

RAPPORT D'ÉTUDE  
N° -DRC-09-103316-03785A-

13/03/2009

**Estimation des émissions de COV par  
modélisation dans l'industrie chimique**



# **Estimation des émissions de COV par modélisation dans l'industrie chimique**

Client : MEEDDAT

Liste des personnes ayant participé à l'étude : S. COLLET, M. DUGUINE

## PRÉAMBULE

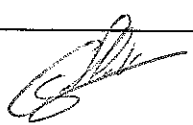
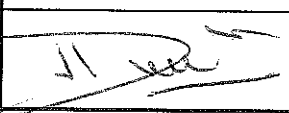
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

|         | Rédaction                                                                           | Vérification                                                                         | Approbation                                                                           |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| NOM     | Serge COLLET                                                                        | Jean POULLEAU                                                                        | Dominique GOMBERT                                                                     |
| Qualité | Ingénieur unité<br>« Sources et émissions »                                         | Responsable de l'unité<br>« Sources et émissions »                                   | Directeur adjoint<br>Direction des Risques<br>Chroniques                              |
| Visa    |  |  |  |

## TABLE DES MATIÈRES

|                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. PRESENTATION .....</b>                                    | <b>6</b>  |
| <b>2. ESTIMATION DES EMISSIONS DE COV PAR MODELISATION.....</b> | <b>7</b>  |
| 2.1 Contexte et enjeux.....                                     | 7         |
| 2.2 Sources d'émissions de COV dans l'industrie chimique .....  | 8         |
| 2.2.1 Les opérations de fabrication .....                       | 8         |
| 2.2.2 Les opérations de conditionnement .....                   | 8         |
| 2.2.3 Les opérations diverses .....                             | 8         |
| 2.3 Utilisation de la modélisation .....                        | 9         |
| 2.3.1 Définition .....                                          | 9         |
| 2.3.2 Autres méthodes d'estimation .....                        | 10        |
| 2.3.3 Choix des méthodes d'estimation .....                     | 11        |
| <b>3. MODELE D'EMISSION DE BASE .....</b>                       | <b>12</b> |
| 3.1 Modèles .....                                               | 12        |
| 3.1.1 Chargement de cuve.....                                   | 13        |
| 3.1.2 Elévation de température .....                            | 18        |
| 3.1.3 Dépressurisation .....                                    | 25        |
| 3.1.4 Purge ou balayage d'un gaz inerte.....                    | 32        |
| 3.1.5 Formation d'un gaz lors d'une réaction chimique .....     | 44        |
| 3.1.6 Evaporation de surface .....                              | 46        |
| 3.1.7 Opérations de mise sous vide .....                        | 51        |
| 3.1.8 Stockage des solvants : .....                             | 54        |
| 3.2 Propriétés physico-chimiques .....                          | 61        |
| 3.3 Moyens de calculs .....                                     | 66        |
| <b>4. COMMENTAIRES .....</b>                                    | <b>68</b> |
| <b>5. BIBLIOGRAPHIE .....</b>                                   | <b>68</b> |
| <b>6. LISTE DES ANNEXES.....</b>                                | <b>70</b> |

## 1. PRESENTATION

L'arrêté du 2 février 1998 fixe des prescriptions particulières sur les émissions canalisées et diffuses des composés organiques volatils pour certains secteurs d'activité. La réglementation contraint donc les industriels à connaître et maîtriser leurs émissions de COV.

Quelle que soit la démarche adoptée par les exploitants de sites industriels (respect des valeurs limites d'émission ou schéma de maîtrise des émissions), ils doivent :

- Répertorier les sources d'émissions présentes sur le site,
- Identifier les substances considérées comme COV,
- Identifier les substances nocives (CM), et si possible les remplacer,
- Vérifier les valeurs limites d'émission associées à ces substances,
- Quantifier les émissions annuelles issues de leurs installations,
- Et les réduire si nécessaire.

La mesure est la méthode de choix pour évaluer les émissions canalisées des procédés continus où les débits d'air extrait et les émissions sont assez constants dans le temps.

Cependant, de nombreux postes d'une installation chimique ne font à l'heure actuelle l'objet d'aucune mesure car les émissions sont trop ponctuelles ou trop variables dans le temps. C'est le cas dans certains secteurs industriels utilisant des procédés discontinus (dits procédés batch) comme l'industrie pharmaceutique, cosmétique, aromatique, la fabrication des encres, peintures et colles par exemple.

Pour pallier à ce manque de données, il serait intéressant d'adopter une méthode alternative à la mesure qui puisse rendre compte des émissions de certains postes (chargement, déchargement, évaporation de surface, échauffement de cuve, etc.).

Nous nous intéresserons à la quantification des émissions par modélisation. Cette approche n'en est qu'à ces premiers pas en France mais a fortement été développée aux Etats-Unis notamment par l'agence pour la protection de l'environnement (EPA). Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'industrie chimique de synthèse organique. Les informations contenues dans le présent document sont basées sur les travaux de l'EPA.

*L'objet de ce rapport est de faire un état des lieux de ce qui se fait en matière de quantification des émissions par modélisation notamment en France et aux Etats Unis (pays précurseur dans ce domaine) :*

- *En examinant l'utilisation qui est faite de la modélisation : les travaux réalisés à ce jour, les sources d'émissions où elle est appliquée et son utilisation en comparaison avec d'autres méthodes,*
- *En décrivant de façon détaillée les modèles existants, en présentant les données physico-chimiques ou météorologiques nécessaires pour les alimenter ainsi que leur domaine d'application,*
- *En décrivant, enfin, les modèles utilisés par les logiciels du marché.*

## **2. ESTIMATION DES EMISSIONS DE COV PAR MODELISATION**

### **2.1 CONTEXTE ET ENJEUX**

Le droit français réglemente les émissions de COV pour les installations classées pour la protection de l'environnement par l'arrêté du 2 février 1998. Ce texte prescrit le respect de VLE ou la mise en place d'un SME et la surveillance en continu de l'ensemble des COV, à l'exclusion du méthane, au delà d'un certain flux horaire de COV est émis. Le suivi peut se faire par la mesure ou par le suivi d'un paramètre représentatif, corrélé aux émissions.

La réglementation française n'aborde pas la spécificité des procédés discontinus pour lesquels les émissions sont difficilement mesurables.

Dans la pratique, ces émissions sont donc très mal prises en compte.

En revanche, aux Etats-Unis, l'EPA a publié un grand nombre de documents ayant trait à l'évaluation des émissions de polluants à l'atmosphère de procédés discontinus.

Les facteurs d'émissions des rejets à l'atmosphère sont regroupés dans un document, l'AP 42 [1] qui classe les sources en 14 grandes catégories, elles même subdivisées en sous catégories multiples.

Les modèles d'émission sont traités dans les documents : « Control of volatile Organic Emissions of synthesized Pharmaceutical products – Control techniques guidelines » 1978 [2] et « Control of Volatile Organic Compound Emissions from batch processes- Alternative Control Techniques" » 1994 [3]. Ce dernier document met à jour les modèles du premier et traite plus largement des conditions de la mise en place du contrôle des émissions dans l'industrie chimique.

En 1993, l'EPA lance un programme appelé EIIP (Emission Inventory Improvement Program) qui a pour but de développer des procédures standards et rentables pour estimer les émissions de polluants.

Dans ce cadre, l'EIIP a publié en 1998 « Methods for estimating air emissions from paint, ink, and other coating manufacturing facilities » [4], document spécifique à la fabrication des peintures et encres d'imprimerie (mis à jour en 2005).

Pour élargir cet outil à tous les procédés batch, l'EIIP publie en 2004 « Methods for estimating air emissions from chemical manufacturing facilities ». [5]

Ce présent rapport s'appuie en grande partie sur ces publications.

La réglementation américaine est très précise dans le domaine des émissions polluantes. Les lois MACT (Most Achievable Control Techniques) réglementent les émissions polluantes et les moyens de réduction par secteur d'activité. La sous-partie GGG de la partie 63 de ces lois: « National Emission Standards for Pharmaceuticals Production » publiée en 1998 [6] présente les modèles (de 1978, 1994 et 1998) et leurs conditions d'utilisations. A quelques exceptions près les équations thermodynamiques sont identiques à celles figurant dans les documents d'EIIP.

En France, la FIPEC (fédération des industries des peintures, encres et colles) a élaboré un guide pour estimer les émissions de COV en collaboration avec l'ADEME [7]. Ce guide présente les principaux modèles utilisables dans le secteur des peintures, encres et colles ; les modèles sont tirés des documents de l'EPA.

La FIPEC a aussi mis au point un logiciel (COV Expert) permettant de calculer les émissions des opérations caractéristiques de l'industrie des peintures (chargement, dispersion, empattage, stockage, etc.).

Ce rapport présente les modèles utilisés par le logiciel COV Expert et plus largement par les procédés batch de l'industrie chimique qui incluent la synthèse organique et dispose d'un éventail plus large d'opérations que le secteur de la fabrication de peintures, encres et colles.

## **2.2 SOURCES D'EMISSIONS DE COV DANS L'INDUSTRIE CHIMIQUE**

Les procédés chimiques sont très différents d'une industrie à une autre de par les produits chimiques utilisés, la taille de la production et les opérations unitaires impliquées. Cependant, on peut distinguer quatre étapes de base pour la fabrication : le prémélange, la réaction, l'isolation du produit et la purification. Les émissions sont souvent intermittentes et la nature des rejets est variable selon les lots.

Ces étapes comprennent des opérations qui peuvent être représentées par des modèles d'émissions. Outre ces opérations de fabrication, d'autres sources peuvent provoquer des émissions.

### **2.2.1 LES OPERATIONS DE FABRICATION**

- Emissions dues au chargement (déplacement de volumes),
- Emissions dues à l'échauffement de cuves,
- Emissions dues à la dépressurisation de matériels,
- Emissions dues aux opérations de purges ou au balayage d'un gaz inerte,
- Emissions dues à la formation de gaz lors d'une réaction chimique,
- Emissions dues à l'évaporation de surface,
- Emissions dues aux opérations de mise sous vide,

Ce rapport se focalisera sur l'étude de ces sources d'émissions.

### **2.2.2 LES OPERATIONS DE CONDITIONNEMENT**

Ces émissions sont générées lors du transfert du produit fini dans son récipient de commercialisation. Elles sont en réalité des opérations de chargement dont les modèles sont présentés dans la partie 2.1.1.

