

Conseil économique et social

Distr. générale 4 octobre 2016 Français

Original: anglais

Commission économique pour l'Europe

Organe exécutif de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance

Groupe de travail des stratégies et de l'examen

Cinquante-quatrième session Genève, 13 et 14 décembre 2016 Point 3 de l'ordre du jour provisoire Progrès accomplis dans la mise en œuvre du plan de travail pour 2016-2017

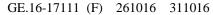
Projet de directives pour l'estimation et la mesure des émissions de composés organiques volatils**

Établi par l'Équipe spéciale des questions technico-économiques

Résumé

Les modifications apportées en 2012 au Protocole à la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique (Protocole de Göteborg) instaurent, d'une part, des obligations pour les Parties aux fins de la réduction des émissions de composés organiques volatils (COV) et, d'autre part, des valeurs limites d'émission (VLE) obligatoires applicables à différentes activités visées dans les annexes VI et XI du Protocole. Elles prévoient également l'établissement de plans de gestion des solvants pour les activités utilisant des solvants qui sont visées à l'annexe VI. Le présent document expose les directives à appliquer pour mesurer les émissions de COV, élaborer des plans de gestion des solvants et calculer les émissions. Il correspond à la prescription énoncée à l'annexe VI du Protocole modifié selon laquelle « [1]es méthodes de calcul seront présentées dans un document d'orientation que l'Organe exécutif adoptera ».

^{**} La version originale anglaise du présent document n'a pas été revue par les services d'édition.







Le projet de directives est présenté au Groupe de travail conformément au mandat conféré par l'Organe exécutif (voir ECE/EB.AIR/135, annexe). Le Groupe de travail a examiné une version antérieure des directives à sa trente-troisième session (Genève, 15-17 décembre 2015). Les directives ont été ultérieurement actualisées suite aux observations reçues du Bélarus et du groupe de rédaction spécial créé à la demande du Groupe de travail lors de cette session. Un projet final incorporant toutes les observations faites par le Groupe de travail à la présente session sera ensuite présenté pour adoption à l'Organe exécutif de la Convention à sa trente-sixième session (Genève, 15-16 décembre 2016).

Table des matières

	Liste d'abréviations et d'acronymes				
I.	Contexte et objectif des directives				
II.	Types de valeurs limites d'émission prévues pour les composés organiques volatils à l'annexe VI				
III.	Techniques de mesure des composés organiques volatils				
	A. Techniques permettant de mesurer les concentrations totales de composés organiques volatils				
	B. Techniques de mesure des composés organiques volatils individuels				
	C. Conversion des concentrations de composés organiques volatils uniques exprimées en masse de composés organiques volatils en concentrations de composés organiques volatils totaux exprimées en masse de carbone				
	D. Autres recommandations utiles				
IV.	Plan de gestion des solvants				
	A. But du plan de gestion des solvants				
	B. Comment faire une estimation des différentes composantes du bilan				
	C. Définition des différentes composantes du plan de gestion des solvants				
V.	Contrôle des composés organiques volatils pour certaines activités visées à l'annexe VI				
	A. Stockage de l'essence dans les terminaux				
	B. Chargement/déchargement de réservoirs mobiles dans les terminaux (à l'exception des opérations de soutage des navires)				
	C. Stockage d'essence dans les stations-service (phase I)				
	D. Remplissage du réservoir des véhicules dans les stations-service (phase II)				
VI.	Récapitulation des méthodes de mesure pour différentes activités visées par l'annexe VI				
VII.	Exemple d'élaboration d'un plan de gestion des solvants				
Annexes					
I.	Teneur en carbone des solvants fréquemment utilisés				
II.	Mesure des composés organiques volatils dans les pays d'Europe orientale, du Caucase et d'Asie centrale, et nouveaux progrès jugés nécessaires				
III.	Bibliographie				
IV.	Sources supplémentaires				
Tableaux					
1.	Tableau récapitulatif des unités et des définitions applicables aux COV par type d'activité visé à l'annexe VI				
2.	Facteurs de réponse par défaut pour différents composés dans la méthode DIF				
3.	Méthodes permettant d'évaluer le respect des valeurs limites d'émission				

ECE/EB.AIR/WG.5/2016/4

Figures		
1.	Composantes du plan de gestion des solvants	18
2.	Représentation schématique d'un système d'équilibrage des vapeurs	23
3.	Représentation schématique d'un système de récupération des vapeurs	24
Encadrés		
1.	Exemple d'application de différentes définitions de VLE	27
2.	Exemple d'élaboration d'un PGS pour une activité d'impression	29

Liste d'abréviations et d'acronymes

API American Petroleum Institute

AQ/CQ Assurance qualité/contrôle qualité

BREF Documents de référence sur les meilleures techniques disponibles

BTEX Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes

C Carbone C_3H_8 Propane

CEN Comité européen de normalisation

CH₄ Méthane

CO₂ Dioxyde de carbone

CONCAWE European Petroleum Refiners Association

COT Carbone organique total

COV Composés organiques volatils

COVT Composés organiques volatils totaux

DIF Détecteur à ionisation de flamme

E Émission

EMA Émissions maximum autorisées

FR Facteur de réponse

g grammes

ISO Organisation internationale de normalisation

Kg kilogramme KPa kilopascal

M Masse molaire de l'atome en grammes par mole (g/mol)

m² mètre carré m³ mètre cube

mc Masse de carbone dans un COV

mg milligramme
Mg mégagramme

NDIR Rayonnement infrarouge non dispersif

Nm³ mètre cube normal

O Oxygène

OSHA Occupational Safety and Health Administration (États-Unis)

PGS Plan de gestion des solvants
ppm parties par million en volume

ECE/EB.AIR/WG.5/2016/4

TPN Température et pression normales

USEPA Agence américaine pour la protection de l'environnement

VLE Valeur limite d'émission

VLEc Valeur limite d'émission pour les gaz résiduaires

VLEf Valeur limite pour les émissions fugaces

I. Contexte et objectif des directives

- 1. Les modifications apportées en 2012 au Protocole relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique (Protocole de Göteborg) instaurent, d'une part, des obligations pour les Parties aux fins de la réduction des émissions de composés organiques volatils (COV) et, d'autre part, des valeurs limites d'émission (VLE) obligatoires applicables à différentes activités visées dans les annexes VI et XI du Protocole. Elles prévoient également l'établissement de plans de gestion des solvants pour les activités utilisant des solvants qui sont visées à l'annexe VI.
- 2. Aux termes du paragraphe 4 de l'annexe VI, il convient de satisfaire aux prescriptions ci-après :
- a) Les émissions doivent être surveillées dans tous les cas au moyen de mesures ou de calculs aboutissant au moins à la même précision. Le respect des VLE est vérifié par des mesures continues ou intermittentes, l'agrément de type ou toute autre méthode techniquement valable. Pour les émissions de gaz résiduaires, en cas de mesures en continu, les VLE sont respectées si la valeur moyenne journalière validée ne dépasse pas les VLE. En cas de mesures intermittentes ou d'autres procédures appropriées de détermination, il faut, pour que les VLE soient respectées, que la valeur moyenne de tous les relevés ou autres procédures ne dépasse pas les valeurs limites au cours d'une période de surveillance. L'imprécision des méthodes de mesure peut être prise en compte aux fins de vérification. Les VLE pour les émissions fugaces et les émissions totales correspondent à des moyennes annuelles¹;
- b) Les concentrations de polluants atmosphériques dans les conduits d'évacuation des gaz doivent être mesurées d'une manière représentative. La surveillance des substances polluantes pertinentes, les mesures des paramètres de fonctionnement ainsi que l'assurance qualité des systèmes automatisés et les mesures de référence pour l'étalonnage de ces systèmes doivent être conformes aux normes fixées par le Comité européen de normalisation (CEN). À défaut de celles-ci, ce sont les normes de l'Organisation internationale de normalisation (ISO) ou des normes nationales ou internationales garantissant la communication de données d'une qualité scientifique équivalente qui s'appliquent.
- 3. Le présent document contient des directives pour la mesure des émissions de COV, l'établissement de plans de gestion des solvants et le calcul des émissions. Il répond à la prescription énoncée à l'annexe VI du Protocole de Göteborg modifié, selon laquelle « [1]es émissions doivent être surveillées dans tous les cas au moyen de mesures ou de calculs aboutissant au moins à la même précision », notant que « les méthodes de calcul seront présentées dans un document d'orientation que l'Organe exécutif adoptera », dans le but, à terme, de faciliter la ratification et l'application du Protocole de Göteborg modifié.

GE.16-17111 7

_

On peut déterminer les émissions fugaces ainsi que les émissions totales à l'aide d'un plan de gestion des solvants, en soustrayant la quantité annuelle de produits de l'utilisation de solvants de la quantité annuelle de solvants utilisés. Le plan susmentionné est appliqué pendant l'année d'exploitation (voir le chapitre IV).

II. Types de valeurs limites d'émission prévues pour les composés organiques volatils à l'annexe VI

- 4. Des COV peuvent être rejetés dans l'atmosphère à partir d'une cheminée (émissions de gaz résiduaires) ou d'un autre dispositif (émissions fugaces). L'annexe VI² prévoit des VLE pour les gaz résiduaires contenant des COV et pour les émissions fugaces de COV, ainsi que des VLE pour l'ensemble des deux types d'émissions.
- 5. Aux termes de l'annexe VI, les « **gaz résiduaires** » s'entendent des gaz contenant des COV ou d'autres polluants, qui sont finalement rejetés dans l'atmosphère à partir d'une cheminée ou d'un dispositif antiémissions. Les débits volumétriques sont exprimés en m³/h pour des conditions normales³.
- 6. Les « **émissions fugaces** » s'entendent de tout rejet dans l'atmosphère, le sol ou l'eau de COV ne faisant pas partie des gaz résiduaires, ainsi que, sauf indication contraire, de solvants contenus dans les produits. Elles comprennent les émissions de COV non captées qui s'échappent dans l'environnement extérieur par les fenêtres, les portes, les évents et d'autres ouvertures similaires. Elles peuvent être calculées au moyen d'un plan de gestion des solvants.
- 7. Dans une installation, les émissions totales de COV comprennent les émissions provenant des gaz résiduaires et les émissions fugaces. En effet, le « total des émissions de COV » s'entend de la somme des émissions fugaces de COV et des émissions de COV dans les gaz résiduaires.
- 8. Trois types de VLE sont définis à l'annexe VI :
- a) La « valeur limite d'émission » (VLE)⁴ s'entend de la quantité maximale de COV (à l'exception du méthane) émise par une installation, qui ne doit pas être dépassée en fonctionnement normal. Pour les gaz résiduaires, elle est exprimée en fonction du rapport de la masse des COV au volume des gaz résiduaires (et exprimée en mg C/m³, sauf indication contraire), en supposant des conditions normales de température et de pression pour des gaz secs. Lors de la détermination de la concentration en masse du polluant dans les gaz résiduaires, il n'est pas tenu compte des volumes de gaz qui sont ajoutés aux gaz résiduaires pour les refroidir ou les diluer⁵;
- b) Les valeurs limites d'émission pour les gaz résiduaires sont exprimées en VLEc ;
- c) Les valeurs limites d'émission pour les émissions fugaces sont exprimées en VLEf;
- d) La valeur limite des émissions totales est simplement exprimée en **VLE totales** et comprend les émissions fugaces et les émissions des cheminées.
- 9. Il existe plusieurs manières de communiquer des informations sur les COV et les VLE peuvent être exprimées :
- a) En carbone organique total (COT), c'est-à-dire une concentration de carbone dans un courant gazeux, généralement exprimée en mg C/m³, dans des conditions normales de température et de pression (TPN) (sauf indication contraire, le méthane est en général

² Les références indiquées dans le présent document correspondent au Protocole de Göteborg modifié.

³ Conformément au paragraphe 3 l) de l'annexe VI du Protocole de Göteborg modifié, les conditions normales s'entendent d'une température de 273,15 K et d'une pression de 101,3 kPa.

⁴ Il s'agit de la définition utilisée au paragraphe 3 x) de l'annexe VI du Protocole de Göteborg. Il existe des techniques de mesure ponctuelle (voir le chapitre III ci-après).

