la production de chlore et de soude caustique, des réactions parasites entraînent la formation de chlorate de sodium et d'autres impuretés, qui se retrouvent dans la purge rejetée à l'égout. Un premier projet, terminé en mars 1994, avait permis d'évaluer la conception d'un procédé de destruction du chlorate ainsi qu'un plan des installations préliminaires.

En raison des coûts excessifs du procédé de destruction (environ 1 M \$), PPG a décidé de réévaluer l'ensemble de son programme correcteur. La technologie choisie permet une récupération presque complète du sel dans la purge, réduisant son volume de plus de 90 %. Cette option a permis de réaliser des améliorations importantes sur le plan de l'environnement en récupérant plus de 95 % du sel et plus de 98 % du chlorate. La technologie présentée ici implique une cristallisation du sel de Glauber qui permet une économie de matières premières de l'ordre de 440 000 \$ par année.

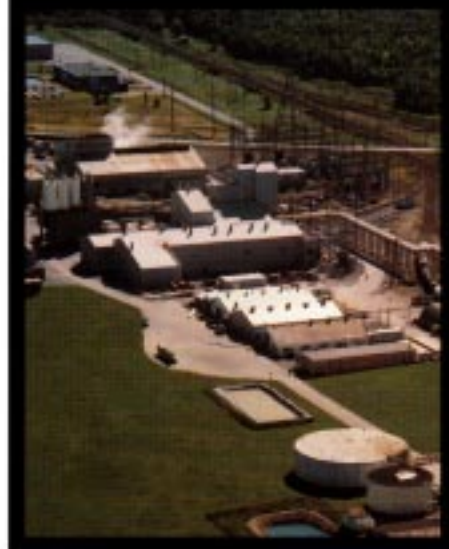
Saint-Laurent
Vision 2000

 Environnement Canada
Protection
Région du Québec

 Environnement Canada
Protection
Québec Region


EAUX USÉES INDUSTRIELLES


RECYCLAGE DES CHLORATES PROVENANT DE LA PURGE DE SAUMURE D'UNE USINE DE CHLORE-ALCALI



POINTS SAILLANTS

- **Technologie**
 - Procédé de cristallisation du sel de Glauber
 - Permet le recyclage de la boucle de saumure de l'usine de PPG Canada vers l'usine de fabrication de chlorate de sodium
 - Permet la fermeture du circuit de saumure de l'usine de fabrication de chlore-alcali
- **Environnement**
 - Supprime l'évacuation de la purge de saumure de l'usine de chlore-alcali à l'environnement
 - Application aux usines de chlore-alcali utilisant le même procédé à travers le monde
 - Recyclage des éléments de la purge comme matières premières pour la fabrication de chlorate de sodium
- **Économie**
 - Investissements totalisant 2,3 M \$
 - Économie de matières premières de l'ordre de 440 000 \$ par année

 Bureau fédéral de Développement régional (Québec)

 Federal Office of Regional Development (Québec)

OBJECTIFS DU PROJET

L'objectif initial du projet était d'éliminer le chlorate de la purge de saumure de l'usine. Par contre, une étude technico-économique réalisée au début du projet a permis de démontrer qu'à cause des coûts d'installation et d'opération élevés, la récupération de cette purge de saumure devenait une avenue beaucoup plus intéressante. En effet, celle-ci permettait de réutiliser le sel et le chlorate, d'où une économie de matières premières pour l'usine. Le nouveau projet s'articulait maintenant autour de deux phases principales :

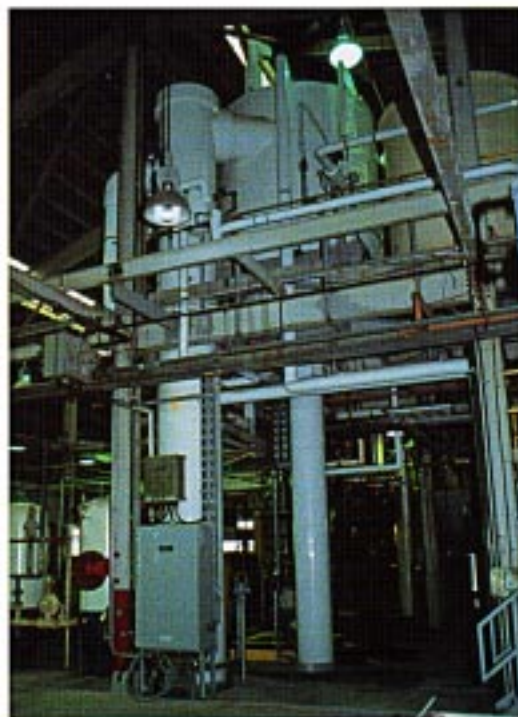
1. Conception d'un système de récupération de sel pour une réduction optimale du volume de la purge de saumure rejeté à l'égout.
2. Optimisation du système de récupération du sel et des chlorates présents dans la purge.