### **2.2.3 LES OPERATIONS DIVERSES**

- Régénération de solvant : cette étape correspond souvent à une distillation. Les émissions sont dues aux transvasements de matière et aux déversements accidentels possibles.
- Nettoyage : le nettoyage des cuves est une opération annexe importante. Les équipements peuvent être nettoyés après chaque lot par chargement de solvant dans les cuves.

### Le traitement des eaux usées :

L'industrie chimique utilise différents procédés de traitement des eaux usées pour traiter l'eau contaminée issue des procédés de production (nettoyage, extractions, cristallisations et autres opérations). Il s'agit souvent d'une série de bassins de rétention utilisés pour la neutralisation, l'aération et la clarification des rejets.

Des émissions diffuses de COV ont lieu dans chaque bassin.

Les équations utilisées pour évaluer les émissions du traitement des eaux sont décrites en détail dans le document de l'AP-42 : « Air emissions models for waste and wastewater » [8] et ne seront pas traitées en détail dans le présent document.

Des logiciels complets tels que Water9 [8] permettent de calculer ces émissions.

### Les réservoirs de stockage :

Les pertes dues au stockage des composés organiques volatils se calculent à partir des modèles et des équations présentées dans le chapitre 7 de l'AP-42 dans la révision de septembre 1997 [9]. Ces modèles ont été initialement développés pour l'industrie pétrochimique mais peuvent être étendus aux stockages dans n'importe quelle industrie.

Il existe plusieurs types et tailles de réservoirs de stockage. Dans l'industrie chimique, des réservoirs à toit fixe sont généralement utilisés.

Les équipements de stockage subissent des pertes par deux mécanismes : par respiration due aux variations quotidiennes de température et par chargements et déchargements.

Ces pertes et les équations utilisées sont décrites dans la partie 2.1.8.

Le logiciel Tanks [9] a été développé par l'EPA pour calculer ces émissions. Cependant, les unités et les données météorologiques sont américaines. Le logiciel COVExpert de la FIPEC permet de calculer ces pertes avec des données météorologiques européennes.

### Les déversements accidentels :

Des solvants, des résines ou des produits peuvent être accidentellement répandus sur le sol pendant les opérations de fabrication ou de nettoyage des équipements.

Ces produits se répandent puis s'évaporent conduisant à des émissions de COV.

Ces émissions sont prises en compte dans les modèles d'évaporation de surface.

Toutes ces sources d'émission se prêtent plus ou moins bien à la modélisation. D'autres méthodes d'estimation sont possibles (cf. 2.3.2.).

## **2.3 UTILISATION DE LA MODELISATION**

### **2.3.1 DEFINITION**

Les modèles d'émission sont des équations plus ou moins complexes principalement basées sur la loi des gaz parfaits et sur des équilibres thermodynamiques liquide-vapeur ; ces équations sont adaptées à certaines étapes de fabrication ou certains équipements (stockage). Ils permettent de quantifier les émissions en fonction des paramètres de fonctionnement du procédé.

Les données d'entrée de ces modèles sont :

- Les propriétés physico-chimiques des substances employées (pression de vapeur, masse moléculaire, etc.),
- Les données de fonctionnement du procédé (quantité de produit, durée du procédé, ventilation, etc.),
- Et les caractéristiques de la source (couleur et diamètre de réservoir, géométrie de cuve, etc.).

Aux Etats-Unis, les modèles d'émission peuvent être utilisés par l'industrie chimique :

- Pour estimer l'impact environnemental d'un procédé afin d'obtenir un permis d'exploiter,
- Pour examiner la conformité d'un procédé vis-à-vis de nouvelles réglementations entrant en application et vérifier si les modifications de procédé envisagées seront suffisantes,
- Et, bien sûr, pour surveiller en continu les émissions de chaque procédé pendant son activité.

La modélisation peut aussi permettre de calculer les émissions de nouveaux procédés lors de leur étude sur pilote, afin d'aider au choix et au dimensionnement des moyens de réduction par exemple (condenseur, etc.).

### **2.3.2 AUTRES METHODES D'ESTIMATION**

#### **Les facteurs d'émission :**

C'est le rapport entre la quantité de polluant émis et un niveau d'activité facilement mesurable sur un site (exemple : quantité de produits fabriqués, matière première utilisée).

Ils sont utilisés pour évaluer les émissions totales d'un établissement mais aussi pour estimer les émissions fugitives des équipements de fabrication (pompes, vannes, brides, etc.) ou des installations de régénération de solvants usagés.

Les facteurs d'émission sont rassemblés dans l'AP-42, le système FIRE (Factor estimation and retrieval) [10] et le protocole pour l'estimation des fuites des équipements [11].

#### **Le calcul par bilan matière :**

Les quantités totales de matières premières consommées sont comparées avec les quantités sortant du site sous forme de produits finis ou de déchets.

Les émissions diffuses et canalisées sont obtenues par différence entre les quantités entrantes et sortantes identifiées et mesurables.

#### **Les mesures des émissions :**

Les mesures peuvent être réalisées pour quantifier les émissions des sources canalisées ou diffuses. La mesure permet un suivi en temps réel des concentrations exprimées en carbone total.

Elle est mal adaptée pour caractériser les émissions des différentes étapes de fabrication des procédés discontinus.

### 2.3.3 CHOIX DES METHODES D'ESTIMATION

La meilleure méthode dépend de la source à évaluer, des données disponibles et du degré de précision requis pour l'estimation.

Le tableau suivant identifie les meilleures méthodes pour l'estimation des émissions de COV en fonction des sources. Il est fondé sur le document de l'EPA-EIIP pour l'industrie des peintures mais convient aussi à l'industrie chimique de synthèse.

| Sources d'émission                                                    | Meilleure méthode d'estimation |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Etapes de fabrication<br>(Chargement, élévation de température, etc.) | Modèle d'émission              |
| Conditionnement                                                       | Modèle d'émission              |
| Régénération de solvants usés                                         | Facteur d'émission             |
| Nettoyage des cuves fixes<br>Chargement du solvant de nettoyage       | Modèle d'émission              |
| Nettoyage des cuves mobiles                                           | Facteur d'émission             |
| Stockage des solvants                                                 | Modèle d'émission              |
| Fuite des équipements                                                 | Facteur d'émission             |
| Déversements accidentels                                              | Modèle d'émission              |

**Tableau 1 : meilleures méthodes pour l'estimation des émissions de COV [7]**

La modélisation est le meilleur outil pour estimer les émissions issues des opérations de fabrication, du conditionnement et du nettoyage des cuves (qui sont assimilées à des étapes de chargement), du stockage des solvants et des déversements accidentels (évaporation de surface).

Dans certains cas la modélisation n'est pas possible ; la réglementation américaine NESHAP précise ces cas et les méthodes pouvant être utilisées sous réserve d'acceptation.[6]

La réglementation américaine propose d'autres moyens d'estimation dans deux cas :

- Lorsque les phases d'émissions ne peuvent pas être représentées par les modèles,
- Lorsque les équations thermodynamiques ne sont pas appropriées : si par exemple des mesures préalables ont montré une variation supérieure à 20% entre la valeur mesurée et la valeur estimée.

Dans les cas cités, la détermination des émissions peut consister à :

- Retenir des résultats de mesures antérieurs (avec conditions représentatives),
- Retenir des résultats de mesures représentatives à l'échelle du pilote ou du laboratoire,
- Retenir les conditions qui maximisent les émissions (débits, taux d'émission, concentration) stipulées par les limites permises applicables à un événement,

- Réaliser des analyses basées sur des principes chimiques ou physiques et des paramètres du procédé (ex : bilan matière pour estimer la concentration en COV maximale, estimation du débit maximum, de la concentration maximale avec des conditions saturées).

Aux Etats-Unis, quelles que soient les méthodes utilisées, il est nécessaire de se placer dans conditions qui maximisent les émissions.

L'approche de la modélisation s'appuie sur ce principe ; quand il y a des hypothèses ou simplifications à faire, on considère les cas les plus défavorables.

### **3. MODELE D'EMISSION DE BASE**

#### **3.1 MODELES**

Cette partie présente les équations permettant de calculer la quantité de COV émise ponctuellement (s'échappant de manière incontrôlée dans l'atmosphère par l'évent de la cuve ou par contact direct avec l'atmosphère).

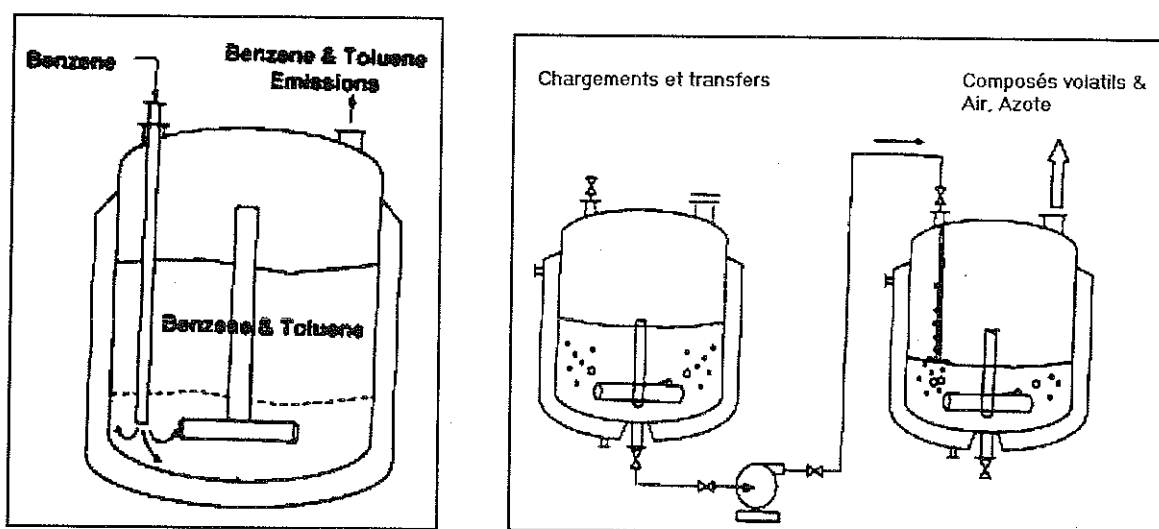
Cependant, les vapeurs expulsées peuvent être piégées ou réduites par différents moyens. Pour calculer les émissions après le dispositif de piégeage, la réglementation américaine différencie deux cas :

- Pour les condenseurs, les émissions sont calculées par modélisation en utilisant soit de nouvelles équations, soit les équations de base en changeant les paramètres. Pour chaque opération, seront précisées dans la suite du présent document les conditions de calcul en présence d'un condenseur,
- Pour les autres moyens de piégeage (absorbeur, laveur, incinérateur, etc.), l'efficacité d'épuration du dispositif (connue ou déterminée) est appliquée sur les émissions en sortie de cuve calculées.