⁵ Voir la section D du chapitre III pour de plus amples informations sur la dilution.

exclu). Les émissions totales de COV peuvent être exprimées en pourcentage (%) de solvant utilisé, ou en grammes (g) de COV par unité d'activité (g COV/m², g COV/kg de produit solide, etc.) pour certaines activités utilisant des solvants ou en pourcentage de débit d'essence pour les activités liées au stockage et à la distribution d'essence ;

- b) En tant que substance isolée ou somme de plusieurs substances. À l'annexe VI, cette méthode est utilisée pour les VLE concernant une ou plusieurs substances (répondant aux désignations de risque suivantes : susceptible de provoquer le cancer et/ou susceptible de provoquer des anomalies génétiques, peut provoquer le cancer/peut provoquer des anomalies génétiques/peut provoquer le cancer par inhalation/peut nuire à la fécondité/peut nuire à l'enfant *in utero*), exprimées en mg COV/m³ dans des conditions normales de température et de pression (voir l'annexe VI, par. 3 z) et 5) ;
- c) En tant qu'émission fugace de COV, exprimée en pourcentage de solvant utilisé par exemple ;
 - d) Dans certains cas, une efficacité de réduction des émissions est nécessaire.
- 10. Le tableau 1 permet de récapituler les différents types d'activité recensés à l'annexe VI du Protocole de Göteborg modifié. Il y est fait référence aux tableaux correspondants de cette annexe :

Tableau 1

Tableau récapitulatif des unités et des définitions applicables aux COV par type d'activité visé à l'annexe VI

Activité visée à l'annexe VI et tableau correspondant du Protocole de Göteborg modifié	VLEc exprimées en mg COV/m³	VLE totales exprimées en % de solvant utilisé ou de débit	VLEc exprimées en mg C/m³	VLEf exprimées en % de solvant utilisé	VLE totales exprimées en masse de COV par unité d'activité	Efficacité
Chargement et déchargement de réservoirs mobiles dans les terminaux – tableau 1			VLEc (y compris méthane)			
Installations de stockage des terminaux – tableau 1						%
Stockage dans les stations- service – tableau 1		% de débit d'essence				
Stations-service – Remplissage du réservoir des véhicules – tableau 2						%
Industrie de la chaussure – tableau 3					g/paire de chaussures	
Autres applications de revêtements adhésifs – tableau 3		Ou kg COV/ kg de produit solide utilisé	Ou VLEc + V	LEf		
Stratification du bois et des plastiques – tableau 4					g COV/m ² de produit final	

Activité visée à l'annexe VI et tableau correspondant du Protocole de Göteborg modifié	VLEc exprimées en mg COV/m³	VLE totales exprimées en % de solvant utilisé ou de débit	VLEc exprimées en mg C/m³	VLEf exprimées en % de solvant utilisé	VLE totales exprimées en masse de COV par unité d'activité	Efficacité
Construction d'automobiles – tableau 5					g COV/m² ou g/carrosserie + g COV/m² (zone d'application par électrophorèse)	
Construction de camions, de cabines de camion et d'autocars – tableau 5					g COV/m ² (zone d'application par électrophorèse)	
Revêtement de surfaces en bois – tableau 6		Ou kg COV/kg de produit solide utilisé	Ou VLEc + V	LEf		
Revêtement de surfaces en métal et plastique – tableau 6		Ou kg COV/kg de produit solide utilisé	Ou VLEc + V	LEf		
Revêtement de surfaces en textile, tissu, feuilles et papier – tableau 6		Ou kg COV/kg de produit solide utilisé	Ou VLEc + V	LEf		
Revêtement de pièces usinées en plastique – tableau 6		Ou kg COV/kg de produit solide utilisé	Ou VLEc + V	LEf		
Revêtement de surfaces en métal – tableau 6		Ou kg COV/kg de produit solide utilisé	Ou VLEc + V	LEf		
Revêtement du cuir – tableau 7					g COV/m ²	
Revêtement de fil de bobinage – tableau 7					g COV/kg de fil	
Enduction de bandes en continu – tableau 8		kg COV/kg de produit solide utilisé	Ou VLEc + V	LEf		
Nettoyage à sec – tableau 9					g COV/kg de produit nettoyé et séché	
Fabrication de peintures, vernis, encres et adhésifs – tableau 10		% de solvant utilisé	Ou VLEc + V	LEf		

Activité visée à l'annexe VI et tableau correspondant du Protocole de Göteborg modifié	VLEc exprimées en mg COV/m³	VLE totales exprimées en % de solvant utilisé ou de débit	VLEc exprimées en mg C/m³	VLEf exprimées en % de solvant utilisé	VLE totales exprimées en masse de COV par unité d'activité	Efficacité
Rotative offset par thermofixation – tableau 11		% de solvant utilisé ou % d'encre utilisée	Ou VLEc + V	LEf		
Gravure d'édition – tableau 11		Ou % de produit solide	Ou VLEc + V	LEf		
Rotogravure et flexographie pour emballages – tableau 11		Ou % de produit solide utilisé	Ou VLEc + V	LEf		
Fabrication de produits pharmaceutiques – tableau 12		Ou % de solvant utilisé	Ou VLEc + V	LEf		
Mise en œuvre du caoutchouc – tableau 13		Ou % de solvant utilisé	Ou VLEc + V	LEf		
Nettoyage de surfaces au moyen de solvants non chlorés – tableau 14			VLEc + VLEt			
Nettoyage de surfaces au moyen de solvants chlorés – tableau 14	+VLEc en masse totale des différents composés			+ VLEf		
Extraction d'huiles - tableau 15					kg COV/t de produit	
Imprégnation du bois – tableau 16			Ou VLEc + V	LEf	Ou kg COV/m ³ de bois	

- 11. Pour vérifier le respect des VLE pour les gaz résiduaires ou des VLEc, exprimées en masse de **carbone organique total**/m³, ou en masse d'**une substance ou d'un groupe de substances**/m³, on ne peut utiliser que des **appareils de mesure spécifiques**⁶. Les types d'appareil de mesure et de méthode utilisés dépendent de la manière dont les concentrations de COV sont exprimées (masse de COV exprimée en C (carbone) pour les COV non visés au paragraphe 5 de l'annexe VI; ou masse de COV exprimée en masse de COV considérés nocifs pour la santé et visés au paragraphe 5 de l'annexe VI)⁷.
- 12. Le respect des valeurs limites pour les émissions fugaces (VLEf), ou des VLE totales, peut être vérifié par un **plan de gestion des solvants** (principalement des calculs) **et/ou** par la **détermination des émissions de cheminées**⁸ (à l'aide d'appareils de mesure) pour les activités utilisant des solvants.

⁷ La définition des COV nocifs est donnée au paragraphe 9 b) du présent document.

⁶ Autrement dit, les calculs sont impossibles.

⁸ Le plan de gestion des solvants seul peut être utilisé lorsqu'aucun dispositif antiémissions n'est utilisé.

III. Techniques de mesure des composés organiques volatils

A. Techniques permettant de mesurer les concentrations totales de composés organiques volatils

Détecteur à ionisation de flamme

- 13. Il est assez facile d'ioniser des composés du carbone organique dans une flamme d'hydrogène. La technique du détecteur à ionisation de flamme (DIF) consiste à faire passer un gaz dans une chambre de mesure, où une flamme transforme les COV en ions. Plus précisément, les analyseurs à ionisation de flamme utilisent l'ionisation chimique des atomes de carbone organique dans une flamme d'hydrogène pour obtenir des mesures.
- 14. La cellule de mesure contient deux électrodes, entre lesquelles on fait passer un courant. En présence d'ions dans la cellule, le courant peut passer entre les électrodes. Le courant d'ionisation mesuré par le DIF dépend du nombre de liaisons carbone-hydrogène contenues par les composés organiques qui brûlent dans la flamme créée par le gaz de combustion ainsi que du potentiel d'ionisation de ces composés. Plus il y a d'ions dans la cellule, plus fort sera la courant. Le nombre d'ions dans la cellule dépendant de la concentration du gaz, le DIF permet de mesurer les concentrations de COV. La sensibilité absolue des mesures dépend du matériau de la buse de combustion et de la géométrie du détecteur.
- 15. Le DIF ne fait pas la différence entre les différents composés étant donné qu'il réagit plutôt aux liaisons de carbone qu'à des composés spécifiques. Le résultat est donc exprimé en carbone organique total. La réponse dépend toutefois du type de liaison de chaque atome de carbone. En conséquence, si le DIF répond faiblement à de grandes quantités de composés, les résultats des mesures seront sous-estimés s'ils ne peuvent pas être corrigés par un facteur de réponse correspondant. Le facteur de réponse pour différents composés doit être déterminé par voie expérimentale, des valeurs par défaut pouvant aussi être utilisées. En l'absence de facteur de réponse fourni par le fabricant ou déterminé par voie expérimentale, les valeurs par défaut sont celles indiquées dans le tableau 2 [1].

Tableau 2 Facteurs de réponse par défaut pour différents composés dans la méthode DIF

	Facteur de réponse
C-C (aliphatique)	1
C=C aromatique	0,95
C=O cétone	0
C-OH alcool	0,3
C-O éther	0,5
C-Cl	1,05

16. Cette méthode consiste à extraire un échantillon de gaz au moyen d'une conduite chauffée pour éviter les pertes liées à la condensation dans le DIF et d'autres problèmes. Le DIF est étalonné avec du propane et offre une lecture directe en parties par million (ppm) en volume d'équivalent propane de COV, valeur qui peut être convertie en une concentration massique dans des conditions normales de température et de pression, en utilisant la masse de carbone du gaz d'étalonnage et le volume molaire de 22,4 litres en conditions normales de température et de pression.

Oxydation catalytique et absorption infrarouge non dispersive

17. On utilise une chambre de combustion équipée d'un catalyseur. Le carbone provenant des COV s'oxyde en dioxyde de carbone (CO₂). On mesure les concentrations de CO₂ à l'aide d'une méthode de détection par absorption infrarouge. Mais le catalyseur peut être empoisonné par la présence de certains composants dans les gaz résiduaires, la conversion en CO₂ pouvant ne pas être complètement efficace [2]. Les analyseurs de gaz utilisent, comme principe de mesure, l'absorption du rayonnement infrarouge. La concentration massique des composés organiques volatils totaux (COVT) en conditions normales s'entend, en principe, du quotient de la masse de COVT par le volume de gaz sec dans des conditions de température et de pression. Les analyseurs fonctionnent selon la méthode à absorption infrarouge non dispersive. Le détecteur de rayonnement, chargé du composant à mesurer, permet de faire des mesures sélectives. Il est indispensable de disposer d'un échantillon sans poussière et la teneur en eau de l'échantillon gazeux peut causer des interférences [2]. Cela peut poser problème en présence de mélanges gazeux complexes.

Détection par photo-ionisation (DPI)

18. Les composés organiques du carbone sont ionisés à l'aide d'une source d'ionisation, qui n'est pas une flamme comme dans les DIF mais une intense lumière ultraviolette. Cette technique convient moins bien que le DIF étant donné que les facteurs de réponse varient beaucoup plus que dans le DIF. Le conditionnement des échantillons peut aussi limiter son utilisation [2].

Méthodes et normes de référence du Comité européen de normalisation (CEN) applicables à la mesure des COVT

- 19. La technique du DIF figure dans deux normes CEN pour la mesure des COV :
- a) Norme EN 12619 (juin 1999) : Émissions de sources fixes Détermination de la concentration massique en carbone organique total à de faibles concentrations dans les effluents gazeux Méthode du détecteur continu à ionisation de flamme. Cette norme a été validée pour mesurer les concentrations de 0 à 20 mg/Nm³. La méthode mesure les COV, y compris le méthane ;
- b) Norme EN 13526 (novembre 2001): Émissions de sources fixes Détermination de la concentration massique en carbone organique total dans les effluents gazeux issus de processus utilisant des solvants Méthode du détecteur continu à ionisation de flamme. Cette norme a été validée pour mesurer les émissions allant jusqu'à 500 mg/Nm³; les DIF peuvent être utilisés pour mesurer des concentrations supérieures. La méthode mesure les COV, y compris le méthane [2].
- 20. Il convient aussi de citer la norme ISO 13199:2012 : Émissions de sources fixes Détermination des composés organiques volatils totaux (COVT) dans les effluents gazeux des processus sans combustion Analyseur à infrarouge non dispersif équipé d'un convertisseur catalytique. Cette norme spécifie le principe, les critères de performance essentiels et les procédures d'assurance qualité/contrôle qualité (AQ/CQ) d'une méthode automatique pour mesurer la teneur en COVT des gaz résiduaires de sources fixes, à l'aide d'un analyseur par rayonnement infrarouge non dispersif (NDIR) équipé d'un convertisseur catalytique qui oxyde les COV en dioxyde de carbone. Cette méthode convient pour mesurer les émissions de COVT résultant de processus sans combustion. Elle permet une surveillance en continu par des systèmes de mesure installés en permanence ainsi que des mesures ponctuelles des émissions de COVT. Elle a été testée sur site pour des processus de peinture et d'impression dans lesquels les concentrations en COVT des gaz résiduaires étaient d'environ 70 mg/m³ à 600 mg/m³ [3].