PROBLÉMATIQUE

PPG Canada inc. opère sur son site de Beauharnois une usine de chlore-alcali à cellules à membranes et approvisionne en saumure une usine de fabrication de chlorate de sodium, propriété de Produits chimiques CXY depuis janvier 1996.

Les deux usines fonctionnent sur le principe d'électrolyse d'une saumure de NaCl. Cette saumure est produite, à priori, pour l'usine de chlore-alcali où du sel brut est ajouté au retour du circuit de saumure afin d'en augmenter la concentration.

Cette saumure est traitée chimiquement et, débarrassée de la majorité de ses impuretés, alimente les électrolyseurs à une concentration d'environ 300 g/L et d'où elle ressort concentrée à 200 g/L.



Une partie de cette saumure affaiblie (3900 kg/h), mais très pure, est envoyée à l'usine de fabrication de chlorate de sodium pour ses besoins en sel. Cette saumure déjà traitée évite à l'usine de chlorate d'opérer un système de traitement coûteux. Cette saumure faible est concentrée par un système d'évaporation à double effet. Par la suite, afin de la débarrasser du sulfate de sodium encore présent, il fallait rejeter à l'égout un volume de saumure correspondant à plus de 22,7 t.m./j de sel.

PPG Canada inc. a signé un programme correcteur avec le ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEF) pour traiter ses rejets. Le programme prévoit la récupération du NaCl et du

chlorate de sodium. Le procédé retenu suite à l'étude technico-économique permet de réduire la quantité de sel rejeté dans l'environnement en retournant la purge jusqu'ici évacuée à l'égout vers un système de cristallisation du sel de Glauber, ce qui évite une décharge de chlorate dans l'environnement au cours des opérations normales.

TECHNOLOGIE

Le principe du procédé de cristallisation du sel de Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) consiste à récupérer la saumure qui était auparavant purgée à l'égout et à la refroidir à des températures suffisamment basses pour faire précipiter le sulfate de sodium sous forme de sel de Glauber. La solubilité du sel de Glauber dans l'eau est nettement inférieure à celle du chlorure de sodium (NaCl). En effet, elle chute à moins de 1 % à 0 °C, comparativement à environ 22 % pour le NaCl.

Ce procédé de cristallisation a été développé par la compagnie Whiting Equipment Inc. et est maintenant intégré au système existant d'évaporation de la saumure à l'usine de fabrication de chlorate de sodium.

La solution chaude (66 °C) provenant du réservoir de filtrat des évaporateurs doit être refroidie le plus possible avant son passage dans le cristalliseur. Cette solution est refroidie à environ 12 °C dans un échangeur thermique à plaques avec la solution en provenance du réservoir de filtrat salé qui est retournée vers le procédé d'évaporation. La solution refroidie est ensuite dirigée vers le cristalliseur et est maintenue à 0 °C en la faisant circuler dans un échangeur thermique tubulaire à passe unique. Environ 860 000 kJ/h sont retirés du cristalliseur pour précipiter 436 kg/h de sel de Glauber.

RÉSULTATS

Le cristalliseur fonctionne à approximativement 25-35 % p/p de solides. La séparation solide-liquide se fait à l'aide d'une centrifugeuse. Les solides sont dirigés vers un réservoir de purge via une chute et le liquide est recueilli dans le réservoir de filtrat salé. Une conduite est aussi prévue au sommet du cristalliseur pour diriger le liquide exempt de matières solides directement vers le réservoir de filtrat salé. Cette solution froide doit être réchauffée le plus possible avant d'être retournée au circuit d'évaporation. Elle contient, en plus du chlorate de sodium, environ 13 g/L de sulfate de sodium (sel de Glauber), une impureté qui doit être éliminée de la saumure utilisée à l'usine de chlorate. Pour le moment, aucun débouché commercial n'a pu être trouvé pour ce sulfate de sodium et il est retourné à l'égout.