Comme hypothèses communes à tous les modèles, on considère que les concentrations sont homogènes dans le lot, que tout est à l'équilibre et que l'état d'équilibre est instantanément atteint. Les gaz émis sont de plus assimilés à des gaz parfaits.

Pour le calcul des pressions de vapeur saturantes, des pressions partielles et d'autres propriétés physiques, voir la partie 3.2.

### 3.1.1 CHARGEMENT DE CUVE



**Figure 1 : Schémas de chargement de cuve. Chargement par submersion (à gauche) et transfert par déversement (à droite)**

Lors du chargement d'un solvant ou d'un mélange volatil, des pertes de vapeurs de solvants ont lieu par l'évent de la cuve. Ces pertes sont dues à un déplacement de vapeurs organiques. La quantité rejetée est fonction du volume de liquide chargé, de la pression de vapeur à l'équilibre de chaque composant entrant (ou présent dans la cuve), et du degré de saturation des vapeurs associées.

Le mode de chargement influence la quantité d'émissions. Deux modes sont généralement employés : par déversement ou par submersion.

Il existe deux modèles pour traiter cette opération.

| Cas                                        | Modèle   | Commentaires                                                                                           |
|--------------------------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Chargement de cuves vides                  | Modèle 1 | Peut aussi traiter les cuves partiellement remplies mais avec une surestimation possible des émissions |
| Chargement de cuves partiellement remplies | Modèle 2 | Peut être utilisé pour les cuves vides (résultats identiques au modèle 1)                              |

**Tableau 2 : Modèles de chargement**

## Modèle 1- avec facteur de saturation

### Equations

La quantité de vapeur qui s'échappe est calculée grâce à la loi des gaz parfaits. Le mode de chargement des solvants joue un rôle sur la concentration en vapeur et la formation de gouttelettes et d'aérosols (représenté par S).

$$E_i = \frac{S \cdot P_{vi} \cdot M_i \cdot V}{R \cdot T} \quad (\text{éq. 3.1.1.A})$$

Pour un mélange, la formule s'applique pour chaque composant en considérant les pressions de vapeur partielles. Les pressions de vapeurs partielles sont calculées à partir de la fraction molaire dans le liquide chargé et de la pression de vapeur de chaque constituant (loi de Raoult). Les émissions de chaque composant sont ensuite sommées.

$E_{cov}$  (kg) : quantité de composés organiques volatils émis

S : facteur de saturation (AP-42 Volume 1 section 5-2)

$P_{vi}$  (kPa) : pression de vapeur du composé i à la température du chargement

$M_i$  (g.mole<sup>-1</sup>) : masse molaire du solvant i

V (m<sup>3</sup>) : volume chargé, égal au volume d'air déplacé lors du chargement

R (= 8.31 J.moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits

T (K) : température de chargement

### Sources

Document EIIP, Chapitre 8 (2005) [4]

Guide FIPEC [7]

### Hypothèses et approximations

- La composition des vapeurs déplacées du réservoir est identique à la composition des vapeurs issues du liquide chargé.
- Le volume de vapeur déplacé est égal à celui occupé par le liquide chargé.
- Tous les solvants sont ajoutés en même temps à température constante et à pression atmosphérique.

- S est fonction du mode de chargement [9] :

| Facteur de saturation S | Mode de chargement                                                        |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 0.6                     | Par submersion                                                            |
| 1                       | Avec système de récupération d'air<br>(par submersion ou par déversement) |
| 1.45                    | Par déversement                                                           |

**Tableau 3 : facteur de saturation en fonction du mode de chargement (AP-42, Volume I, section 5.2)**

S peut être choisi avec précision si des mesures ont été effectuées. Dans de nombreux cas, les chargements se font par submersion mais on applique une approche majorante qui consiste à considérer un niveau de saturation égal à 100% (S=1).

C'est par exemple le cas dans la réglementation NESHAP pharma et dans le document EIIP-chapitre 16 où S n'est pas considéré.

#### **Paramètres à entrer et domaines de validité**

| Chargement 1                  | Paramètre                                            | Origine - Calcul                                                                | Domaine de validité du paramètre                             |
|-------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| propriétés physico-chimiques  | M <sub>i</sub><br>P <sub>vi</sub><br>p <sub>vi</sub> | cf. partie 3-2                                                                  |                                                              |
| données du procédé            | T                                                    | souvent température ambiante                                                    | par rapport à la validité des équations d'Antoine            |
|                               | V                                                    | connu ou calculé à partir de la masse chargée et la masse volumique du matériau |                                                              |
| caractéristiques de la source | S                                                    | AP-42 (EPA)                                                                     | 0.6 à 1.45<br>AP-42 : prédiction de E <sub>ccv</sub> à ± 30% |

**Tableau 4 : Paramètres à connaître pour le modèle 1 de chargement**

#### **Applications du modèle**

Le modèle de chargement peut être utilisé pour le premier chargement de matières premières ou le transfert du lot d'une cuve à une autre. Le modèle peut aussi être utilisé lors des nettoyages de cuves par des solvants ou lors du conditionnement dans des fûts ou des bidons.

Ce modèle est bien adapté pour le chargement dans des cuves vides (chargement de solvants purs ou de mélanges).

Lorsqu'un condenseur est mis en place pour réduire les émissions, on utilise la température du réservoir de réception et on détermine les pressions de vapeur à cette température.

## Modèle 2 – avec facteur de dilution (pour cuves partiellement remplies)

### Equations

$$E_{\text{COV}} = \frac{p_{vi} \cdot M_i \cdot V}{RT} \quad (\text{éq. 3.1.1.B})$$

Le modèle repose aussi sur la loi des gaz parfaits mais la différence vient du calcul des pressions partielles pour chaque composant.

La composition de la cuve change au fur et à mesure du chargement. La composition de la vapeur à l'équilibre au dessus du liquide change aussi en fonction de la composition du batch. On calcule donc une composition moyenne à l'aide d'un facteur de dilution  $\varphi$ .

$$\varphi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (\text{éq. 3.1.1.C}) \quad ; \quad \varphi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (\text{éq. 3.1.1.D})$$

$\varphi_A$  = degré de dilution du courant entrant en tout point pendant le chargement.

$\varphi_B$  = degré de dilution du mélange présent à tout point pendant le chargement.

$n_A$  = nombre de moles du mélange entrant dans la cuve

$n_B$  = nombre de moles du mélange initialement présent dans la cuve.

$$\overline{\varphi}_A = 1 + \frac{N_B}{N_A} \ln\left(\frac{N_B}{N_A + N_B}\right) \quad (\text{éq. 3.1.1.E}) \quad \overline{\varphi}_B = -\frac{N_B}{N_A} \ln\left(\frac{N_B}{N_A + N_B}\right) \quad (\text{éq. 3.1.1.F})$$

$\overline{\varphi}_A$  = dilution molaire moyenne du courant entrant lors du chargement

$\overline{\varphi}_B$  = dilution molaire moyenne du mélange présent lors du chargement

$N_A$  = nombre de moles total du mélange entrant dans la cuve

$N_B$  = nombre de moles total du mélange initialement présent dans la cuve.

Compositions moyennes :  $\overline{x}_i = \overline{\varphi}_A x_{A,i}$  (éq. 3.1.1.G) ;  $\overline{x}_i = \overline{\varphi}_B x_{B,i}$  (éq. 3.1.1.H)

Pressions partielles :  $p_{vi} = \overline{x}_i \cdot P_{vi}$  (éq. 3.1.1.I)

L'approche est différente si le chargement se fait par déversement ou par submersion.

Pour un chargement par déversement, le courant entrant est directement exposé à l'espace libre. La pression de vapeur d'équilibre du courant entrant doit être considérée comme une source indépendante de vapeurs en plus du contenu déjà présent :  $\overline{\varphi}_A = 1$

Pour un chargement par submersion, la matière entrante est en contact avec l'espace libre de la cuve que lorsqu'il se mélange au contenu liquide. Dans ce cas, la composition moyenne du batch pendant le chargement est utilisée pour calculer la composition moyenne de la vapeur.

### **Sources**

---

Hatfield, J. A., Environmental Progress (Avril 2005) [11]  
Document EIIP, Chapitre 16 (2004) [5]

### **Hypothèses et approximations**

---

- Le volume de vapeur déplacé est égal à celui occupé par le liquide chargé.
- Les solvants sont ajoutés à température constante ( $T_{\text{batch}} = T_{\text{charge}}$ ).
- Le courant entrant est miscible avec le contenu initial de la cuve.
- Le liquide chargé est bien mélangé pendant le chargement et la composition de la vapeur dans l'espace libre de la cuve est en équilibre avec la composition instantanée du liquide.

Les paramètres à connaître sont les mêmes que ceux du premier modèle. Il faut calculer le nombre total de moles présentes et chargées à partir de  $V_{\text{chargé}}$ ,  $M$  et  $\rho$  (ou  $m_{\text{chargé}}$  et  $M$ ).

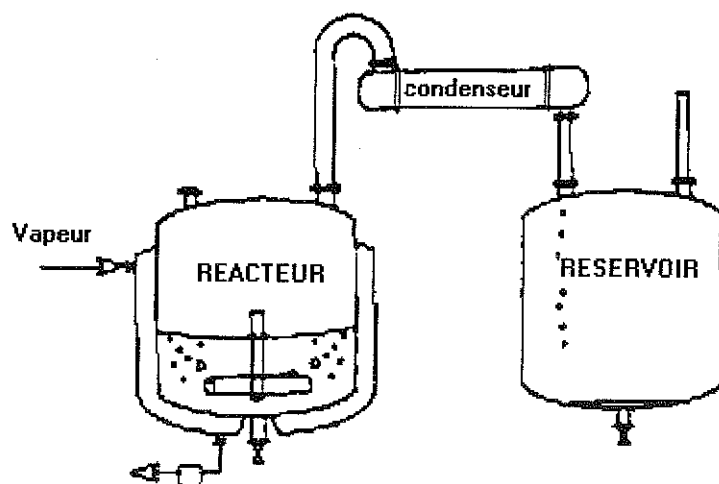
### **Applications du modèle**

---

Ce modèle de chargement s'applique dans les mêmes cas que le modèle 1. Il donne les mêmes résultats pour des cuves vides (avec  $S=1$ ) mais s'approche plus de la réalité pour des cuves partiellement remplies (émissions plus faibles avec modèle 2).