B. Techniques de mesure des composés organiques volatils individuels

21. Plusieurs méthodes sont décrites ci-après, mais la liste n'est pas exhaustive.

Échantillonnage et chromatographie en phase gazeuse

- 22. Les COV peuvent être adsorbés par des absorbants solides. Il n'existe pas d'échantillon de sorbant universel. Le sorbant doit être sélectionné selon le COV à contrôler:
- a) On peut utiliser des sorbants polymères organiques, qui sont hydrophobes, propriété qui permet l'adsorption de très petites concentrations de COV. Les composés très volatils sont très peu adsorbés sur ce type de résines de même que les molécules polaires comme les cétones et les alcools;
- b) Les sorbants inorganiques peuvent adsorber des molécules polaires, mais aussi de l'eau, ce qui peut être une source de problèmes ;
- c) Les sorbants à base de carbone actif sont également utilisés, car ils peuvent adsorber une gamme étendue de COV.
- 23. On utilise aussi la désorption thermique et l'extraction par les solvants. La concentration de COV est déterminée par chromatographie en phase gazeuse et analyse par détecteur à ionisation de flamme ou spectroscopie de masse. Les COV peuvent aussi être absorbés par un liquide. Ils peuvent être analysés après séparation par chromatographie en phase gazeuse.

Spectrométrie infrarouge non dispersive

24. Les COV peuvent absorber les rayonnements infrarouges. Chaque COV a une empreinte digitale ou un spectre électronique, propriété qui est utilisée dans la spectométrie infrarouge non dispersive. La longueur d'onde est choisie de manière à coïncider avec le pic d'absorption du COV à contrôler. En cas de mélange, différents spectres peuvent se chevaucher. La méthode convient à la surveillance d'un seul composé.

Absorption infrarouge à transformée de Fourier

- 25. Cette technique évite le chevauchement des spectres en scindant le faisceau en deux. Une partie du faisceau est réfléchie par un miroir fixe et l'autre par un miroir mobile. Un nouveau spectre est créé selon un dispositif particulier. On utilise un logiciel spécial pour identifier un composé particulier en utilisant le calcul de Fourier.
- 26. La plupart des COV absorbent les infrarouges et peuvent être détectés par l'absorption infrarouge à transformée de Fourier. Cette technique peut être utilisée pour détecter et surveiller plusieurs composés dans un gaz résiduaire. Elle peut donner une indication directe de l'ensemble des COV et des composés individuels.

Méthodes de référence de la norme européenne pour la mesure des COV individuels et autres normes

- 27. Les méthodes de mesure d'un COV individuel sont décrites dans les normes ci-après du Comité européen de normalisation (CEN) ou des États-Unis d'Amérique :
- a) EN 13649 de 2014 (qui remplace la version de 2002) : Émissions de sources fixes Détermination de la concentration massique en composés organiques gazeux individuels : Méthode par charbon actif et désorption des solvants. La présente Spécification technique décrit des modes opératoires pour l'échantillonnage, la préparation et l'analyse de composés organiques volatils individuels (COV) dans les effluents gazeux,

tels que ceux issus des procédés utilisant des solvants. L'échantillonnage est effectué par adsorption des composés organiques volatils, désorption par extraction par solvant ou thermodésorption et analyse par chromatographie en phase gazeuse. Des exemples de COV individuels sont donnés dans les BREF (Documents de référence des meilleures techniques disponibles) rédigés pour chaque secteur industriel. Les résultats obtenus sont exprimés en concentration massique (mg/m³) de composés organiques gazeux individuels. Le présent document convient au mesurage des COV individuels selon le composé et la méthode d'essai. La présente Spécification technique peut être utilisée pour répondre aux exigences de surveillance de la Directive relative aux émissions industrielles de l'Union européenne9 et des documents associés. Elle ne convient pas au mesurage du carbone organique total (COT). L'échantillonnage est un élément fondamental de la méthode;

b) Les méthodes d'analyse du National Institute for Occupational Safety and Health (Institut national de la sécurité et de la santé au travail) et du Service de la sécurité et de l'hygiène du travail (OSHA) des États-Unis sont largement utilisées aussi en Europe.

C. Conversion des concentrations de composés organiques volatils uniques exprimées en masse de composés organiques volatils en concentrations de composés organiques volatils totaux exprimées en masse de carbone

28. Pour convertir en masse de carbone une valeur de concentration exprimée en masse de COV, il faut connaître la masse molaire et la nature chimique du COV :

La formule (1) est exprimée comme suit pour un composé organique :

(1)
$$CONC_i$$
 (masse de Ceq) = $CONC_i$ (masse de COV_i) $\times \frac{mc_i}{M_i}$

οù

CONC_i (masse de C eq) : concentration de composé organique i exprimée en masse de carbone ;

CONC_i (masse de COV) : concentration de composé organique i exprimée en masse de la substance chimique ;

mc_i: masse de carbone dans le composé organique i (12 x le nombre de carbone) ;

M_i: masse molaire du composé organique i.

La formule (2) est exprimée comme suit, lorsque plusieurs composés organiques se trouvent dans un mélange et que la proportion de chacun est connue :

$$(2) CONC_{COV} (masse \ de \ C \ eq) = CONC_{COV} (masse \ de \ COV) \times \sum_{i} \frac{mc_{i}}{M_{i}} \times Pi$$

où

CONC_{COV} (masse de C eq) : concentration du mélange de COV, exprimée en masse de carbone ;

 $CONC_{i}\ (masse\ de\ COV)$: concentration du composé organique i exprimée en masse de la substance chimique ;

⁹ Directive 2010/75/UE du Parlement européen et du Conseil du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution).

Pi : proportion de composé organique i dans le mélange – exprimée en poids pour poids.

- 29. Si la composition du mélange de composés n'est pas connue avec précision, la formule présentée ci-dessus n'est pas applicable. La concentration totale de composés organiques ne peut être estimée, non plus que la concentration en carbone.
- 30. Exemple: La concentration d'un mélange de composés organiques constitués à 35 % d'éthanol poids pour poids (w/w) et à 65 % d'acétate d'éthyle poids pour poids ¹⁰ est de 300 mg COV/m³. La concentration de COV exprimée en carbone ou équivalent carbone (C eq) est la suivante :

Éthanol : CH_3 - CH_2OH ou 2 C, 6 atomes d'hydrogène (H) et 1 atome d'oxygène (O) ; masse molaire $M_{\text{Éthanol}}$: 46 (2 x 12 + 6 x 1 + 16) g/mol ; $mc_{\text{Éthanol}}$ = 24 (2 x 12) g ; $P_{\text{Éthanol}}$ = 35 % ;

Acétate d'éthyle : CH_3 - CH_2 -CO-O- CH_3 ou 4 C, 8 H et 2 O; masse molaire $M_{Acétate\ d'éthyle}$: 88 (4 x 12 + 8 x 1 + 2 x 16) g/mol; $mc_{Acétate\ d'éthyle}$ = 48 (4 x 12) g; $P_{Acétate\ d'éthyle}$ = 65 %;

CONC_{COV} (masse de C eq) =
$$\left(0.35 \times \frac{24}{46} + 0.65 \times \frac{48}{88}\right) \times 300 = 161.1 \text{ mg C eq}$$
.

D. Autres recommandations utiles

Exclusion de l'air de dilution pour la détermination des concentrations de composés organiques volatils

31. Conformément au paragraphe 3 x) de l'annexe VI du Protocole de Göteborg, lors de la détermination de la concentration en masse du polluant dans les gaz résiduaires, il n'est pas tenu compte des volumes de gaz qui sont ajoutés aux gaz résiduaires pour les refroidir ou les diluer. Pour exclure l'air de dilution ou de refroidissement, il est nécessaire de déterminer le débit de l'air de dilution. On peut appliquer l'équation ci-après si les concentrations ne peuvent pas être mesurées avant l'entrée de l'air de dilution :

 $C_{r\'eelle} \times D_{op\'eration} = C_{mesur\'ee} \times D_{chemin\'ee}$;

 $C_{réelle}$ = concentration à connaître ;

D = débit de gaz résiduaires ;

 $D_{chemin\acute{e}e} = D_{op\acute{e}ration} + D_{dilution}$;

 $D_{\text{chemin\'ee}} = \text{d\'ebit}$ de gaz résiduaires mesuré dans la chemin\'ee, y compris l'air du procédé et l'air de dilution ;

D_{opération} = débit de gaz résiduaires de l'opération même ;

D_{dilution} = débit de l'air de dilution ;

C_{mesurée} = concentration mesurée dans les gaz résiduaires de la cheminée, y compris l'air de dilution :

 $C_{r\'eelle} = C_{mesur\'ee} \times D_{chemin\'ee} / D_{op\'eration}$;

Cette information peut être donnée par les fabricants de la préparation. Dans le cas contraire, les concentrations peuvent être déterminée à l'aide de la méthode de la chromatographie en phase gazeuse associée aux techniques décrites dans la section B du chapitre III.

$$C_{r\'eelle} = C_{mesur\'ee} \times D_{chemin\'ee} / D_{chemin\'ee} - D_{dilution}$$
.

Exclusion du méthane dans la détermination des concentrations de composés organiques volatils

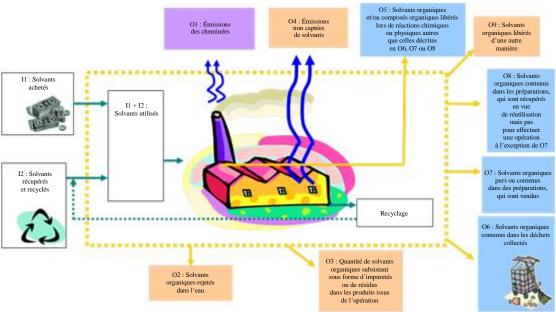
32. Les concentrations de CH₄ dans les activités utilisant les solvants visés à l'annexe VI du Protocole de Göteborg sont très faibles. Le CH₄ peut s'évaporer en cas d'utilisation d'un oxydant ou d'un dispositif de séchage. Par exemple, si un DIF est utilisé, on peut obtenir le rapport COVT/VOC, à l'exclusion de la séparation du méthane, au moyen d'un dispositif qui élimine tous les COV sauf le CH₄. Lorsqu'on utilise un filtre catalytique, le CH₄ est plus stable sur le plan thermique.

IV. Plan de gestion des solvants

A. But du plan de gestion des solvants

- 33. Un plan de gestion des solvants (PGS) est un outil adéquat pour déterminer la consommation et les émissions de solvants, notamment les émissions fugaces de COV. Un plan de gestion des solvants est utilisé pour vérifier la conformité d'une installation utilisant des solvants, pour laquelle la valeur limite totale d'émissions de COV est exprimée en pourcentage des solvants utilisés, en pourcentage de produit solide utilisé, en masse totale de COV par unité d'activité ou pour laquelle la valeur limite d'émission des COV est exprimée en pourcentage de solvant utilisé.
- 34. Le PGS est un outil qui sert à estimer les émissions de COV en fonction des solvants utilisés et des produits de l'utilisation de solvants, sur la base du principe suivant : Σ de solvants utilisés = Σ des produits de l'utilisation de solvants (y compris les émissions dans l'atmosphère) :
- a) Afin d'obtenir un bilan équilibré, on doit employer les mêmes unités pour mesurer les solvants utilisés et leurs produits. Le bilan est calculé en masse de solvant ou de COV;
- b) Le bilan peut être établi si la nature chimique des solvants utilisés et des produits des solvants est la même et si ceux-ci peuvent être exprimés dans les mêmes unités (masse de solvant). Les solvants utilisés sont souvent faciles à connaître. En revanche, seuls certains de leurs produits peuvent être estimés facilement;
- c) Le PGS est généralement appliqué sur une base annuelle et calculé chaque année pour suivre les progrès réalisés dans la réduction des émissions de COV.
- 35. La figure suivante présente différentes composantes du PGS tel qu'il est défini dans l'appendice de l'annexe VI du Protocole de Göteborg modifié.