Performances

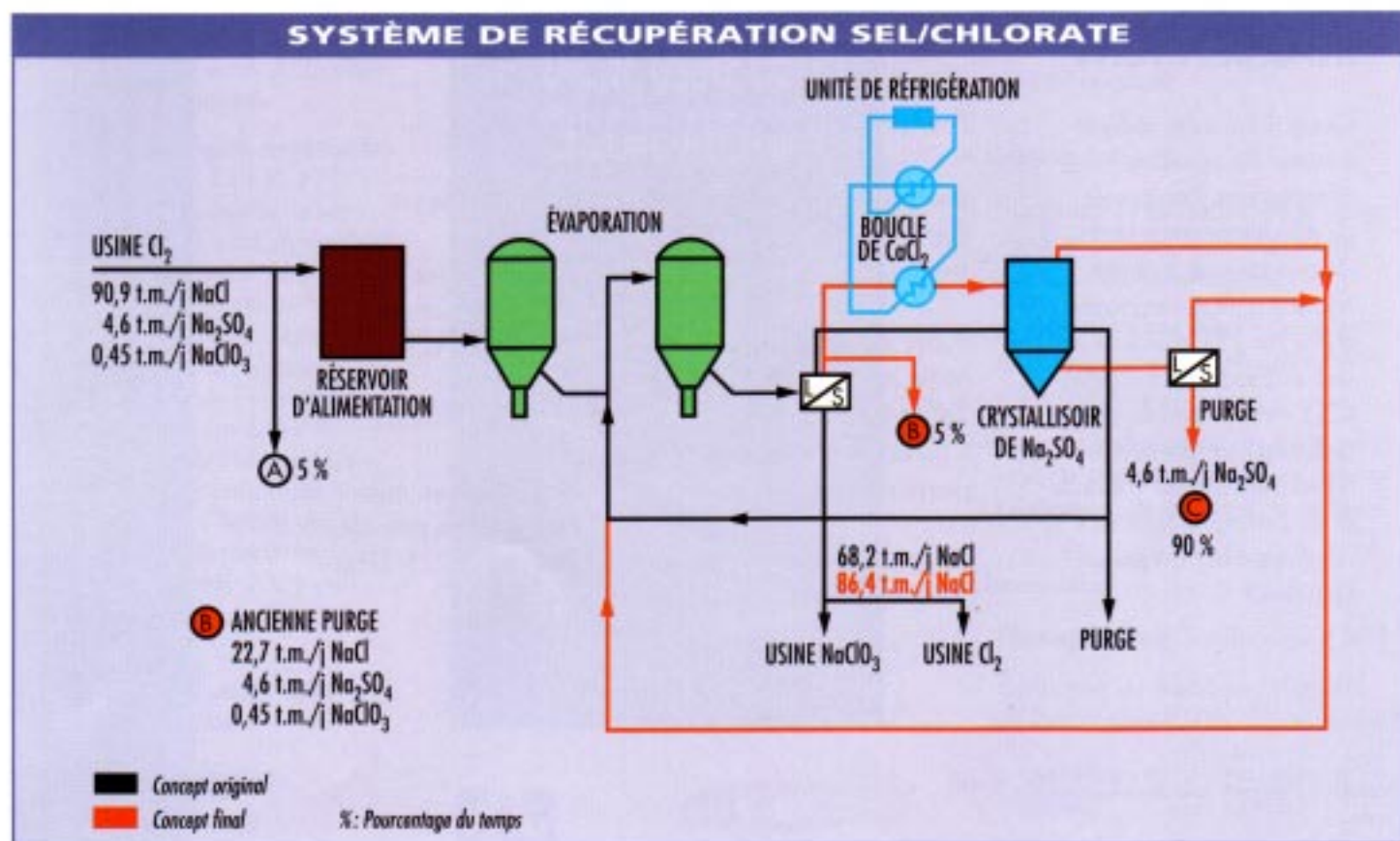
En opération normale, le système de cristallisation permet de récupérer 22,7 t.m./j de sel, soit 1040 kg/h de NaCl, 436 kg/h de sel de Glauber et 20 kg/h de chlorate (NaClO_3). L'opération continue des équipements d'évaporation et de cristallisation nécessite périodiquement des arrêts pour le nettoyage interne ainsi que des arrêts pour l'entretien normal du système.

L'arrêt des évaporateurs implique une purge de 5 % du temps au point A identifié sur le schéma. L'arrêt du cristalliseur implique une purge au point B de 5 % du temps. Enfin la purge au point C correspond à l'opération normale et nécessite seulement une purge de sel de Glauber de 4,6 t.m./j. Ce sel de Glauber pourrait être réutilisé si un marché pour ce produit se développe.