Le cas de composés immiscibles peut aussi être traité. Dans ce cas, la dilution n'a pas lieu et la composition de la vapeur à l'équilibre est déterminée à partir de la composition initiale de chaque mélange. Toutefois, on peut imaginer que si on charge par submersion un composé plus lourd que le composé initialement présent, le composé chargé ne sera pratiquement jamais en contact avec la surface. Dans ce cas le modèle est difficilement applicable.

### 3.1.2 ELEVATION DE TEMPERATURE



**Figure 2 : schéma d'une opération d'échauffement de cuve avec récupération des vapeurs condensées**

L'échauffement a lieu lors d'opérations dans des réacteurs, des équipements de dispersion et autres types d'équipements.

La phase vapeur dans l'espace libre du réservoir contient un gaz inerte (air ou azote) et des vapeurs en équilibre avec les composés liquides volatils.

L'expulsion de vapeurs du réservoir est due à deux phénomènes :

- D'une part, à la dilatation thermique du gaz : selon la loi des gaz parfaits, à pression constante, une augmentation de la température entraîne une augmentation du volume occupé par le gaz.
- D'autre part, à l'augmentation de la tension de vapeur du liquide. La pression totale restant constante (pression atmosphérique), l'augmentation de la pression de vapeur de solvant s'accompagne d'une réduction équivalente de la pression partielle du gaz inerte, d'où expansion qui entraîne avec elle l'émission de COV.

Le tableau suivant résume les différents modèles existants. Ces modèles sont décrits en détail par la suite.

| Cas                                                       | Modèle   | Commentaires                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Echauffement d'un réacteur ou d'un matériel de dispersion | Modèle 1 | Utilisé pour les faibles écarts de température et loin du point d'ébullition                    |
| Echauffement d'un réacteur ou d'un matériel de dispersion | Modèle 2 | Valable lorsqu'on se rapproche du point d'ébullition                                            |
| Elévation de la température jusqu'au point d'ébullition   | Modèle 3 | Utilisé pour les opérations de distillation et lorsqu'un condenseur est placé en sortie de cuve |

**Tableau 5 : Modèles d'échauffement**

## Modèle 1

### Equations

La quantité de gaz inerte déplacée est déterminée par la composition de l'état initial et de l'état final de la phase vapeur. La quantité de vapeur de solvant est obtenue en multipliant le nombre de moles de gaz inerte par le rapport moyen entre la pression partielle du solvant et la pression partielle du gaz inerte.

$$E_{\text{cov}} = 10^{-3} * F_{\text{moyen}} * \Delta n * M_v \quad (\text{éq. 3.1.2.A})$$

$$F_{\text{moyen}} = \left( \frac{p_{\text{cov}}}{p_{\text{inerte}}} \right)_{\text{moyen}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\sum (p_i)_{T_1}}{101.3 - \sum (p_i)_{T_1}} + \frac{\sum (p_i)_{T_2}}{101.3 - \sum (p_i)_{T_2}} \right) \quad (\text{éq. 3.1.2.B})$$

$$\Delta n = 10^3 \frac{V}{R} \left[ \left( \frac{p_{\text{inerte},T_1}}{T_1} \right) - \left( \frac{p_{\text{inerte},T_2}}{T_2} \right) \right] = 10^3 \frac{V}{R} \left[ \left( \frac{101.3 - \sum (p_i)_{T_1}}{T_1} \right) - \left( \frac{101.3 - \sum (p_i)_{T_2}}{T_2} \right) \right] \quad (\text{éq. 3.1.2.C})$$

$$M_v = \sum_{i=1}^n \frac{((p_i)_{T_1} + (p_i)_{T_2}) M_{vi}}{\sum_{i=1}^n ((p_i)_{T_1} + (p_i)_{T_2})} \quad (\text{éq. 3.1.2.D})$$

$E_{\text{cov}}$  (kg) : émissions de COV pour un cycle d'échauffement

$F_{\text{moyen}}$  : fraction molaire moyenne des vapeurs de solvants dans les gaz sortants de l'enceinte entre  $T_1$  et  $T_2$

$\Delta n$  (moles) : nombre de moles de gaz déplacé au cours d'un cycle d'expansion

$M_v$  (g/mol) : masse moléculaire moyenne de la vapeur de solvants

$p_i, p_{\text{cov}}, p_{\text{inerte}}$  (kPa) : pressions partielles exprimées en kPa

$V$  (m<sup>3</sup>) : volume de l'espace libre dans la cuve

$T_1, T_2$  (K) : températures initiale et finale

$R$  (= 8.31 J moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits

### Sources

Document EPA 1994 [3]

Document EIIP, Chapitre 8 (2005) [4]

Réglementation NESHAP (1998) [6]

Guide FIPEC [7]

## Hypothèses et approximations

- La cuve est fermée mais des vapeurs peuvent être expulsées par un conduit d'aération.
- Aucune matière n'est ajoutée pendant l'échauffement.
- Le gaz déplacé est saturé en vapeur de COV et à l'équilibre avec le liquide contenu dans la cuve.

## Paramètres à entrer et domaines de validité

| Echauffement 1               | Paramètre                                                          | Origine - Calcul                                                                                                        | Domaine de validité du paramètre                                                                          |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| propriétés physico-chimiques | M (masse molaire)                                                  | cf. partie 3-2                                                                                                          |                                                                                                           |
|                              | $\rho$ (masse volumique)                                           |                                                                                                                         |                                                                                                           |
|                              | $P_v$ (à $T_1$ et $T_2$ )                                          |                                                                                                                         |                                                                                                           |
|                              | $p_{vi}$ (à $T_1$ et $T_2$ )                                       |                                                                                                                         |                                                                                                           |
|                              | $p_{inerte}$ (pression résiduelle du gaz inerte à $T_1$ et $T_2$ ) | à partir de la pression du système (souvent pression atmosphérique) et des pressions partielles des composées volatiles |                                                                                                           |
| données du procédé           | $T_{initiale}$ et $T_{finale}$                                     |                                                                                                                         | par rapport à la validité des coefficients d'Antoine; de plus, $T_{finale} < T_{\text{ébullition}} - 10K$ |
|                              | V (volume de l'espace libre de la cuve)                            | connu ou calculé à partir du volume de la cuve et du volume chargé                                                      | plus l'espace est grand, plus l'hypothèse de saturation est erronée                                       |

**Tableau 6 : Paramètres à connaître pour le modèle 1 d'échauffement**

## Applications du modèle

Les opérations d'échauffement ont lieu pour porter les réactifs à la température de réaction où dans une cuve de mélange pour dissoudre ou disperser des composés solides. On peut traiter au moyen de ce modèle :

- L'échauffement dans une cuve contenant un composé (ou un mélange) volatil,
- L'échauffement dans une cuve contenant un mélange volatil avec inertage par azote.

Le paramètre critique de ce modèle est *la température finale*. En effet, ce modèle s'éloigne de la réalité lorsque la température finale approche du point d'ébullition : le rapport ( $p_{cov}/p_{inerte}$ ) tend alors vers l'infini et la quantité de gaz sortant de l'enceinte est surestimée.

C'est pour cela que le document MACT 98 préconise d'utiliser ce modèle si  $T_{finale} < (T_{\text{ébullition}} - 10K)$ .

Si  $(T_{\text{ébullition}} - 10\text{K}) < T_{\text{finale}} < T_{\text{ébullition}}$ , alors les équations 3.1.2.A à D peuvent être utilisées mais il faut remplacer  $T_{\text{finale}}$  par  $(T_{\text{ébullition}} - 10\text{K})$ , pour les calcul de  $\Delta n$  et pour la détermination des pressions de vapeur.

**Remarque :** l'utilisation d'un ordinateur permet une intégration numérique pour avoir une approximation de la valeur intégrale entre la température initiale et finale plus précise. La méthode des trapèzes par exemple peut être utilisée.

L'écart par rapport à la réalité étant dû à l'erreur d'intégration, le choix d'un faible pas d'intégration permet d'appliquer une équation analogue à l'équation 3.1.2.C entre deux états très proches et de sommer sur l'ensemble de l'intervalle.

Cette méthode donne des émissions plus faibles et s'approche plus de la réalité mais demande un temps de calcul plus long.

## Modèle 2

### Equations

Le modèle décrit ci-dessous est issu d'un bilan matière sur l'espace libre de la cuve pour le composant inerte (air, azote, etc.). Ce modèle est une amélioration du modèle 1 car à proximité du point d'ébullition il ne diverge pas.

En effet, la température a un effet moindre sur le volume molaire de l'espace libre que sur la volatilisation due à l'augmentation de pression de vapeur.

$$E_i = 10^{-3} \cdot N_{i, \text{rejeté}} \cdot M_v \quad (\text{éq. 3.1.2.E})$$

$$N_{i, \text{rejeté}} = N_{\text{moyen}} \ln \left( \frac{P_{\text{inerte},1}}{P_{\text{inerte},2}} \right) - (n_{i,2} - n_{i,1})_{\text{cuve}} \quad (\text{éq. 3.1.2.F})$$

$$N_{\text{moyen}} = \frac{1}{2} (n_1 + n_2) = 10^3 \cdot \frac{VP_T}{2R} \left( \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{éq. 3.1.2.G})$$

Pour déterminer les émissions totales on somme les émissions de chaque COV.

$E_i$  (en kg) : émissions du composé  $i$  pour un cycle d'échauffement

$M_v$  (g/mol) : masse moléculaire du composé  $i$

$N_{i, \text{rejeté}}$  : quantité du composé volatil  $i$  quittant la cuve par batch (moles)

$N_{\text{moyen}}$  (moles) : nombre de moles moyen de gaz dans l'espace libre de la cuve (représente la capacité molaire moyenne de l'espace libre de la cuve)

$P_{\text{inerte}, T1}$  ;  $P_{\text{inerte}, T2}$  (kPa) : pression partielle du gaz inerte dans la cuve aux températures initiale et finale

$P_T$  (kPa) : pression totale dans la cuve

$V$  ( $\text{m}^3$ ) : volume de l'espace libre dans la cuve

$T_1$  ;  $T_2$  (K) : température initiale, température finale

$n_{i,1}$  ;  $n_{i,2}$  : quantités du composé volatil  $i$  dans la cuve aux températures initiale et finale

$n_1$  ;  $n_2$  : nombre total de moles de gaz dans la cuve aux températures initiale et finale

$R$  ( $= 8.31 \text{ J moles}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) : constante des gaz parfaits

### Sources

Document EIIP, Chapitre 8 (2005) [4]

Document EIIP, Chapitre 16 (2004) [5]

Réglementation NESHAP (1998) [6]

## Hypothèses et approximations

- Mêmes hypothèses que pour le modèle 1.
- Le nombre moyen de moles de gaz dans la cuve reste constant même si la composition molaire change. Les vapeurs s'échappant du liquide déplacent le gaz inerte par l'évent. Au point d'ébullition du mélange, tout le gaz non condensable a été expulsé de la cuve.