Figure 1 Composantes du plan de gestion des solvants



B. Comment faire une estimation des différentes composantes du bilan

Solvants organiques utilisés

- 36. Dans la figure 1, I1 représente la quantité de solvants organiques purs ou contenus dans les préparations du commerce qui est utilisée pour effectuer une opération au cours de la période prise en considération pour le calcul du bilan massique.
- 37. Il convient de faire un inventaire exhaustif de toutes les préparations contenant des solvants utilisées dans l'installation sur laquelle porte le bilan. Les quantités et concentrations massiques de chaque solvant doivent être déterminées. La teneur en solvant des préparations à fournir en poids/poids est indiquée sur les étiquettes et/ou sur les notices concernant la sécurité des préparations. Les fournisseurs de préparations/produits peuvent aussi être une source d'information. Il faut prêter attention aux unités employées et ne pas mélanger volume et poids (la densité peut servir pour convertir le volume en masse) :

Quantité de solvant utilisé = Quantité achetée - stock de l'année n + stock de l'année n-1

- 38. I2 représente la quantité de solvants organiques purs ou contenus dans les préparations qui est récupérée et réutilisée pour effectuer une opération. (Le solvant recyclé est comptabilisé à chaque utilisation.)
- 39. « Réutilisé » doit être entendu comme signifiant récupéré sur le site après une procédure de régénération interne, par exemple quand des solvants sont réutilisés pour effectuer une opération. Les solvants recyclés dans l'opération doivent être d'une qualité particulière et la quantité de solvant recyclé doit être facile à déterminer. Un système de suivi minutieux doit être mis en place. Les solvants de nettoyage sont souvent des solvants recyclés. La quantité utilisée doit être enregistrée.

Produits de l'utilisation de solvants organiques

- 40. O1 représente les émissions dans les gaz résiduaires.
- 41. Seules les émissions des cheminées doivent être prises en considération dans ce groupe. Le contrôle des concentrations de COV dans les gaz résiduaires est nécessaire à condition qu'il faille démontrer la conformité. Il est recommandé de contrôler les concentrations de COV pendant une période d'activité représentative. Selon les techniques de mesure utilisées, les résultats exprimés en carbone (C) doivent être convertis en COV.
- 42. O5 désigne les solvants organiques et/ou composés organiques libérés lors de réactions chimiques ou physiques (y compris par exemple ceux qui sont détruits, entre autres, par incinération ou par traitement des gaz résiduaires ou des eaux usées, ou captés, notamment par adsorption, dans la mesure où ils ne sont pas comptabilisés sous O6, O7 ou O8).
- 43. Pour déterminer l'efficacité de la destruction, les concentrations en amont et en aval ainsi que les débits doivent être contrôlés. Le contrôle des gaz résiduaires n'est valable que si la longueur du conduit est suffisante par rapport à son diamètre. Les normes ISO 16911-1:2013 et ISO 16911-2:2013 décrivent la mesure du volume de gaz résiduaire dans des conduits et la détermination de la vitesse des gaz résiduaires [5] [6].
- 44. Les COV peuvent être mesurés au moyen de l'une des techniques décrites dans la section III. Dans le cas où l'on utilise une technique au moyen de laquelle la concentration totale de COV est exprimée en équivalent carbone (eq C), les résultats doivent être convertis en masse de COV, ce qui peut être effectué si la composition des gaz résiduaires en COV ainsi que le facteur de réponse du détecteur à ionisation de flamme sont connus. Dans la plupart des cas, on part du principe que cette composition ne diffère pas des flux entrants, comme l'illustre la formule (3) :

$$CONC_{VOC} = \frac{CONC_{contrôlé}}{\sum_{i} \left(P_{i} \cdot FR_{i} \frac{mc_{i}}{M_{i}} \right)}$$

οù

CONC_{contrôlé} : concentration de solvant mesurée (ou COV) en C eq/m³ ;

CONC_{COV} : concentration réelle de solvant dans les gaz résiduaires convertie en masse de COV/m³ ;

i : type de solvant consommé ;

P_i: proportion d'un solvant i dans les gaz résiduaires (en % de la masse);

mc_i: masse de carbone dans le solvant i (12 x nombre de carbones);

FR_i : facteur de réponse pour le solvant i ;

M_i: masse molaire du solvant i.

Dans un souci de précision, les mesures effectuées en amont et en aval pour déterminer la valeur de O5 doivent être menées simultanément.

- 45. O2 désigne des solvants organiques rejetés dans l'eau, compte tenu, le cas échéant, du traitement des eaux usées dans le calcul de O5.
- 46. La détermination de la concentration de COV dans les eaux usées est utile s'il existe un système de réduction des émissions. Le choix de l'instrument de mesure dépend des solvants utilisés et de la probabilité de leur présence dans les eaux usées. (Pour déterminer O₂, il faut connaître la concentration moyenne de COV et le volume des eaux usées.)

- 47. Dans une campagne de surveillance non spécifique, on peut mesurer les hydrocarbures totaux, ou le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX). La demande chimique en oxygène et le carbone organique total sont les paramètres qui définissent l'efficacité des réductions. La fréquence des mesures est fonction de l'importance des émissions et de la variabilité des résultats.
- 48. O3 représente la quantité de solvants organiques subsistant sous forme d'impuretés ou de résidus dans les produits issus de l'opération.
- 49. Il s'agit de produits fugaces et il peut être nécessaire d'effectuer une analyse chimique. Par exemple, O₃ peut désigner les solvants restant sur du papier imprimé si le séchage a été insuffisant.
- 50. O4 représente les émissions non captées de solvants organiques dans l'atmosphère. Cet élément comprend la ventilation générale des locaux qui donne lieu au rejet d'air à l'extérieur par les fenêtres, les portes, les évents et des ouvertures similaires.
- 51. On détermine ces émissions par le bilan des solvants en mesurant la différence entre les quantités connues de solvants utilisés et de produits issus de l'opération. Diverses autres méthodes peuvent également être utilisées [7].
- 52. O6 représente les solvants organiques contenus dans les déchets collectés.
- 53. Les solvants contenus dans les déchets proviennent de mélanges de solvants utilisés, de solvants présents dans les résidus de produits, de résidus de solvants dans les conteneurs, etc. Il est nécessaire de procéder à une gestion spécifique des déchets pour estimer les solvants qui y sont contenus. Les déchets traités par des sociétés externes sont bien connus dans la mesure où ils donnent souvent lieu à des transactions financières. Dans certains cas, une analyse chimique doit être effectuée. Il faudrait stocker les solvants contenus dans les déchets dans des conteneurs fermés pour éviter les émissions fugaces.
- 54. O7 représente les solvants organiques purs ou contenus dans des préparations, qui sont vendus ou destinés à la vente en tant que produits ayant une valeur marchande.
- 55. Lorsque les préparations sont vendues, comme c'est le cas dans la fabrication de peintures, d'encres et de colles, la teneur en solvant des produits est connue dans la mesure où ceux-ci doivent se conformer à des prescriptions spécifiques. Selon les activités, les préparations contenant des solvants sont stockées dans des conteneurs fermés.
- 56. O8 représente les solvants organiques contenus dans des préparations, qui sont récupérés en vue d'une réutilisation mais pas pour effectuer une opération, dans la mesure où ils ne sont pas comptabilisés sous O7.
- 57. Il s'agit de solvants récupérés pour être recyclés après avoir été soumis à un traitement particulier ou sans traitement. Les débits sont connus lorsqu'il y a eu un traitement.
- 58. O9 représente les solvants organiques libérés d'une autre manière.

C. Définition des différentes composantes du plan de gestion des solvants

59. Avec un plan de gestion des solvants, on peut déterminer la consommation de solvants et les émissions de COV au moyen des formules suivantes :

C = I1 - O8;

C : consommation annuelle de solvants. Masse de COV par an ;

I1 et O8 sont définis ci-dessus.

60. Dans l'annexe VI du Protocole de Göteborg modifié, les seuils fixés pour l'application des valeurs limites d'émission sont fondés sur la consommation de solvants. Les émissions totales de COV (E) sont définies comme suit :

$$E = F + O1$$

ou

$$E = I1 - O5 - O6 - O7 - O8$$

E: émissions totales de COV exprimées en masse de COV par an ;

F: émissions fugaces de COV exprimées en masse de COV par an.

- 61. Si O1 a été déterminé par un instrument de mesure indiquant une concentration exprimée en équivalent carbone, cette masse d'équivalent carbone doit être transformée en masse de COV compte tenu de la composition des gaz résiduaires dans les COV et des facteurs de réponse de l'instrument de mesure aux différents COV (voir le chapitre III).
- 62. F est l'émission fugace, définie comme suit :

```
F = I1 - O1 - O5 - O6 - O7 - O8; ou F = O2 + O3 + O4 + O9;
```

F: émissions fugaces de COV exprimées en masse de COV par an.

- 63. Cette quantité peut être déterminée par une mesure directe des différents éléments présentés ci-dessus, ou bien par un calcul équivalent, par exemple à partir du rendement de captage du processus.
- 64. La valeur des émissions fugaces ainsi que les émissions totales sont exprimées par rapport à la quantité de solvant utilisée I, qui peut être calculée au moyen de la formule suivante :

$$I = I1 + I2$$
;

I : solvants utilisés exprimés en masse de COV par an.

- 65. Le PGS peut être établi de façon régulière, par exemple chaque année, en vue de surveiller les progrès réalisés, de prendre les mesures nécessaires si des écarts sont observés et d'être en mesure d'évaluer le respect des valeurs limites d'émission par l'installation.
- 66. On ne peut élaborer un PGS simplifié que lorsque l'ensemble des VLE est appliqué. En revanche, un PGS complet est nécessaire lorsque les VLE pour les gaz résiduaires et pour les émissions fugaces sont appliquées [4]. De manière générale, l'annexe VI donne une certaine souplesse à la plupart des activités utilisant des solvants soumis à une valeur limite. Dans la plupart des cas, il est possible de choisir entre une VLE totale ou la somme d'une VLE pour les gaz résiduaires et d'une autre VLE pour les émissions fugaces.
- 67. Un PGS simplifié requiert le calcul de C, de I et des émissions totales comme suit :

$$C = I1 - O8$$
;
 $I = I1 + I2$;

C : consommation annuelle de solvant. Masse de COV par an ;

I : solvants utilisés exprimés en masse de COV par an.

Si les valeurs limites d'émissions totales sont exprimées en émissions de solvants par unité de produit, la détermination de I2 est superflue :

E = I1 - O5 - O6 - O7 - O8;

E : émissions totales de COV exprimées en masse de COV par an.

68. Un PGS complet requiert le calcul de C, de I ainsi que des émissions fugaces et des émissions des cheminées.

```
C = I1 - O8;
I = I1 + I2;
E = I1 - O5 - O6 - O7 - O8 = F + O1;
```

E: émissions totales de COV exprimées en masse de COV par an ;

F: émissions fugaces de COV en masse de COV par an;

O1 : émissions de COV des cheminées exprimées en masse de COV par an (dans les gaz résiduaires) ;

```
Émissions fugaces F = I1 - O1 - O5 - O6 - O7 - O8 = O2 + O3 + O4 + O9.
```

Si les valeurs limites d'émissions totales sont exprimées en émissions de solvants par unité de produit, la détermination de I2 est superflue.

69. Le PGS complet requiert la mesure des concentrations de COV dans les gaz résiduaires et la mesure des débits (pour O1 et O5). Le contrôle de O2 peut être également nécessaire. Dans le cas d'un plan simplifié, la mesure des COV n'est pas toujours nécessaire à moins qu'un dispositif de réduction tel qu'un oxydateur ne soit utilisé.