La période de démarrage et de rodage des équipements de cristallisation s'est échelonnée sur environ 4 mois. Les principaux problèmes réglés durant cette période concernaient les variations de température du cristalliseur et les débits d'alimentation de celui-ci. Ces variations causent en partie l'entraînement de cristaux de sel de Glauber dans la boucle de recirculation vers les évaporateurs.

Coût de la technologie

Pour un investissement en capital de l'ordre de 2,3 M \$, les coûts d'opération se situent aux alentours de 100 000 \$ annuellement. Cependant, le sel (NaCl) et le chlorate de sodium récupérés par cette technologie représentent une économie supérieure à 440 000 \$/an au chapitre des matières premières.



POTENTIEL ET LIMITES

Potentiel

Le complexe industriel de Beauharnois (usine de chlore-alkali jumelée à une usine de chlorate) permet une implantation optimale de la technologie de cristallisation du sel de Glauber de la saumure. En effet, la purge de l'usine de chlore-alkali peut être utilisée par l'usine de fabrication de chlorate, éliminant par le fait même le rejet à l'égout de la purge du système d'évaporation de la saumure. Il en découle une économie importante de matières premières et le système

respecte le programme correcteur signé avec le ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEF).

L'implantation de cette technologie est possible dans tout complexe industriel de ce genre (fabriques de chlore et de chlorate de sodium sur le même site). Des compagnies utilisant les cellules à membranes ICI comme AKZO Nobel en Suède, Elkem en Norvège, Mondi Kraft en Afrique du Sud et Finnish Chemicals OY en Finlande, pour n'en nommer que quelques-unes,

pourraient bénéficier de cette technologie.

Limites

Pour une usine qui ne possède pas d'évaporateurs, l'investissement en capital peut facilement doubler si celle-ci s'oriente vers la technologie de cristallisation. Par contre, celle-ci peut utiliser une technologie membranaire pour réaliser la concentration de la saumure. Enfin, on doit mentionner que l'espace occupé par les équipements de cristallisation peut s'avérer problématique dans certains cas.

INFORMATIONS

Cette fiche a été rédigée à partir des résultats obtenus lors d'un projet de développement et de démonstration technologique réalisé conjointement par PPG Canada inc. et Produits chimiques CXY avec la collaboration technique et financière d'Environnement Canada et du Bureau fédéral de développement régional (Québec).

Pour plus d'informations, s'adresser à :

Environnement Canada
Éco-Innovation
technologique

Pierre Sylvestre, ing.,
M.Sc.A.
Tél.: (514) 496-6851
Courrier électronique :
pierre.sylvestre@ec.gc.ca

PPG Canada inc.

Denis Faucher, ing.
Directeur technique
Tél.: (514) 429-4641

Produits chimiques CXY

Bruce Manzer, ing.
Ingénieur de procédé
Tél.: (514) 225-3260

Les fiches d'information Technologies Saint-Laurent sont destinées aux entreprises, industries, organismes et personnes qui s'intéressent aux nouvelles technologies environnementales. Elles sont produites par la Section Éco-Innovation technologique, Environnement Canada, dans le cadre de Saint-Laurent Vision 2000. Elles servent à diffuser les résultats obtenus lors des projets de développement et de démonstration technologiques réalisés dans les cinq secteurs suivants : eaux usées industrielles, sols contaminés, déchets dangereux, sédiments contaminés et outil novateur.

Vous pouvez obtenir les fiches en vous adressant à :
Section Éco-Innovation
technologique

Environnement Canada
105 McGill, 4^e étage
Montréal (Québec) H2Y 2E7
Tél. : (514) 496-6851
1-800-463-4311

Publications disponibles sur
La Voie Verte:
<http://www.qc.doe.ca>

Production :
Suzie Thibodeau

Rédaction :
Pierre Sylvestre

Mise en page :
Suzie Thibodeau

Révision du texte :
Monique Simond

Impression :
J. B. Deschamps Inc.

Publié avec l'autorisation du
ministre de l'Environnement
© Ministre des Travaux publics et
Services gouvernementaux
Canada, 1997

No. de cat. : En 1-17/33-1997F
ISSN : 1188-7990
ISBN : 0-662-82451-2

Décembre 1997

Also available in English under
the title :

*Recycling chlorates from the
brine-purge of a chlor-alkali
plant*

Canada 