## Paramètres à entrer et domaines de validité

| Echauffement 2               | Paramètre                                            | Origine - Calcul                                                                                      | Domaine de validité du paramètre                                                                    |
|------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| propriétés physico-chimiques | M                                                    | cf. partie 3-2                                                                                        |                                                                                                     |
|                              | $\rho$                                               |                                                                                                       |                                                                                                     |
|                              | $P_v$ (à $T_1$ et $T_2$ )                            |                                                                                                       |                                                                                                     |
|                              | $p_{vi}$ (à $T_1$ et $T_2$ )                         |                                                                                                       |                                                                                                     |
| données du procédé           | $T_{initiale}$ et $T_{finale}$                       |                                                                                                       | par rapport à la validité des coefficients d'Antoine; de plus, $T_{finale} < T_{\text{ébullition}}$ |
|                              | V (volume de l'espace libre de la cuve)              | connu ou calculé à partir du volume de la cuve et du volume chargé.                                   | plus l'espace est grand, plus l'hypothèse de saturation est erronée                                 |
|                              | $n_{T1}$ ; $n_{T2}$ (nombre de moles total)          | calculé avec la loi des gaz parfaits ( $P_{\text{syst}}$ , $V_{\text{libre}}$ , $R$ , $T_1$ , $T_2$ ) |                                                                                                     |
|                              | $n_{i,T1}$ ; $n_{i,T2}$ (quantité de chaque composé) | calculé avec la loi des gaz parfaits ( $p_{vi}$ , $V_{\text{libre}}$ , $R$ , $T_1$ , $T_2$ )          |                                                                                                     |

**Tableau 7 : Paramètres à connaître pour le modèle 2 d'échauffement**

## Applications du modèle

Ce modèle traite les mêmes cas d'échauffement que le modèle 1 sauf que la température finale peut aller jusqu'à la température d'ébullition du mélange.

### Modèle 3 : échauffement jusqu'au point d'ébullition

#### Equations

Lors d'une distillation par exemple, un produit peut être chauffé jusqu'à son point d'ébullition puis le distillat recueilli dans une cuve après condensation.

$$E_{\text{cov}} = 10^{-3} * \Delta n * \frac{\sum P_i}{P_T - \sum P_j} * M_v = 10^{-3} * \frac{VP_{\text{inerte},T1}}{RT_1} * \frac{\sum P_i}{P_T - \sum P_j} * M_v \quad (\text{éq. 3.1.2.H})$$

$E_{\text{cov}}$  (kg) : émissions de COV pour un cycle d'échauffement

$\Delta n$  (moles) : nombre de moles de gaz non condensable déplacé

$M_v$  (g/mol) : masse moléculaire moyenne de la vapeur de solvants

$p_i$  (kPa) : pressions partielles calculées à la température du réservoir, pour le distillat à  $T_d$

$P_{\text{inerte},T1}$  (kPa) : pression résiduelle du gaz non condensable calculée dans les conditions initiales ( $T1$ )

$P_T$  (kPa) : pression dans le réservoir pour le distillat (souvent pression atmosphérique)

$V$  ( $\text{m}^3$ ) : volume de l'espace libre dans la cuve

$T_1$  ;  $T_d$  (K) : température initiale et température du réservoir pour le distillat

$R$  ( $= 8.31 \text{ J moles}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) : constante des gaz parfaits

Le nombre de moles de gaz déplacé est calculé avec l'équation 3.1.2.C (cf. modèle 1) en prenant  $P_{\text{inerte},T2} = 0$ . Ici,  $P_{\text{inerte},T1}$  est calculé pour les conditions initiales.

La fraction molaire des vapeurs de solvant dans les gaz sortants est calculée avec des pressions partielles à la température du réservoir à distillat.

$M_v$  est calculé avec l'équation 3.1.2.D.

#### Source :

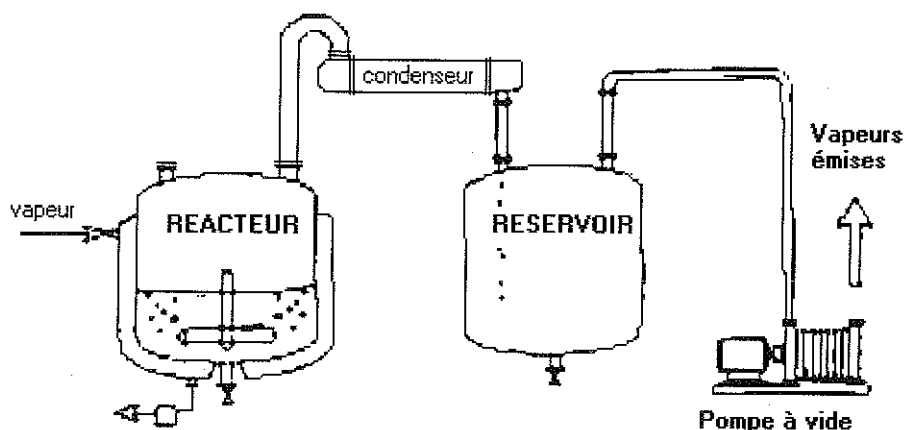
Réglementation NESHAP (1998) [6]

#### Applications :

Ce modèle peut principalement être utilisé pour les opérations de distillation. L'équation 3.1.2.H modélise la phase d'échauffement. La phase d'ébullition avec transfert du distillat dans le réservoir doit être prise en compte par un modèle de chargement.

Ce modèle peut être aussi utilisé pour des émissions traitées par un condenseur.

### 3.1.3 DEPRESSURISATION



**Figure 3 : Schéma d'une opération de dépressurisation de cuve avec récupération des vapeurs condensées**

Certains procédés nécessitent de travailler sous pression (réacteurs, filtres, cuves de stockage). En fin d'opération, on diminue la pression et on revient aux conditions atmosphériques.

Selon la loi des gaz parfaits, une diminution de pression provoque une augmentation du volume des gaz. Le volume supplémentaire dû à l'expansion est rejeté dans l'atmosphère.

Cette opération comprend aussi l'évacuation des vapeurs contenues dans les réservoirs que l'on fait passer de la pression atmosphérique à des conditions sous vide à travers une pompe à vide comme le montre le schéma.

| Cas                                                                       | Modèle   | Commentaires                                                         |
|---------------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------------------|
| Dépressurisation d'une cuve                                               | Modèle 1 | Utilisé quand les conditions finales sont loin du point d'ébullition |
| Dépressurisation d'une cuve                                               | Modèle 2 | Valable lorsqu'on se rapproche du point d'ébullition                 |
| Dépressurisation d'une cuve et récupération des vapeurs par un condenseur | Modèle 3 |                                                                      |
| Dépressurisation d'une cuve                                               | Modèle 4 | Equations non détaillées car modèle pas approuvé                     |

**Tableau 8 : Modèles de dépressurisation**

## Modèle 1

### Equations

Ce modèle est très proche du modèle 1 de l'échauffement. La quantité de gaz inerte éjecté est calculée par un bilan matière. La quantité de solvant émise est obtenue en multipliant la quantité de gaz inerte émise par le rapport des pressions de COV et de gaz inerte.

$$E_{\text{cov}} = 10^{-3} * F_{\text{moyen}} * \Delta n * M_v \quad (\text{éq. 3.1.3.A})$$

$$F_{\text{moyen}} = \left( \frac{p_{\text{cov}}}{p_{\text{inerte}}} \right)_{\text{moyen}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\sum (p_i)_T}{P_1 - \sum (p_i)_T} + \frac{\sum (p_i)_T}{P_2 - \sum (p_i)_T} \right) \quad (\text{éq. 3.1.3.B})$$

$$\Delta n = 10^3 \frac{V(p_{\text{inerte},1} - p_{\text{inerte},2})}{RT} = 10^3 \frac{V(P_1 - P_2)}{RT} \quad (\text{éq. 3.1.3.C})$$

$$M_v = \frac{\sum_{i=1}^n (p_i)_T M_{vi}}{\sum_{i=1}^n (p_i)_T} \quad (\text{éq. 3.1.3.D})$$

$E_{\text{cov}}$  (kg) : émissions de COV pour un cycle de dépressurisation

$F_{\text{moyen}}$  : fraction molaire moyenne des vapeurs de solvants dans les gaz sortants de l'enceinte entre  $P_1$  et  $P_2$

$\Delta n$  (moles) : nombre de moles de gaz non condensable émis au cours de la dépressurisation

$M_v$  (g/mol) : masse moléculaire moyenne de la vapeur de solvants

$p_i, p_{\text{cov}}, p_{\text{inerte}}$  (kPa) : pressions partielles exprimées en kPa

$V$  ( $\text{m}^3$ ) : volume de l'espace libre dans la cuve

$P_1, P_2$  (kPa) : pressions initiale et finale du système

$R$  ( $= 8.31 \text{ J moles}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) : constante des gaz parfaits

$T$  (K) : température de dépressurisation

### Sources

Document EPA 1994 [3]

Réglementation NESHAP (1998) [6]

### Hypothèses et approximations

- La pression du système décroît linéairement dans le temps.

-DRC-09-103316-03785A-

- Les fuites d'air dans la cuve pendant l'opération sont négligeables.
- Les températures du liquide et de la phase gazeuse restent constantes dans le temps.
- La vapeur de la cuve reste en équilibre avec son contenu liquide pendant l'opération de dépressurisation.
- La pression de vapeur à l'équilibre des composés volatils reste constante et donc le nombre de moles de vapeur de solvants dans l'espace libre de la cuve reste constant.
- La pression totale du système est égale à la somme des pressions partielles des composés volatils et des pressions partielles des gaz inertes (air, azote, etc.).