V. Contrôle des composés organiques volatils pour certaines activités visées à l'annexe VI

A. Stockage de l'essence dans les terminaux

- 70. Les émissions de COV des réservoirs de stockage comportent deux composantes : pertes au transfert dues aux vapeurs déplacées lors du remplissage et pertes définitives dues à l'incidence des variations de température et de pression sur le volume des vapeurs dans le réservoir. Différents types d'appareils sont utilisés pour limiter les émissions de COV des installations de stockage de l'essence, comme les réservoirs à toit flottant internes ou externes.
- 71. La valeur limite d'émission appliquée est exprimée en termes d'efficacité du dispositif de réduction (réservoir équipé d'un toit flottant interne ou externe) par rapport à un réservoir à toit fixe.
- 72. L'Agence américaine pour la protection de l'environnement (USEPA) a élaboré le logiciel TANK afin d'estimer les émissions de COV provenant des réservoirs de stockage de produits liquides organiques. Ce logiciel contient une description détaillée des différents types de réservoirs : réservoirs horizontaux, verticaux, souterrains à toit fixe et réservoirs à toit flottant interne ou externe.
- 73. Les formules servant à estimer les émissions présentées ici ont été élaborées par l'American Petroleum Institute (API), qui ont un droit de propriété intellectuelle sur ces formules. Les COV sont le polluant le plus préoccupant. Les algorithmes qui ont été élaborés tiennent compte des différents types de stockage et de leurs caractéristiques (résistance des joints des toits flottants, couleur, etc.).

74. Le logiciel de calcul des émissions est fourni par l'USEPA [10]. Un service de l'Organisation européenne des compagnies pétrolières pour la protection de l'environnement et de la santé (CONCAWE) a également élaboré une méthode simple pour estimer les émissions de COV selon différents types de stockage [11].

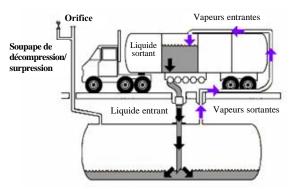
B. Chargement/déchargement de réservoirs mobiles dans les terminaux (à l'exception des opérations de soutage des navires)

- 75. Les émissions dues au chargement et au déchargement de réservoirs mobiles dans les terminaux peuvent être estimées à l'aide des équations mises au point par l'API et adoptées dans plusieurs guides comme ceux de la CONCAWE [11] et de l'USEPA [12].
- 76. La valeur limite d'émission appliquée exige que l'on procède à des mesures dans l'évent de la plateforme de chargement et de déchargement. Si la plateforme est équipée d'un dispositif de récupération, les instruments de mesure doivent être installés dans l'évent de ce dispositif.

C. Stockage d'essence dans les stations-service (phase I)

- 77. Lors du remplissage d'un réservoir d'essence souterrain, les vapeurs de COV logées dans le vide situé au-dessus de l'essence sont déplacées et relâchées dans l'atmosphère par un évent en l'absence de système de récupération des vapeurs. Ce procédé est appelé la phase I. Le système n'est complet que lorsqu'un dispositif de récupération des vapeurs est installé au terminal, afin de récupérer les émissions de COV.
- 78. Pour être conforme aux valeurs limites d'émission prévues à l'annexe VI du Protocole de Göteborg modifié, il n'est pas nécessaire de mesurer les émissions lorsqu'un dispositif de récupération des vapeurs est installé. Les vapeurs de COV quittent le réservoir dans une conduite de retour vers le conteneur mobile.
- 79. La figure 2 suivante représente un système de récupération des vapeurs [13] :

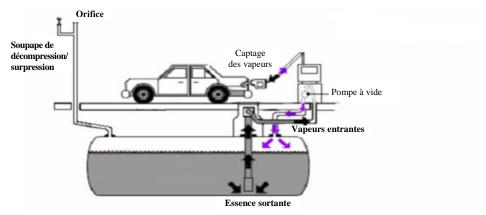
Figure 2 Représentation schématique d'un système d'équilibrage des vapeurs



D. Remplissage du réservoir des véhicules dans les stations-service (phase II)

80. Le système de récupération des vapeurs d'essence de la phase II est un équipement visant à récupérer les vapeurs d'essence provenant du réservoir d'un véhicule automobile lors du remplissage dans une station-service, qui transfère ces vapeurs vers un réservoir de stockage à la station-service ou les renvoie vers le distributeur d'essence pour la revente. La figure suivante illustre l'organisation de ce système [13].

Figure 3
Représentation schématique d'un système de récupération des vapeurs



- 81. L'efficacité du système de captage des vapeurs de phase II doit être égale ou supérieure à 85 % (% en masse) avec un rapport vapeur/essence égal ou supérieur à 0,95 mais inférieur ou égal à 1,05 (volume/volume (v/v)). (L'efficacité du captage doit être certifiée par le fabricant conformément aux normes techniques ou aux procédures d'homologation européennes visées au paragraphe 8 de l'annexe VI ou, en l'absence de norme ou de procédure, à toute norme nationale pertinente.)
- 82. Deux normes du CEN ont été émises pour déterminer l'efficacité de récupération des vapeurs d'essence du nouvel équipement de récupération de phase II et l'efficacité en service de cet équipement une fois installé dans les stations-service (M/456 Mandat confié au CEN) [8] [9]. La première norme précise la mesure et les méthodes d'essai pour l'évaluation de l'efficacité des systèmes de récupération pour les stations-service (phase I). La deuxième décrit les méthodes d'essai pour la vérification des systèmes de récupération des vapeurs dans les stations-service (phase II). Cette dernière ne précise pas les méthodes d'essai pour l'étanchéité à l'air et à la vapeur des systèmes de récupération des vapeurs dans les stations-service.

VI. Récapitulation des méthodes de mesure pour différentes activités visées par l'annexe VI

83. Les méthodes qu'on peut utiliser pour évaluer le respect des valeurs limites d'émission sont énumérées brièvement au tableau ci-après.

Tableau 3 Méthodes permettant d'évaluer le respect des valeurs limites d'émission

Activité	Type de VLE	Système de mesure
Chargement et déchargement de réservoirs mobiles dans les terminaux – tableau 1	VLEc (y compris méthane)	Méthodes de calcul et mesure dans les évents (voir sect. H)
Installations de stockage des terminaux – tableau 1	%	Méthodes de calcul (voir sect. G)
Stockage dans les stations-service – tableau 1	% du débit	Pas de mesure requise si un système de récupération des vapeurs est installé (voir sect. I)
Remplissage du réservoir des véhicules dans les stations-service – tableau 2	%	Méthodes de mesure décrites dans la section J
Industrie de la chaussure – tableau 3	g/paire de chaussures	Plan de gestion des solvants (PGS) avec éventuellement mesure de la concentration dans les cheminées s'il y a un dispositif antiémission. Détermination de l'efficience (voir par. 40 à 42, sect. III et IV)
Autres applications de revêtements adhésifs – tableau 3	Soit kg COV/kg de produit solide Soit VLEc + VLEf	Premier cas : PGS avec éventuellement mesure de la concentration dans les cheminées s'il y a un dispositif antiémissions. Détermination de l'efficience (voir par. 40 à 42)
		Deuxième cas : PGS et mesure de la concentration des émissions dans les cheminées (voir sect. III et IV)
Stratification du bois et des plastiques – tableau 4	g COV/m ² de produit fini	PGS avec éventuellement mesure de la concentration dans les cheminées s'il y a un dispositif antiémissions
Construction d'automobiles – tableau 5	g COV/m ² ou g/carrosserie + gCOV/m ² (zone d'application par électrophorèse)	Détermination de l'efficience (voir par. 40 à 42, sect. III et IV)
Construction de camions, de cabines de camion et d'autocars – tableau 5	g COV/m ² (zone d'application par électrophorèse)	
Revêtement de surfaces en bois – tableau 6	Soit kg COV/kg de produit solide Soit VLEc + VLEf	Premier cas: PGS avec éventuellement mesures de concentration dans la cheminée s'il y a un dispositif antiémissions. Détermination de
Revêtement de surfaces en métal et plastique – tableau 6	Soit kg COV/kg de produit solide Soit VLEc + VLEf	l'efficience (voir par. 40 à 42) Deuxième cas : PGS et mesure de la concentration des émissions dans la cheminée
		Sect. III et IV

Activité	Type de VLE	Système de mesure
Revêtement de surfaces en textile, tissu, film et papier – tableau 6	Soit kg COV/kg de produit solide Soit VLEc + VLEf	
Revêtement de pièces usinées en plastique – tableau 6	Soit kg COV/kg de produit solide Soit VLEc + VLEf	
Revêtement de surfaces en métal – tableau 6	Soit kg COV/kg de produit solide Soit VLEc + VLEf	
Revêtement du cuir – tableau 7	g COV/m ²	PGS avec éventuellement mesure de la concentration dans la cheminée s'il y a un dispositif antiémissions
Revêtements du film de bobinage – tableau 7	g COV/kg de fil	Détermination de l'efficience (voir par. 40 à 42, sect. III et IV)
Enduction de bandes en continu – tableau 8	kg COV/kg de produit solide Ou VLEc + VLEf	Premier cas : PGS avec éventuellement mesure de la concentration dans la cheminée s'il y a un dispositif antiémissions. Détermination de l'efficience (voir par. 40 à 42)
		Deuxième cas : PGS et mesure de la concentration des émissions dans la cheminée
		(voir sect. III et IV)
Nettoyage à sec – tableau 9	g COV/kg de produit nettoyé et séché	PGS avec éventuellement mesure de la concentration dans la cheminée s'il y a un dispositif antiémissions. Détermination de l'efficience (voir par. 40 à 42)
		(voir sect. III et IV)
Fabrication de peintures, vernis, encres et adhésifs – tableau 10	% de solvant utilisé ou VLEc + VLEf	Premier cas: PGS avec éventuellement mesure de la concentration dans la cheminée s'il y a un
Rotative offset – tableau 11	% de solvant utilisé ou % de la consommation	dispositif antiémissions. Détermination de l'efficience (voir par. 40 à 42)
	d'encre Soit VLEc + VLEf	Deuxième cas : PGS et mesure de la concentration des émissions dans la cheminée
Gravure d'édition – tableau 11	Soit % de produit solide Soit VLEc + VLEf	(voir sect. III et IV)
Rotogravure et flexographie pour emballages – tableau 11	Soit % de produit solide Soit VLEc + VLEf	
Fabrication de produits pharmaceutiques – tableau 12	Soit % de solvant utilisé Soit VLEc + VLEf	
Mise en œuvre du caoutchouc – tableau 13	Soit % de solvant utilisé Soit VLEc + VLEf	

Activité	Type de VLE	Système de mesure
Nettoyage de surfaces au moyen de solvants non chlorés – tableau 14	VLEc + VLEf	PGS et mesure de la concentration des émissions dans la cheminée ¹¹
		(voir sect. III et IV)
Nettoyage de surfaces au moyen de solvants chlorés – tableau 14	VLEc en tant que masse de la somme des divers	PGS et mesure de la concentration des émissions dans la cheminée
	composés + VLEf	(voir sect. III et IV)
Extraction d'huiles – tableau 15	kg COV/t de produit	PGS avec éventuellement mesure de la concentration dans la cheminée s'il y a un dispositif antiémissions. Détermination de l'efficience (voir par. 40 à 42)
		(voir sect. III et IV)
Imprégnation du bois – tableau 16	Soit kg COV/m ³ de bois Soit VLEc + VLEf	Premier cas: PGS avec éventuellement mesure de la concentration dans la cheminée s'il y a un dispositif antiémissions. Détermination de l'efficience (voir par. 40 à 42)
		Deuxième cas : PGS et mesure de la concentration des émissions dans la cheminée 12
		(voir sect. III et IV)

- 84. L'annexe VI du Protocole de Göteborg modifié donne une certaine souplesse grâce aux types de valeur limite d'émission appliqués pour certaines activités utilisant des solvants : soit « VLE totale », soit « VLEc + VLEf ». Pour une activité donnée, il convient de noter que ces deux types de VLE sont équivalents quant aux résultats de réduction exigés. Pour l'exploitant d'une usine, cela permet d'optimaliser le choix des programmes de réduction des émissions à mettre en œuvre pour respecter les VLE.
- 85. Pour les utilisations de solvants visés par l'annexe VI, il est nécessaire de réguler les émissions fugaces. Dans certaines usines, 100 % des émissions de COV peuvent être fugaces. Le PGS est alors le meilleur outil pour estimer les émissions de ces usines. Toutefois, dans la plupart des usines, les émissions sont captées et la proportion d'émissions fugaces peut aller de 0 % à 100 % des solvants utilisés.
- 86. L'exemple ci-après illustre la souplesse donnée par la présence de deux types de VLE : soit « VLE totale », soit « VLEc + VLEf ».

Encadré 1

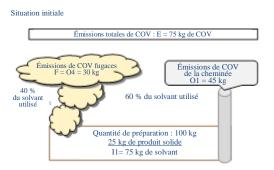
Exemple d'application de différentes définitions de VLE

L'exemple ci-après concerne une installation qui emploie un solvant contenu dans une préparation. L'opération nécessite 25 kg de produit solide, qui est utilisé avec le solvant. Dans les trois cas illustrés, cette quantité de produit solide n'est pas modifiée et elle est toujours disponible pour l'opération à effectuer, mais les émissions de COV changent.