### **Paramètres à entrer et domaines de validité**

| Dépressurisation1                   | Paramètre                                                          | Origine - Calcul                                                                       | Domaine de validité du paramètre                                                |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| <b>propriétés physico-chimiques</b> | M (masse molaire)                                                  | cf. partie 3-2                                                                         |                                                                                 |
|                                     | $\rho$ (masse volumique)                                           |                                                                                        |                                                                                 |
|                                     | $P_v$                                                              |                                                                                        |                                                                                 |
|                                     | $P_{vi}$                                                           |                                                                                        |                                                                                 |
|                                     | $p_{inerte}$ (pression résiduelle du gaz inerte à $P_1$ et $P_2$ ) | à partir de la pression du système et des pressions partielles des composées volatiles |                                                                                 |
| <b>données du procédé</b>           | $P_{initiale}$ et $P_{finale}$                                     |                                                                                        | $P_{finale} > P_v$                                                              |
|                                     | V (volume de l'espace libre de la cuve)                            | connu ou calculé à partir du volume de la cuve et du volume chargé                     | plus l'espace est grand, plus l'hypothèse de saturation est erronée             |
|                                     | T                                                                  |                                                                                        | en considérant T et $P_{finale}$ , on doit rester éloigné du point d'ébullition |

**Tableau 9 : Paramètres à connaître pour le modèle 1 de dépressurisation**

### **Applications du modèle**

- Diminution de pression d'un réacteur sous pression après la fin de la réaction.
- Purge des gaz recouvrant les liquides volatils dans un réservoir de stockage sous pression.
- Baisse de pression dans un filtre sous pression avant la décharge de solides.

Le paramètre critique de ce modèle est la pression finale. En effet, ce modèle s'éloigne de la réalité lorsqu'on s'approche du point d'ébullition : le rapport ( $p_{cov}/p_{inerte}$ ) tend alors vers l'infini et la quantité de gaz sortant est surestimée.

Aucune restriction n'est précisée sur l'utilisation de ce modèle mais si la pression de vapeur du liquide s'approche de la pression de fonctionnement du système, il vaut mieux utiliser le modèle 2.

Une intégration numérique par la méthode des trapèzes est aussi possible [14]  
(voir remarque pour l'échauffement).

## Modèle 2

### Equations

Ce modèle est issu d'une intégration analytique. Il a été développé par Allen Hatfield.

$$E_i = \frac{V}{RT} * \ln \left( \frac{P_1 - \sum P_j}{P_2 - \sum P_j} \right) * \sum P_i M_{vi} \quad (\text{éq. 3.1.3.E})$$

Pour déterminer les émissions totales, on somme les émissions de chaque COV.

$E_i$  (en kg) : émissions du composé  $i$  pour un cycle de dépressurisation

$M_v$  (g/mol) : masse moléculaire du composé  $i$

$P_i$  (kPa) : pression partielle du composé  $i$  à la température  $T$

$V$  (m<sup>3</sup>) : volume de l'espace libre dans la cuve

$P_1$  ;  $P_2$  (kPa) : pressions initiale et finale de la cuve

$R$  (= 8.31 J moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits

### Sources

Document EIIP, Chapitre 16 (2004) [5]

Réglementation NESHAP (1998) [6]

Hatfield, J. A., *Environmental Progress* (1998) [13]

### Hypothèses et approximations

(cf. modèle 1)

### Paramètres à entrer et domaines de validité

(cf. modèle 1)

### Applications du modèle

Les applications sont les mêmes que pour le premier modèle, mais celui-ci donne de plus faibles émissions et ne diverge pas lorsque on s'approche du point d'ébullition.

Il est recommandé lorsque la pression finale s'approche de la pression de vapeur des composés volatils à la température de fonctionnement.

## Modèle 3

### Equations

Cette équation est utilisée pour calculer les émissions de dépressurisation après passage dans un condenseur et recueil des condensats dans une autre cuve ( $T_c$ ,  $P_s$ ). L'approche est la même que pour le modèle 1.

$$E_{cov} = (V_{inerte,1} - V_{inerte,2}) * \frac{\sum (p_i)_{T_c}}{P_s - \sum (p_i)_{T_c}} * \frac{P_s}{RT_c} * M_v \quad (\text{éq. 3.1.3.E})$$

$$V_{inerte,n} = \frac{VP_{inerte,n}}{P_s} = \frac{V(P_n - \sum (p_i)_T)}{P_s} \quad (\text{éq. 3.1.3.F})$$

$E_{cov}$  (kg) : émissions de COV pour un cycle de dépressurisation

$M_v$  (g/mol) : masse moléculaire moyenne de la vapeur de solvants

$p_i$ ,  $p_{inerte}$  (kPa) : pressions partielles exprimées en kPa

$P_s$  : pression de la cuve de réception

$P_1$ ,  $P_2$  (kPa) : pressions initiale et finale du système

$V$  (m<sup>3</sup>) : volume de l'espace libre dans la cuve

$V_{inerte,n}$  (m<sup>3</sup>) : volume du gaz inerte à l'état n (initial et final)

$T$  (K) : température de dépressurisation

$T_c$  (K) : température du liquide de la cuve de réception

$R$  (= 8.31 J moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits

### Sources

Réglementation NESHAP (1998) [6]

### Paramètres à entrer et domaines de validité

Les paramètres sont les mêmes que pour le modèle 1 ; il faut connaître en plus la pression et la température du réservoir de réception des vapeurs condensées.

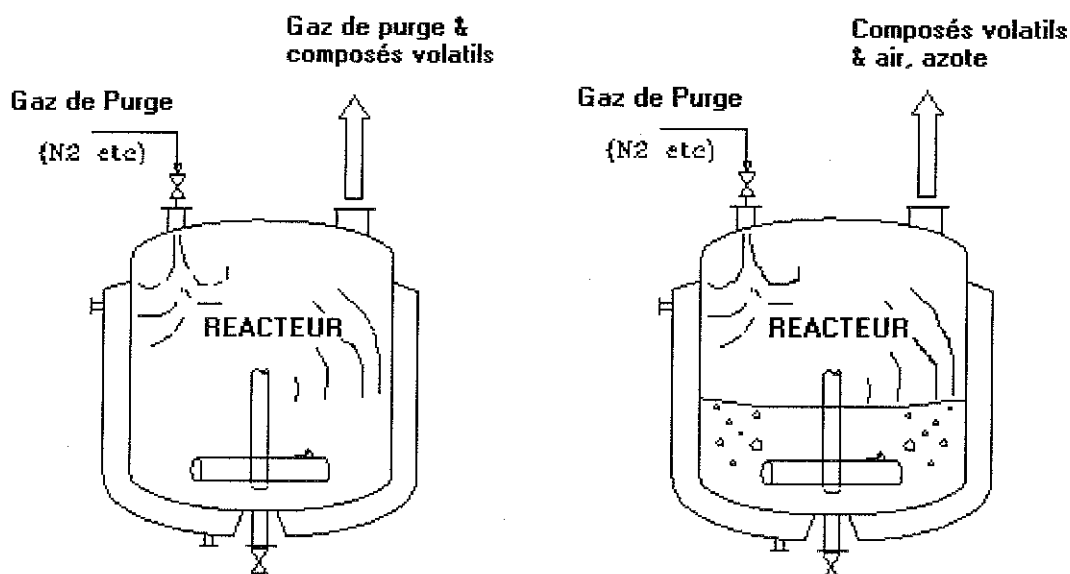
### Applications du modèle

Ce modèle s'applique lorsqu'un condenseur est placé sur l'évent d'une cuve lors d'une opération de dépressurisation.

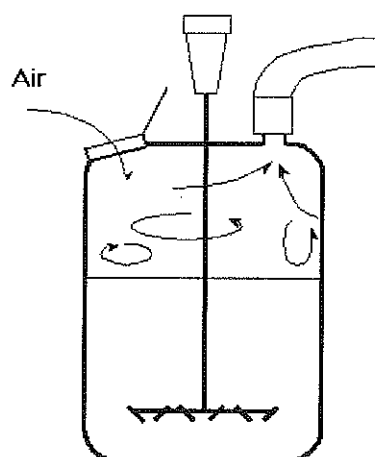
#### Modèle 4

Un autre modèle a été développé par Jimmy Peress [15]. Il ne sera pas développé dans le présent document car il ne semble pas validé. A l'aide de quelques simplifications ce modèle donne des émissions plus faibles que les premiers modèles. Selon l'auteur, on peut s'approcher d'avantage du point d'ébullition. De plus, on peut traiter les cas où il n'y a pas de liquide (pas d'évaporation possible) comme pour la mise sous vide d'une colonne de distillation (où il y a présence de vapeurs).

### 3.1.4 PURGE OU BALAYAGE D'UN GAZ INERTE



**Figure 4 : Schémas de purge de cuve vide (à gauche) et d'inertage d'une cuve partiellement remplie à l'azote**



**Figure 4 : Schéma de balayage d'air par extraction dans une cuve**

Une purge peut être réalisée en faisant passer un gaz dans une cuve contenant des vapeurs résiduelles issues d'une opération précédente.

L'inertage consiste à faire passer un gaz par l'espace libre d'une cuve partiellement remplie pour fournir une atmosphère inerte (moins de risque d'explosion, limite la présence d'humidité à l'intérieur de la cuve). On utilise un gaz inerte tel que l'air ou l'azote. Lors du contact entre le gaz d'inertage et le contenu liquide, les solvants volatils s'évaporent et sont entraînés par le gaz d'inertage.

On peut avoir des procédés avec des cuves ventilées (extraction d'air), dans ce cas là les débits sont beaucoup plus importants que lorsqu'un gaz d'inertage est utilisé.

Dans un premier temps, il y a volatilisation à l'interface liquide-gaz, ensuite les vapeurs se déplacent de l'interface vers l'espace libre de la cuve par diffusion et par convection. La volatilisation est forcée pour atteindre l'équilibre entre les composés dans la phase liquide et la phase vapeur.

A l'état stationnaire, le taux de saturation en vapeur de solvants est fonction de la vitesse de purge.

Plusieurs modèles traitent ce cas de manière plus ou moins simple.

| <b>Cas</b>                                             | <b>Modèle</b> | <b>Commentaires</b>                                                                |
|--------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Purge d'une cuve vide contenant des vapeurs de solvant | Modèle 1      | Une équation est donnée pour les cas où on récupère les vapeurs avec un condenseur |
| Purge d'une cuve partiellement remplie                 | Modèle 2      | On fixe une valeur pour la saturation des vapeurs en fonction du débit de purge    |
| Purge d'une cuve partiellement remplie                 | Modèle 3      | On calcule la saturation des vapeurs en fonction du débit de purge                 |
| Purge d'une cuve partiellement remplie                 | Modèle 4      | Nécessite d'estimer la vitesse de l'air au dessus du liquide (peu pratique)        |

**Tableau 10 : Modèles de purge et balayage de gaz**

## Modèle 1 – Purge d'une cuve vide

### Equation

$$E_{\text{cov}} = \left( \frac{V}{RT} \right) * \left( \sum P_i M_v \right) * \left( 1 - e^{-Ft/v} \right) \quad (\text{éq. 3.1.4.A})$$

$E_{\text{cov}}$  (kg) : quantité de composés organiques émis

$P_i$  (kPa) : pression de vapeur partielle saturée du composé  $i$  aux conditions initiales

$M_v$  (g.mole<sup>-1</sup>) : masse molaire du composé

$V$  (m<sup>3</sup>) : volume de la cuve vide

$R$  (= 8.31 J moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits

$T$  (K) : température de purge

$F$  (m<sup>3</sup>/min) : débit du gaz de purge

$t$  (min) : durée de la purge

### Sources

Document EIIP, Chapitre 16 (2004) [5]

Réglementation NESHAP (1998) [6]

### Hypothèses :

- Le mélange est uniforme, la phase vapeur initialement présente est saturée en vapeurs de solvants.
- Si la purge est efficace (durée et débit élevés) on peut prendre le terme en exponentiel égal à 0. Dans ce cas on retrouve l'équation 1 de chargement.

### Paramètres à entrer et domaines de validité

| Purge cuve vide               | Paramètre | Origine - Calcul             | Domaine de validité du paramètre                              |
|-------------------------------|-----------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| propriétés physico-chimiques  |           | cf. partie 3-2               |                                                               |
| données du procédé            | T         | souvent température ambiante | par rapport à la validité des équations d'Antoine (ou autres) |
|                               | F (débit) | connu                        |                                                               |
|                               | t (durée) | connu                        |                                                               |
| caractéristiques de la source | V         | dimensions du matériel       |                                                               |

**Tableau 11 : Paramètres à connaître pour le modèle purge de cuve vide**

## ***Applications du modèle***

---

Ce modèle s'applique lors des purges de cuves vides au début ou à la fin d'un procédé, ou entre deux lots.

Lorsqu'un condenseur est mis en place pour récupérer les vapeurs émises, le document NESHAP nous fournit cette équation :

$$E_{\text{cov}} = \frac{V}{R} * \left( \left( \sum \frac{(P_i)_{T_1} M_v}{T_1} \right) \left( 1 - e^{-Ft/v} \right) - \left( \sum \frac{(P_i)_{T_2} M_v}{T_2} \right) \left( \ln \left( \frac{\sum (P_i)_{T_2}}{\sum (P_i)_{T_1}} \right) + 1 \right) \right) \quad (\text{éq. 3.1.4.B})$$

$T_1$  (K) : température de la cuve au début de la purge.

$T_2$  (K) : température de la cuve de réception des vapeurs condensées

## Modèle 2 - Purge d'une cuve partiellement remplie

### Equation

Ce modèle est un des plus simples. On fait une approximation de la saturation des vapeurs émises en fonction du débit de balayage utilisé.

$$E_{\text{cov}} = \sum p_i M_i * \frac{F_{\text{inerte}} t}{RT} * \frac{P_T}{P_T - \sum p_j} \quad (\text{éq. 3.1.4.C})$$

$E_{\text{cov}}$  (kg) : quantité de composés organiques émis

$P_i$  (kPa) : pression de vapeur partielle saturée du composé  $i$  à la température  $T$

$P_T$  (kPa) : pression totale du système

$M_v$  (g.mole<sup>-1</sup>) : masse molaire du composé  $i$

$F_{\text{inerte}}$  (m<sup>3</sup>/h) : débit de purge du gaz inerte entrant dans la cuve

$R$  (= 8.31 J moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits

$T$  (K) : température du gaz émis

$t$  (h) : durée du balayage de gaz

On suppose que la phase vapeur est à l'équilibre avec le liquide lorsque le débit de gaz est inférieur à **170 m<sup>3</sup>/h**.

Lorsque le débit de balayage est supérieur à **170 m<sup>3</sup>/h**, on considère que les vapeurs de sortie sont saturées à **25%**.

### Sources

Document EIIP, Chapitre 8 (2005) [4]

Réglementation NESHAP (1998) [6]

### Hypothèses et approximations:

- La phase vapeur est parfaitement mélangée.
- Les approximations faites sur le niveau de saturation des vapeurs émises sont discutées dans le document EPA 1994 (appendix B).

Le degré de saturation dépend de la géométrie spécifique de la cuve et des conditions à l'interface liquide-vapeur.

100% et 25% de saturation ( $S$ ) sont des valeurs qui permettent de ne pas sous-estimer les émissions mais elles restent réalistes.

Une valeur de 100% peut être approchée lors d'une agitation forcée ou de barbotage à l'azote.

Ces valeurs de saturation ont été déterminées en faisant varier le débit pour une géométrie de cuve donnée ( $V_{\text{libre}} = 3.2 \text{ m}^3$  pour les cuves agitées) alors que le volume libre influence aussi le degré de saturation.

De plus, un saut de 1 à 0.25 lorsqu'on se trouve à la limite peut paraître gênant surtout compte tenu de la forte incitation à réduire les ventilations pour limiter les pertes inutiles de solvants.

- Les débits de purges typiquement utilisés dans l'industrie sont de l'ordre de 30 à 50 m<sup>3</sup>/h.
- Pour les cuves à ventilation, les débits sont de l'ordre de 5000 à 6000 m<sup>3</sup>/h.
- Pour les cuves non agitées, les mesures ont montrées que la saturation ne dépassait jamais 10%.

### ***Paramètres à entrer et domaines de validité***

| Purge 2                       | Paramètre | Origine - Calcul       | Domaine de validité du paramètre                                       |
|-------------------------------|-----------|------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| propriétés physico-chimiques  |           | cf. partie 3-2         |                                                                        |
| données du procédé            | T         | mesuré                 | domaine correspondant à la validité des équations d'Antoine ou autres. |
|                               | F         | connu                  | plus le débit est élevé, plus la saturation est faible                 |
|                               | t         | connu                  | il faut que l'état stationnaire soit installé                          |
| caractéristiques de la source | S         | fonction de F          | 25% ou 100%                                                            |
|                               | V         | dimensions du matériel | plus l'espace libre est grand plus saturation est faible               |

***Tableau 12 : Paramètres à connaître pour le modèle 2 de purge***

### ***Applications du modèle***

Ce modèle est utilisé pour les étapes d'inertage ou de balayage d'un gaz dans une cuve. Il peut aussi être utilisé pour des opérations de barbotage (S=1 pour tout F).

On peut traiter des cas avec un seul composé où avec un mélange de composés. C'est le modèle préconisé par la réglementation américaine.

Pour les émissions récupérées à l'aide d'un condenseur, on peut utiliser l'équation 3.1.4.C avec T égal à la température de la cuve de réception du condensat et les pressions partielles déterminées à T.

### Modèle 3 – avec calcul du facteur de saturation

#### Equations

Ce modèle part du modèle 2 et ajoute un facteur de saturation spécifique pour chaque COV émis.

L'équation suivante permet de calculer la quantité d'un composé volatil émis ; pour les émissions totales, on somme les émissions de chaque composant.

$$E_i = E_{inerte} \frac{S_i p_i^{sat}}{p_i^{sat}} = S_i p_i^{sat} M_i * \frac{F_{nc} t}{RT} * \frac{P_T}{P_T - p_i^{sat}} \quad (\text{éq. 3.1.4.D})$$

Le facteur de saturation d'un solvant dépend du coefficient de transfert de masse  $K_i$ , de l'aire de la surface du liquide dans la cuve et de la pression partielle du solvant.

Quand, à l'état stationnaire, le débit d'émission est égal au débit d'évaporation. On obtient l'équation suivante :

$$S_i = \frac{p_i}{p_i^{sat}} = \frac{K_i A}{K_i A + F_{inerte} + S_i F_i^{sat}} \quad (\text{éq. 3.1.4.E})$$

La solution quadratique réaliste de cette équation s'exprime :

$$S_i = \frac{-(K_i A + F_{inerte}) + \sqrt{(K_i A + F_{inerte})^2 + 4 F_i^{sat} K_i A}}{2 F_i^{sat}} \quad (\text{éq. 3.1.4.F})$$

Pour utiliser des paramètres connus, on exprime le débit du composé i saturé :

$$F_i^{sat} = F_{inerte} \frac{p_i^{sat}}{(P_T - p_i^{sat})} \quad (\text{éq. 3.1.4.G})$$

Le coefficient de transfert de masse est calculé en utilisant l'équation ci-après. On utilise un composé de référence qui est habituellement l'eau. On peut utiliser un rapport de masses molaires souvent plus accessible qu'un rapport de coefficients de diffusion.

$$K_i = K_0 \left( \frac{D_i}{D_0} \right)^{2/3} = K_0 \left( \frac{M_0}{M_i} \right)^{1/3} \quad (\text{éq. 3.1.4.H})$$

$E_i$  (kg) : quantité du composé i émis

$S_i$  : facteur de saturation du composé i

$P_i^{sat}$  (kPa) : pression de vapeur partielle saturée du composé i à la température T

$P_{\text{inerte}}^{\text{sat}}$  (kPa) : pression de vapeur partielle saturée du gaz inerte à la température  $T$   
 $P_T$  (kPa) : pression totale du système  
 $M_i, M_0$  (g.mole<sup>-1</sup>) : masse molaire du composé  $i$  et de l'eau (=18 g/mole)  
 $A$  (m<sup>2</sup>) : aire de la surface du liquide dans la cuve  
 $F_{\text{inerte}}$  (m<sup>3</sup>/h) : débit de purge du gaz inerte entrant dans la cuve  
 $F_i^{\text{sat}}$  (m<sup>3</sup>/h) : débit d'émission des vapeurs saturées de composé  $i$  entrant dans la cuve  
 $R$  (= 8.31 J moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits  
 $T$  (K) : température du gaz émis  
 $t$  (h) : durée du balayage de gaz  
 $K_i$  (m/h) : coefficient de transfert de masse du composé  $i$  (attention, souvent exprimé en cm/s)  
 $K_0$  (= 0.83 cm/s = 29.88 m/h) : coefficient de transfert de masse de l'eau  
 $D_i, D_0$  (cm<sup>2</sup>/s) : coefficients de diffusion

### **Sources :**

---

Document EIIP, Chapitre 8 (2005) [4]  
 Document EIIP, Chapitre 16 (2004) [5]  
 Hatfield, J. A., *Environmental Progress* (Avril 2004) [15]

### **Hypothèses et approximations:**

---

- La phase vapeur est parfaitement mélangée (de même pour le coefficient de transfert de masse de référence où on a un système parfaitement mélangé). Avec cette hypothèse on se place dans le pire des cas.
- La cuve est à l'état stationnaire : le taux d'évaporation de COV est égal au taux d'émission de COV dans le courant émis.