¹¹ Il existe cependant des exceptions (voir le tableau 14 de l'annexe VI du Protocole de Göteborg modifié).

¹² Il existe cependant des exceptions (voir le tableau 16 de l'annexe VI du Protocole de Göteborg modifié).

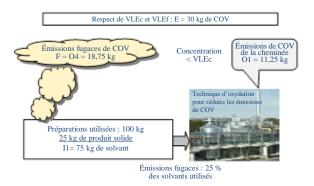
<u>Situation initiale</u>: dans la situation initiale présentée dans la figure ci-après, on utilise 25 kg de produit solide avec 75 kg de solvant (I1 = 75 kg COV). Cette quantité de solvant émet 75 kg de COV (émissions totales de COV = E) car aucun plan de réduction des émissions n'est appliqué. Les émissions fugaces sont de 30 kg (F ou O4) et les émissions de gaz résiduaires sont de 45 kg (O1). Les émissions totales de COV sont de 3 kg COV/kg de produit solide.



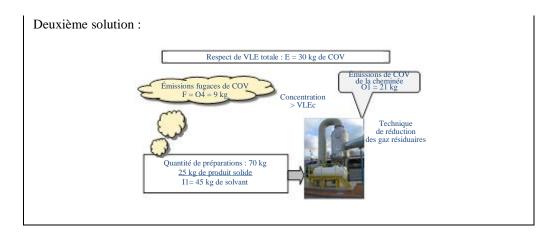
Première solution pour réduire les émissions de COV: la première solution vise à respecter VLEc et VLEf. Elle consiste à réduire les émissions fugaces par un système de captage amélioré et un système d'oxydation thermique visant à abaisser les concentrations de COV des gaz résiduaires à un niveau inférieur à VLEc. Les émissions fugaces sont maintenues à 25 % du solvant utilisé (75 kg) et la concentration des gaz résiduaires est inférieure à VLEc. Il ne change pas et le produit solide utilisé est le même que dans la situation initiale. Les émissions totales de COV sont limitées à 30 kg. Les émissions fugaces sont de 18,75 kg et les émissions des gaz résiduaires de 11,25 kg.

Les émissions totales de COV sont de 1,2 kg COV/kg de produit solide.

Première solution:



<u>Deuxième solution pour réduire les émissions de COV</u>: la deuxième solution vise à respecter la VLE totale. Elle consiste à réduire la quantité de solvant en employant des préparations contenant davantage d'extraits secs (concentration inférieure en COV) et en traitant les gaz résiduaires par une technique analogue à celle d'un épurateur. Les émissions totales de COV sont de 30 kg. Les émissions fugaces sont de 9 kg et les émissions de gaz résiduaires de 21 kg. I1 a été réduit mais la quantité de produit solide est la même que dans la situation initiale. Les émissions totales de COV sont de 1,2 kg de produit solide.



- 87. Les solutions de réduction de l'utilisation de solvants envisagée à l'annexe VI diffèrent d'un secteur à l'autre mais elles peuvent être réparties en mesures primaires et mesures secondaires. Les mesures primaires sont par exemple les préparations ayant une teneur élevée en produit solide (concentration inférieure en solvant), les préparations aqueuses (l'eau remplace les solvants), les préparations en poudre (pas de solvant), les techniques d'application très performantes, etc. Les mesures secondaires sont les systèmes de traitement des gaz résiduaires (oxydation thermique, adsorption sur carbone activé, épuration, etc.). L'objectif de la VLE totale n'est pas de limiter le choix des solutions de réduction, contrairement à l'application rigoureuse de VLEc et de VLEf. En effet, les solutions peuvent être tout aussi efficaces, voire plus efficaces, lorsqu'on utilise les VLE totales. Le document d'orientation relatif au Protocole de Göteborg donne des renseignements sur ces mesures primaires et secondaires pour chaque activité [14]. Le plan de gestion des solvants, associé ou non à des mesures des émissions des cheminées, est la meilleure solution pour contrôler le respect des limites par les installations.
- 88. Les principes du PGS sont applicables à tous les types d'activité qui utilisent des solvants. La mesure des COV totaux par une méthode relativement « simplifiée » telle que le DIF, est adaptée à la plupart des cas et permet de faire des mesures à un coût raisonnable par rapport à des méthodes plus spécialisées. Sauf pour les substances reconnues pour leurs effets dangereux pour la santé, la méthode est adaptée au contrôle des émissions de COV dans les cheminées.

VII. Exemple d'élaboration d'un plan de gestion des solvants

89. On trouvera ci-après un exemple de PGS conçu pour une installation d'impression (voir l'encadré 2).

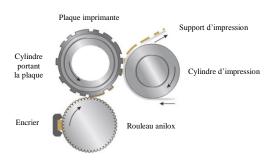
Encadré 2

Exemple d'élaboration d'un PGS pour une activité d'impression

Informations et données sur l'usine :

Une installation appelée « SPRINT » possède une chaîne d'impression appelée « CASSIOPEE », dont la technique d'impression est la flexographie.

Elle imprime des surfaces plastiques. La flexographie est un procédé qui fait intervenir une forme imprimante dont les encres sont situées au-dessus des éléments non imprimants, l'encre employée étant liquide et séchant par évaporation.



Les quantités annuelles de produit acheté sont les suivantes :

Chaîne d'impression	Produit	Quantité de produit acheté (kg/an)
	Encre	9 850
	Flexo APF rouge	9 830
CASSIOPEE	Solvant de dilution et de nettoyage	
	Étoxypropanol (CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₃)	19 540

On dispose de l'information suivante :

- Aucune variation des stocks n'a été observée pour les encres. Pour l'éthoxypropanol, on envisage un déstockage de 500 kg/an;
- 493 kg/an d'encre achetée sont rejetés sous forme de déchets, d'après les enregistrements d'évacuation des effluents;
- 4 000 kg/an d'éthoxypropanol sont régénérés à l'extérieur ;
- La proportion de matière solide dans l'encre est de 31 %;
- La teneur des encres en COV est indiquée par le fabricant :

Encre	Teneur en COV (% en masse)		
Eleve ADE seuce	45 %	Éthanol	
Flexo APF rouge	24 %	Acétate d'éthyle	

La chaîne d'impression CASSIOPEE est équipée d'une cheminée pour capter les gaz résiduaires et les relâcher dans l'atmosphère. On mesure une fois par an les concentrations de COV dans la cheminée. Les résultats sont les suivants :

Chaîne d'impression	Concentration de COV mg C/Nm³	Débit Nm³/h
CASSIOPEE	74	5 000

Pendant l'exercice de surveillance, on a enregistré les quantités de produit utilisées afin de pouvoir se servir des résultats dans le PGS. La campagne de surveillance a été organisée en conséquence. Il est absolument indispensable de pouvoir rapporter la concentration et le débit masse des COV à un niveau d'activité qui est, en général, variable. Le niveau d'activité pendant la campagne doit être aussi représentatif que possible. Les produits consommés sont les suivants :

Produit	Quantité de produit utilisée pendant l'exercice de surveillance en kg/h
Flexo APF rouge	1,9
Éthoxypropanol (dilution)	1,2

On a utilisé un DIF pour la mesure des COV. Les facteurs de réponse du DIF, fournis par le fabricant, sont les suivants :

- a) 0,82 pour l'éthanol;
- b) 0,70 pour l'acétate d'éthyle;
- c) 0,76 pour l'étoxypropanol.

Élaboration du plan de gestion des solvants :

Le PGS peut être élaboré ainsi qu'il est expliqué ci-après. Il permet de vérifier le respect par l'installation des VLE prévues à l'annexe VI du Protocole de Göteborg modifié. Dans un premier temps, on définit les VLE appliquées pour l'usine.

Pour l'impression par flexographie, les VLE prévues à l'annexe VI sont les suivantes :

VLE pour les COV (journalières pour VLEc				
Seuil	et annuelles pour les VLEf et les VLE totales)			
Rotogravure et flexographie pour emballages (consommation de solvant 15 à 25 mg/an)	VLEc = 100 mg C/m³ VLEf = 25 % ou moins en masse de solvant utilisé ou VLE totales = 1,2 kg ou moins de COV/kg de produit utilisé			
Rotogravure et flexographie pour emballages (consommation de solvant 25 à 200 mg/an) et impression sérigraphique sur rotative (consommation de solvant >30 mg/an)	VLEc = 100 mg C/m³ VLEf = 20 % ou moins en masse de solvant utilisé ou VLE totales = 1 kg ou moins de COV/kg de produit solide utilisé			
	Pour les usines dont toutes les machines sont reliées à un système d'oxydation : VLE totale = 0,5 kg COV/kg de produit solide utilisé Pour les usines dont toutes les machines sont reliées à			
	un système d'adsorption sur charbon actif : VLE totale = 0,6 kg/COV/kg de produit solide utilisé			
Rotogravure et flexographie pour emballage (consommation de solvant >200 mg/an)	Pour les usines mixtes dont certaines machines ne sont peut-être pas reliées à un incinérateur ou à un système de récupération des solvants :			
	Les émissions des machines reliées à un système d'oxydation ou d'adsorption sur charbon actif sont inférieures aux limites d'émission de 0,5 ou 0,6 kg COV/kg de produit solide utilisé respectivement :			
	Pour les machines non reliées à un système de traitement des gaz : utiliser des produits à faible teneur en solvant ou exempts de solvant, relier les machines à un système de traitement des gaz résiduaires.			
	Il existe une capacité disponible et il faut de préférence réserver les produits à forte teneur en solvant aux machines reliées à un tel système.			
	Émissions totales inférieures à 1 kg de COV/kg de produit solide utilisé			

Pour déterminer les VLE applicables à l'usine, on estime la consommation de solvant et on la compare au seuil prévu à l'annexe VI.

Calcul de la consommation de solvant (C)

On calcule la consommation de solvant (C) selon l'équation : C = I1 - O8.

I1 est calculé de la façon suivante :

Chaîne d'impression	Produit	Quantité de produit acheté kg/an	Modification des stocks (stock de l'année n-1 – stock de l'année n) kg/an	Teneur en COV (% w/w)	I1 kg/an	Produit solide kg/an	
	Encre						
	Flexo APF	9 850	0	69 %	6 797	3 054	
CAGGIODEE	rouge			(45 % + 24 %)			
CASSIOPEE	Solvant de dilution et de nettoyage						
	Éthoxypropanol	19 540	500	100 %	20 040	-	
	Total				26 837	3 054	

O8 (solvants organiques contenus dans les préparations récupérées pour réutilisation mais non comme produit utilisé dans l'opération, dès lors qu'ils ne sont pas comptés sous O7) :

Cette production de solvants organiques correspond à la quantité d'éthoxypropanol régénérée à l'extérieur, soit **4 000 kg/an**.

La consommation annuelle de solvant (C = I1 - O8) est égale à 26 837 - 4 000 = **22 837 kg/an**.

VLE appliqué pour une installation SPRINT

D'après sa consommation de solvant, SPRINT est concerné par le premier cas montré dans le tableau ci-dessus (consommation de solvant de 15 à 25 Mg/an) pour les VLE ci-après :

 $VLEc = 100 \text{ mg C/m}^3$

VLEf = 25 % ou moins en masse de solvant utilisé

Ou VLE totale de 1,2 kg ou moins de COV/kg de produit solide

Les VLEc (émissions des cheminées) ne peuvent être vérifiées qu'à l'aide d'un appareil de mesure. SPRINT a effectué des mesures dans la cheminée. Les VLEf (émissions fugaces) peuvent être vérifiées par un PGS complet. Les VLE totales peuvent être vérifiées par un PGS. Étant donné qu'aucun dispositif de réduction des antiémissions n'est en place dans SPRINT, une campagne de surveillance ne serait pas nécessaire pour estimer les émissions totales de COV.

Pour vérifier si SPRINT respecte les VLEc et VLEf, il faut disposer d'un PGS complet et procéder à un contrôle.

Pour vérifier le respect des VLE totales, on pourrait construire un PGS simplifié.

Élaboration d'un plan simplifié de gestion des solvants :

Le PGS simplifié consiste à estimer les différents termes de la formule ci-après :

Émissions totales E = I1 - O5 - O6 - O7 - O8

Solvants organiques utilisés

Il a été calculé précédemment :

26 837 kg/an

SPRINT n'est pas concerné par I2. Il n'y a pas de récupération et de réutilisation internes de solvant.

Production de solvants organiques

SPRINT n'est pas concernée par les productions suivantes de solvants organiques :

- O2 (pas de solvant organique rejeté dans l'eau) ;
- O3 (aucun solvant organique ne demeure sous forme d'impureté ou de résidu dans les produits résultant de l'opération) ;
- O5 (pas de solvant organique rejeté par suite de réactions chimiques ou physiques dues spécialement à la présence d'un système d'oxydation);
- O7 (pas de solvant organique dans les préparations vendues) ;
- O9 (pas de solvant organique rejeté sous une autre forme).

O8 (solvants organiques contenus dans des préparations récupérées pour réutilisation, mais non comme produit utilisé dans l'opération, dès lors qu'ils ne sont pas comptés sous O7) a été calculé précédemment :

4 000 kg/an

O6 (solvants organiques contenus dans les déchets recueillis) : 493 kg d'encre achetée sont rejetés sous forme de déchets.

Encre	Quantité d'encre rejetée sous forme de déchets, kg/an	Teneur en COV	O6 kg/an
Flexo APF rouge	493	69 % (45 % + 24 %)	340

Émissions totales E = I1 - O5 - O6 - O7 - O8 = 26 837 - 0 - 340 - 0 - 4 000 = 22 497 kg COV/an

Les émissions totales E sont estimées à 22 497 kg COV/an.

Cela équivaut à 7,4 kg de COV/kg de produit solide (22 497/3 054). Les émissions de SPRINT étant plus élevées que la VLE totale (1,2 kg ou moins de COV/kg de produit solide), l'installation ne respecterait pas la VLE totale.

Élaboration d'un PGS complet

Le PGS complet consiste à estimer les différents termes des formules suivantes :

$$I = I1 + I2$$

Émissions totales E = I1 - O5 - O6 - O7 - O8 = F + O1

Émissions fugaces F = I1 - O1 - O5 - O6 - O7 - O8 = O2 + O3 + O4 + O9

Tous les termes, sauf O1 et O4, ont été estimés dans les paragraphes qui précèdent.

Production de solvant O1 (émissions de COV des cheminées) et émissions fugaces

La détermination des émissions des cheminées est fondée sur les mesures annuelles effectuées sur la chaîne d'impression CASSIOPEE.

Les résultats sont exploités de la façon suivante :

• Caractérisation de la masse de solvants utilisés dans la chaîne d'impression pendant la campagne de surveillance.

Produits utilisés	Quantité de produits utilisés pendant les mesures kg/h	Teneur en COV (%)		Quantité de COV kg/h
Flexo APF rouge	1,9	45	Éthanol	0,86
		24	Acétate d'éthyle	0,46
Éthoxypropanol	1,2	100	Éthoxypropanol	1,20
Total				2,51

• Détermination des paramètres nécessaires à la conversion de l'équivalent C (C eq) en équivalent COV (COV eq) (masse molaire, formule chimique, masse de carbone, facteurs de réponse du DIF).

cov	Proportion de COV dans le mélange (Pi)	Formule chimique	Masse molaire (Mi) g/mol	Masse de carbone (mci) g/mol	Facteur de réponse DIF	Facteur de correction (conversion de C eq en COV eq)
Éthanol	34,1 % (0,86/2,51)	C ₂ H ₆ O	46 (2x12+6x1+16)	24 (2x12)	0,82	
Acétate d'éthyle	18,2 % (0,46/2,51)	C ₄ H ₈ O ₂	88 (4x12+8x1+2x16)	48 (4x12)	0,70	0,42
Éthoxy- propanol	47,8 % (1,20/2,51)	C ₅ H ₁₂ O ₂	104 (5x12+12x1+2x16)	60 (5x12)	0,76	

• Détermination du débit horaire de solvant émis par la cheminée.

Concentration de COV mg C eq/Nm ³	Facteur de correction conversion C eq en COV eq)	Concentration de COV mg COV eq /Nm³	Débit Nm³/h	Débit horaire de solvant kg solvant/h
74	0,42	174,3	5 000	0,87 174,3/1 000 000x5 000

- Détermination des proportions d'émissions fugaces et d'émissions de la cheminée comparées à la quantité de solvant utilisé sur la chaîne pendant la mesure.
- Pendant la période de mesure, la quantité de solvants organiques utilisés sur la chaîne CASSIOPEE est de 2,51 kg/h. La proportion des émissions par la cheminée représente 0,87/2,51 ou 34,7 % des émissions totales ; par conséquent, la proportion des émissions fugaces représente 65,3 % des émissions totales.
- Détermination des émissions annuelles de la cheminée et des émissions fugaces en appliquant la proportion des émissions à la consommation annuelle de la chaîne d'impression.

CASSIOPEE	I1 kg COV/an	O6 et O8 kg COV/an	Émissions totales kg COV/an	Émissions de la cheminée O1 kg COV/an	Émissions fugaces O4 kg COV/an
Flexo APF rouge	6 797	340	6 457	7 808	14 689
Éthoxypropanol	20 040	4 000	16 040	(34,7 %x22 947)	(65,3 %x22 947)
Total	26 837	4 340	22 497		

O4 (Émissions non captées de solvants organiques dans l'atmosphère. Elles concernent la ventilation générale des pièces, où l'air est rejeté à l'extérieur par les fenêtres, les portes, les évents et autres ouvertures).

O4 est, selon les calculs, estimé à 14 689 kg/an.

Tableau schématique du PGS:

Entrées et sorties du PGS (kg)	Entrées et sorties du PGS (kg)			
I1	26 837			
I2	Non concerné			
01	7 808			
O2	Non concerné			
O3	Non concerné			
O4	14 689			
O5	Non concerné			
O6	340			
07	Non concerné			
O8	4 000			
09	Non concerné			
Consommation de solvants (C)	22 837			
Produits solides utilisés	3 054			
Émissions totales E	22 497			
Émissions fugaces F	14 689			

Respect des VLE:

VLEc ne peut être vérifiée qu'à l'aide d'un appareil de mesure. SPRINT a effectué des mesures dans la cheminée. La concentration des COV (74 mg C/Nm^3) est inférieure à la VLEc de 100 mg C/Nm^3 . L'installation est conforme à la VLEc requise.

Les émissions fugaces sont estimées à **14 689 kg/an**, ce qui représente **54,7 % des solvants utilisés** (14 689 kg/26 897 kg). Les émissions fugaces de SPRINT sont supérieures à la VLEf (25 % des solvants utilisés) ; l'installation n'est donc pas conforme à la VLEf requise.

L'installation n'est pas conforme aux VLE de l'annexe VI pour la flexographie (les valeurs VLEc et VLEf doivent être atteintes).

<u>Remarque</u>: Pour estimer les émissions de la cheminée, la méthode adéquate à appliquer dépend des particularités de l'installation ou de l'activité. Il est recommandé d'organiser et de programmer la campagne de mesure pendant une période de production représentative. Lors des mesures, il convient de connaître et d'enregistrer les paramètres d'opération tels que la consommation de peinture pendant la période de mesure, les types de peinture utilisés et la composition chimique des solvants utilisés (définition de ces derniers).

L'exemple présente une situation idéale. Dans certains cas, la méthode appliquée peut aboutir à des données d'émission peu fiables, en particulier parce qu'il est difficile de quantifier les émissions captées (multiplication des débits d'air et des concentrations de solvants, et facteur temps). Le débit et la concentration varient dans le temps, aucun de ces éléments ne pouvant être mesuré avec exactitude. L'erreur en résultant peut être supérieure à 20 % [15].

Annexe I

Teneur en carbone des solvants fréquemment utilisés

Catégorie	Solvant	N° CAS	Teneur en carbone (% p/p)
Alcools	Méthanol	67-56-1	37,5
	Éthanol/alcool méthylé industriel/éthanol dénaturé	64-17-5	52,1
	n-propanol	71-23-8	60,0
	Isopropanol	67-63-0	60,0
	n-butanol	71-36-3	64,8
	Sec-butanol	78-92-2	64,8
	Isobutanol	78-83-1	64,8
	Tert-butanol	75-65-0	64,8
	Alcool amylique	71-41-0	68,1
	Alcool isoamylique	123-51-3	68,1
	Méthyl isobutyl carbinol	108-11-2	70,5
	Diacétone alcool	123-42-2	62,0
	Hexylèneglycol	107-41-5	61,0
Esters	Acétate de méthyle	79-20-9	48,6
	Acétate d'éthyle	141-78-6	54,5
	Acétate de n-propyle	109-60-4	58,8
	Acétate d'isopropyle	108-21-4	58,8
	Acétate de n-butyle	123-86-4	62,0
	Acétate d'isobutyle	110-19-0	62,0
	Acétate d'amyle	628-63-7	64,6
	Propionate de n-butyle	590-01-2	64,6
	Diacétate de l'éthylèneglycol	111-55-7	49,3
	Éthoxy-3 propionate d'éthyle	763-69-9	57,5
	Isobutyrate de triméthyl-2,2,4 pentanediol-1,3	25265-77-4	66,6
Éthers	Tétrahydrofuranne	109-99-9	66,6
	Éther diéthylique	60-29-7	64,8
	Éther diisopropylique	108-20-3	70,5
Éthers glycoliques	Monoisopropyléther de l'éthylèneglycol	109-59-1	57,7
	Éther monobutylique de l'éthylèneglycol	111-76-2	61,0

ECE/EB.AIR/WG.5/2016/4

Catégorie	Solvant	N° CAS	Teneur en carbone (% p/p)
	Éther monoéthylique du diéthylèneglycol	111-90-0	53,7
	Éther monobutylique du diéthylèneglycol	112-34-5	59,2
	Éther monométhylique du propylène glycol	107-98-2	53,3
	Éther monoéthylique de propylène glycol	1569-02-4	57,7
	Propylène glycol mono n-propyle éther	30136-13-1	61,0
	Éther monobutylique du propylèneglycol	29387-86-8	63,6
	Éther de dipropylène glycol monométhylique	34590-94-8	56,7
	Éther monoéthylique du dipropylène glycol	30025-38-8	59,2
	Éther monobutylique du dipropylène glycol	29911-28-2	63,1
	Acétate de l'éther monométhylique du propylène glycol	108-65-6	54,5
Esters d'éther glycolique	Acétate de l'éther monométhylique du propylène glycol	54839-24-6	57,5
	Acétate de l'éther monobutylique d'éthylène glycol	112-07-2	60,0
	Acétate de l'éther monoéthylique du diéthylène glycol	112-15-2	54,5
	Acétate de l'éther monobutylique du diéthylène glycol	124-17-4	58,8
Cétones	Acétone	67-64-1	62,0
	Méthyl éthyl cétone	78-93-3	66,6
	Méthyl propyl cétone	107-87-9	69,7
	Méthyl isobutyl cétone	108-10-1	72,0
	Méthyl amyl cétone	110-43-0	73,6
	Méthyl isoamyl cétone	110-12-3	73,6
	Diéthyl cétone	96-22-0	69,7
	Diisobutyl cétone	108-83-8	76,0
	Cyclohexanone	108-94-1	73,4
	Butyrolactone (gamma-)	96-48-0	55,8
	Acétoacétone	123-54-6	60,0
	Isophorone	78-59-1	78,2
Cycloparaffines	Cyclopentane	287-92-3	85,6
	Cyclohexane	110-82-7	85,6
	Méthylcyclohexane	108-87-2	85,6
Aliphatiques	Mélanges de pentanes (mélanges de n-pentane et d'isopentane)	109-66-0 / 78-78-4	83,3

Catégorie	Solvant	N° CAS	Teneur en carbone (% p/p)
	Hexane (qualité technique)		84
	Isohexane (qualité technique)		84
	Heptane (qualité technique, désaromatisé)		84
	Aliphatique de solvant désaromatisé 40/65		84
	Aliphatique de solvant désaromatisé 60/95		84
	Aliphatique de solvant désaromatisé 80/95		85
	Aliphatique de solvant désaromatisé 80/110		85
	Aliphatique de solvant désaromatisé 100/140		85
	Aliphatique de solvant désaromatisé 135/165		85
	Essence minérale désaromatisée 150/200		85
	Essence minérale désaromatisée 175/220		85
	Essence minérale désaromatisée 200/250		85
	Essence minérale désaromatisée 220/280		85
	Essence minérale désaromatisée 240/320		86
Essences minérales	White-Spirit 150/200 (essence minérale)		86
	White-Spirit 175/220 (essence minérale)		86
	Essence minérale lourde 200/250		86
	Essence minérale lourde 240/320		86
Aromatiques	Toluène	108-88-3	91,3
	Xylène (mélange d'isomères)	1330-20-7	90,5
	Solvant aromatique 160/185		89
	Solvant aromatique 180/215		89
	Solvant aromatique 230/290		88
Isoparaffines	Solvant isoparaffinique 100/150		85
	Solvant isoparaffinique 150/190		85
	Solvant isoparaffinique 180/220		85
	Solvant isoparaffinique 200/300		85

Source: European Solvent Industry Group (www.esig.org).

Annexe II

Mesure des composés organiques volatils dans les pays d'Europe orientale, du Caucase et d'Asie centrale, et nouveaux progrès jugés nécessaires

I. Exemple du Bélarus

- 1. Plusieurs méthodes d'analyse sont approuvées au Bélarus [16] :
- a) STB EN 12619-2007. Émissions de sources fixes Détermination de la concentration massique en carbone organique total à de faibles concentrations dans les effluents gazeux Méthode du détecteur à ionisation de flamme en continu ;
- b) Méthode de détermination (MVI) du benzène, du m-xylène, de l'o-xylène, du p-xylène, du styrène, du toluène, de l'éthylbenzène et des hydrocarbures saturés (en totalité), non saturés (en totalité) et aromatiques (en totalité) par chromatographie en phase gazeuse (Collection of Methods, 2011). Détermination des hydrocarbures fondée sur la séparation chromatographique des composantes et de leur enregistrement par détecteur à ionisation de plasma;
- c) MN 2804-2007. Méthode de détermination de la concentration en solvants organiques des émissions gazeuses des installations industrielles (*Collectioin of Methods*, 2011). La méthode est fondée sur la détermination quantitative des composés par chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de plasma et préconcentration de l'échantillon par extraction en phase solide. La méthode permet de mesurer 35 COV;
- d) MVI de concentration d'acétate d'amyle, d'acétate de butyle, d'acétate de vinyle, d'acétate de propyle, d'acétate d'éthyle (Méthodes n° 1.4.7; 1.4.24.2; 1.4.27; 1.4.86; 1.3.134.3), de butadiène (méthode 1.4.35), de styrène (méthode 1.4.96.3) par photométrie (*Collection of Methods ... 2011*), etc.
- 2. Au Bélarus, le contrôle des émissions de COV se fait dans le cadre de la surveillance locale des émissions de polluants [16] :
- a) Les personnes morales qui pratiquent des activités économiques ou autres ayant un effet nuisible à l'environnement sont tenues de pratiquer un contrôle local conformément au Règlement sur la procédure de surveillance locale de l'environnement (2004). Les utilisateurs de ressources naturelles doivent pratiquer la surveillance environnementale locale d'après l'Instruction sur la surveillance locale (2007);
- b) Le contrôle local des émissions dans l'atmosphère est obligatoire pour les exploitants de sources fixes d'émissions produites par les processus technologiques et les installations visés à l'annexe 9 du Règlement susmentionné. Il s'applique aux ateliers de peinture au pistolet, aux lignes d'enduction d'une capacité de 15 t/an ou davantage, aux fours des usines chimiques ou pétrochimiques et autres sources majeures d'émissions de COV. Un contrôle est pratiqué aussi à d'autres sources fixes définies par les autorités territoriales du Ministère des ressources naturelles et de la protection de l'environnement. La liste des paramètres et la fréquence des mesures sont fixées par les organes territoriaux du Ministère, en fonction de la capacité d'émission d'une source fixe et du degré de son impact nuisible à l'atmosphère, mais au moins une fois par mois. Parmi les COV, les émissions de

xylène, benzène, toluène, styrène, formaldéhyde, acétone, caprolactame, diméthyle et d'autres types de COV doivent être contrôlés à l'aide de méthodes d'analyses agréées ;

- c) Dans les quinze jours civils qui suivent les observations, les exploitants communiquent à l'autorité territoriale du Ministère les résultats du contrôle sur le formulaire 5 des Instructions (2007). Les résultats sont présentés pour chacun des composés mesurés, en mg/m³, en g/seconde et par rapport aux émissions maximum autorisées (EMA) (g/s);
- d) Le contrôle local des émissions dans l'atmosphère a été effectué dans 155 entreprises du Bélarus en 2012-2013. En 2012, dans ces entreprises, 21 000 mesures ont été faites sur 976 sources fixes. La part des émissions de polluants provenant de sources comprises dans le système de surveillance locale représente 42 % des émissions totales de sources fixes (système national, 2013, 2014);
- e) Le contrôle périodique des émissions de polluants (y compris de COV) de différentes sources relève aussi de l'autorité ministérielle chargée de vérifier le respect des limites d'émissions.

II. Lacunes décelées par le secrétariat technique de l'Équipe spéciale des questions technico-économiques dans le respect des prescriptions de l'annexe VI

- 3. Les lacunes suivantes ont été décelées par le secrétariat de l'Équipe spéciale, le but étant d'aider les experts du Bélarus à respecter les obligations découlant du Protocole de Göteborg :
- a) D'après l'information reçue du Bélarus, les méthodes d'analyse utilisées paraissent adaptées au respect des prescriptions de l'annexe VI concernant la mesure des COV. L'article 4 a) du Protocole donne suffisamment de latitude pour adapter, s'il y a lieu, les pratiques actuelles ;
- b) Les activités visées par le règlement du Bélarus sont parfois différentes des activités visées à l'annexe VI, de même que la taille des installations. Il faudra peut-être adapter le règlement du Bélarus pour tenir compte des prescriptions de l'annexe VI (activités visées et ampleur de ces activités ainsi que valeurs limites d'émission de COV);
- c) Les émissions de COV provoquées par l'utilisation de solvants sont des émissions fugaces et des cheminées. Le contrôle des émissions de cheminées seul n'est pas suffisant pour réduire les émissions de COV; l'annexe VI exige aussi le contrôle des émissions fugaces. Le plan de gestion des solvants (PGS) est un outil de calcul qui convient à cette opération. Pour l'exploitant, le PGS permet de définir les émissions de référence et d'appliquer un plan correcteur destiné à réduire les émissions de COV. Pour les autorités locales, le plan peut être utilisé pour contrôler le respect des VLE par une installation, aussi bien pour les émissions fugaces que pour les émissions totales. Dans certains cas, il faut associer à la mesure dans les cheminées une méthode de calcul simple (le PGS décrit ci-dessus). D'après les informations reçues, il n'y a pas encore de PGS au Bélarus. Des plans de ce genre devraient être élaborés car ce sont des méthodes assez simples permettant d'estimer les émissions totales et les émissions fugaces pour les activités utilisant des solvants visées à l'annexe VI.

Annexe III

Bibliographie

- 1. Environment Agency of Great Britain and Northern Ireland, *Technical Guidance note* (*Monitoring*) *M16*: *Monitoring volatile organic compounds and methane in stack gas emissions* (Rotherham, juin 2012). Consultable à l'adresse suivante: https://www.gov.uk/government/publications/m16-monitoring-volatile-organic-compounds-in-stack-gas-emissions.
- 2. Envirowise, *Revised GG203 : Monitoring VOC emissions : choosing the best option* (Oxfordshire, Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord, mise à jour de la version de 1999). Consultable à l'adresse suivante : http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/GG203%20Revised_v5.pdf.
- 3. Organisation internationale de normalisation, ISO 13199:2012. Émissions de sources fixes Détermination des composés organiques volatils totaux (COVT) dans les effluents gazeux des processus sans combustion Analyseur à infrarouge non dispersif équipé d'un convertisseur catalytique (Genève, 2012). Consultable à l'adresse suivante : https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:13199:ed-1:v1:en.
- 4. S. Collet, *Méthode de réalisation d'un plan de gestion de solvants* (Paris, INERIS (centre de compétence national français pour la sécurité industrielle et la protection de l'environnement), 2009).
- 5. Organisation internationale de normalisation (ISO), EN ISO 16911-1:2013. Émissions de sources fixes Détermination manuelle et automatique de la vitesse et du débit-volume d'écoulement dans les conduits Partie 1 : Méthode de référence manuelle (Genève, 2013). Consultable à l'adresse suivante : http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=57947.
- 6. EN ISO 16911-2:2013. Émissions de sources fixes Détermination manuelle et automatique de la vitesse et du débit-volume d'écoulement dans les conduits Partie 2 : Systèmes de mesure automatiques (Genève, 2013). Consultable à l'adresse suivante : http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=57948.
- 7. European Solvents Industry Group/European Solvents Volatile Organic Compounds Coordinating Group, *Guidance on the interpretation of the Solvents Emissions Directive* (Bruxelles, 2007). Consultable à l'adresse suivante : http://www.esig.org/mediaroom/486/41/guidance-on-the-interpretation-of-the-solvents-emissions-directive/?cntnt01currentpage=1&cntnt01template=display_related&cntnt01detailpage=news&cntnt01origid=97.
- 8. Comité européen de normalisation, Comité technique CEN/TC EN 16321-1:2013 concernant la récupération des vapeurs d'essence dégagées lors du ravitaillement des véhicules dans les stations-service - Première partie : Test methods for the type approval efficiency assessment of petrol vapour recovery systems (Bruxelles, Consultable à l'adresse suivante: https://standards.cen.eu/dyn/www/ f?p=204:110:0::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:35539,679233&cs=1903F9B87E6316E533 6DB08B2ED79E535.
- 9. Comité européen de normalisation, Comité technique CEN/TC 393, EN 16321-1:2013 concernant la récupération des vapeurs d'essence dégagées lors du ravitaillement des véhicules dans les stations-service Deuxième partie : Test methods for verification of vapour recovery systems at service stations (Bruxelles, 2013). Consultable à

- l'adresse suivante : https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0::FSP_PROJECT, FSP_ORG_ID:35540,679233&cs=1773BD667FC6C23019F8B5374E9E0A268.
- 10. United States Environment Protection Agency, *Compilation of Air Pollutant Emission Factors AP 42*, *Fifth Edition, Volume I Chapter 7*: *Liquid Storage Tanks* (Washington, 2006). Consultable à l'adresse suivante: http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch07/index.html.
- 11. D. Withinshaw *et al.*, *Air pollutant emission estimation methods for E-PRTR reporting by refineries*. Établi par la CONCAWE Air Quality Management Group's Special Task Force on Emission Reporting Methodologies (STF-69). (Bruxelles, 2009). Consultable à l'adresse suivante : https://www.concawe.eu/publications/23/40/Report-No-1-09.
- 12. United States Environment Protection Agency, *Compilation of Air Pollutant Emission Factors AP42 5.2 Transportation And Marketing Of Petroleum Liquids* (Washington, 2008). Consultable à l'adresse suivante : https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch05/.
- 13. Environment Protection Authority of New South Wales, *Standards and best practice guidelines for vapour recovery at petrol service stations* (Sydney, Australie, 2009). Consultable à l'adresse suivante : http://www.epa.nsw.gov.au/air/petrolvapour.htm.
- 14. Guidance document on control techniques for emissions of sulphur, NOx, VOC, and particulate matter (including PM_{10} , $PM_{2.5}$ and black carbon) from stationary sources (ECE/EB.AIR/117). Consultable à l'adresse suivante: http://www.unece.org/environmental-policy/conventions/envlrtapwelcome/guidance-documents-and-other-methodological-materials/gothenburg-protocol.html.
- 15. Communication au secrétariat technique de l'Équipe spéciale des questions technico-économiques présentée par Sergey Kakareka, Institut pour la gestion de la nature, Minsk (Bélarus), juillet 2015.
- 16. Commission européenne, *Document de référence sur les meilleures techniques disponibles Traitement de surface utilisant des solvants* (Bruxelles, 2007). Consultable à l'adresse suivante : http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/sts_bref_0807.pdf.

Annexe IV

Sources supplémentaires

Directive 2009/126/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 concernant la phase II de la récupération des vapeurs d'essence, lors du ravitaillement en carburant des véhicules à moteur dans les stations-service. Consultable à l'adresse suivante : http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32009L0126.

United States National Institute for Occupational Safety and Health. Voir le site : http://www.cdc.gov/niosh/az/a.html.