### Paramètres à entrer et domaines de validité

| Purge 3                       | Paramètre                       | Origine - Calcul                | Domaine de validité du paramètre                                               |
|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| propriétés physico-chimiques  | $M, P_i^{sat}, P_{inerte}, D_i$ | cf. partie 3-2                  |                                                                                |
|                               | $K_i$                           | calculé avec l'équation 3.1.7.E | valable pour un bon mélange de la phase vapeur, favorisé sous régime turbulent |
| données du procédé            | T                               | connu                           | domaine correspondant à la validité des équations d'Antoine ou autres          |
|                               | $F_{inerte}$                    | connu                           | plus le débit est élevé, mieux la phase vapeur est mélangée                    |
|                               |                                 |                                 | valable pour un taux de renouvellement $F_{inerte}/V < 5/\text{minute}$        |
|                               | t                               | connu                           | il faut que l'état stationnaire soit installé                                  |
| caractéristiques de la source | A                               | dimensions du matériel          | plus la surface est petite, plus le transfert de masse a du mal à se faire     |

**Tableau 13 : Paramètres à connaître pour le modèle 3 de purge**

### Applications du modèle

Ce modèle est appliqué dans les mêmes cas que ceux décrits pour le modèle précédent.

Le paramètre limitant de ce modèle peut être le taux de renouvellement du volume libre de la cuve : débit de purge ( $\text{m}^3/\text{min}$ ) / volume libre ( $\text{m}^3$ ).

Ce paramètre prend en compte à la fois le débit du gaz et le volume libre, influençant tout deux la saturation des vapeurs. Des études [5] ont montré que ce modèle est réaliste jusqu'à un taux de renouvellement d'air de **5 par minute**.

Au delà, le transfert de masse n'est plus seulement diffusif et il faudrait tenir compte d'un transfert de masse convectif, lequel augmente les émissions.

Pour un taux de renouvellement supérieur à 5/min, le modèle 2 peut donc sous-estimer les émissions.

## Modèle 4

Des modèles un peu plus complexes peuvent être élaborés à partir de corrélations telles que les études d'évaporation menées par MacKay et Matsugu dans lesquelles les coefficients de transfert de masse sont exprimés en fonction de la vitesse du vent au dessus du liquide, la dimension de la surface et les propriétés physico-chimiques du liquide.

Le modèle ci-dessous est exposé en détail dans le guide de la FIPEC [7] avec des unités S.I. Il est recommandé pour les cuves ventilées par le document EPA 1994 (Appendix B) ainsi que dans le cas de couche huileuse épaisse en surface dans les stations de traitement d'eau [3].

La corrélation utilisée est issue de l'évaporation de surfaces non agitées mais en ajustant la vitesse du vent au dessus du liquide. On peut appliquer ce modèle à des cuves agitées ventilées pour tenir compte de la turbulence du système.

La première version du logiciel COV Expert utilise cette approche pour les cuves ventilées.

### **Equations**

$$E_i = 3600 * K_i * c_i * A * t \quad (\text{éq. 3.1.4.I})$$

$$K_i = k_i * K_{eq} \quad (\text{éq. 3.1.4.J})$$

$$k_i = (4.83 * 10^{-3}) (u_{10})^{0.78} (Sc_G)^{-0.67} (d_e)^{-0.11} \quad (\text{éq. 3.1.4.K})$$

$$K_{eq} = \frac{P_i \rho_a M_{liq}}{\rho_{org} M_{air} P_0} \quad (\text{éq. 3.1.4.L})$$

$E_i$  (kg) : quantité du composé i émis

$t$  (h) : durée de l'opération

$c_i$  (kg/m<sup>3</sup>) : concentration de la substance i dans la phase organique

$A$  (m<sup>2</sup>) : aire de liquide en contact avec le courant gazeux (égale à celle de la cuve)

$K_i$  (m.s<sup>-1</sup>) : coefficient global de transfert de masse de la phase organique vers l'air

$K_{eq}$  : coefficient de partition entre la phase gazeuse et la phase liquide organique (constante d'équilibre)

$k_i$  (m.s<sup>-1</sup>) : coefficient de transfert de masse du composé i

$u_{10}$  (m/s) : vitesse de l'air au-dessus du liquide. Nous retiendrons une estimation de la vitesse moyenne (1.5 fois la vitesse de l'air au niveau de la trappe)

$Sc_G (= \mu_a / (\rho_a D_i))$  : nombre de Schmidt de l'air

$d_e$  (m) ( $m = 2(A/\pi)^{0.5}$ ) : diamètre effectif de la cuve de surface libre  $A$  (m<sup>2</sup>)

$\mu_a (= 1.81 * 10^{-4} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C})$  : viscosité de l'air

$\rho_a (= 1.2 * 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3} \text{ à } 25^\circ\text{C})$  : densité de l'air

$D_i$  (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) : coefficient de diffusion du composé i dans l'air

$P_0$  (kPa) : pression atmosphérique

$p_i$  (kPa) : pression partielle de vapeur du composant  $i$   
 $\rho_{org}$  : densité de la phase organique (entre 0.9 et 1.5 g.cm<sup>-3</sup>)  
 $M_{air}$  (=29 g.mol<sup>-1</sup>) : masse molaire de l'air  
 $M_{liq}$  (g.mol<sup>-1</sup>) : masse molaire moyenne de la phase liquide

### **Sources**

---

Guide FIPEC [7]  
Document EPA. AP-42 section 4.3 [8]

### **Hypothèses et approximations**

---

La corrélation (éq. 3.1.4.K) a été déterminé pour des surfaces non agitées, en prenant la vitesse de l'air 10 mètres au dessus de la surface du liquide.

Dans notre application, il est nécessaire d'estimer la valeur de la vitesse juste au dessus du liquide.

Le guide FIPEC propose de prendre **1.5 fois** la vitesse de l'air au niveau de la trappe que l'on détermine avec le débit et la surface de la trappe. Cet ajustement prend en compte la vitesse du liquide dû à l'agitation.

Cependant, le flux d'air dans une cuve n'est pas uniforme, la surface est agitée et il peut même y avoir des éclaboussures si on ajoute du liquide.

De plus, la vitesse n'étant pas uniforme sur toute la surface du liquide, il est difficile d'obtenir une valeur moyenne.

Ce modèle est à utiliser avec prudence étant donné que la corrélation a été développée pour un système relativement différent de l'application que l'on veut en faire.

## Paramètres et domaines de validité

| Purge 4                       | Paramètre                       | Origine - Calcul       | Domaine de validité du paramètre                                           |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| propriétés physico-chimiques  | $P_i, D_i, \rho_{org}, M_{liq}$ | cf. partie 3-2         |                                                                            |
| données du procédé            | T                               | connu                  | domaine correspondant à la validité des équations d'Antoine ou autres      |
|                               | $C_i$                           | connu                  |                                                                            |
|                               | t                               | connu                  | il faut que l'état stationnaire soit installé                              |
|                               | $u_{10}$                        | à déterminer           | difficile à déterminer si u variable sur la surface                        |
| caractéristiques de la source | A                               | dimensions du matériel | plus la surface est petite, plus le transfert de masse a du mal à se faire |

**Tableau 14 : Paramètres à connaître pour le modèle 4 de purge**

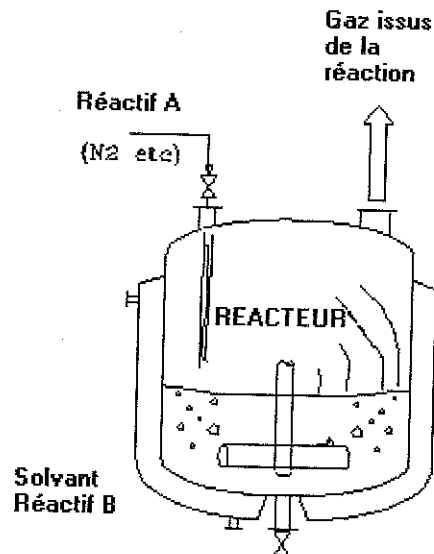
Ce modèle utilise des paramètres difficiles d'accès tels que la vitesse au dessus du liquide et le coefficient de diffusion qui peut être trouvé dans des tables ou estimé.

### Applications du modèle

Ce modèle s'applique dans les mêmes cas que les modèles 2 et 3.

Il est peut être plus approprié pour les cuves ventilées (forts débits). Pour les inertages à l'azote, le modèle 2 est préférable.

### 3.1.5 FORMATION D'UN GAZ LORS D'UNE REACTION CHIMIQUE



**Figure 5 : Schéma de réacteur. Formation de gaz pendant une réaction**

Certains procédés génèrent des gaz provenant d'une réaction chimique.

La stœchiométrie des gaz d'émission est généralement déterminée par la chimie du procédé.

Ce modèle est très proche du modèle de purge d'une cuve partiellement remplie. On calcule le débit de gaz émis qu'on insère dans l'équation 3.1.4.C (partie 3.1.4, modèle 2) à la place de  $F_{\text{inerte}}$ .

#### Equation

Ce modèle est très proche du modèle de purge d'une cuve partiellement remplie, on calcule le débit de gaz émis qu'on insère dans l'équation 3.1.4.A (même équation que 3.1.4.C modèle 2 de purge).

$$E_{\text{cov}} = \sum p_i M_i * \frac{F_{\text{réac}} t}{RT} * \frac{P_T}{P_T - \sum p_j} \quad (\text{éq. 3.1.5.A})$$

$$F_{\text{réac}} = \frac{D_m RT}{P_T Mv_{\text{réac}}} \quad (\text{éq. 3.1.5.B})$$

$F_{\text{réac}}$  (m<sup>3</sup>/h) : débit d'émission du gaz issu de la réaction

$D_m$  (kg/h) : débit massique d'émission du gaz issu de la réaction

$P_T$  (kPa) : pression totale du système

$Mv_{\text{réac}}$  (g.mole<sup>-1</sup>) : masse molaire du gaz issu de la réaction

$R$  (= 8.31 J moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits

$T$  (K) : température du gaz émis

## Sources

Document EIIP, Chapitre 16 (2004) [5]  
Réglementation NESHAP (1998) [6]

## Hypothèses :

- La phase vapeur est parfaitement mélangée.
- Les gaz qui s'échappent sont saturés avec les vapeurs des composés volatilisés dans le réacteur.

Cependant d'autres paramètres doivent être pris en considération pour estimer la quantité réelle de gaz qui quitte le système.

Par exemple, si le gaz produit est partiellement soluble dans les solvants alors il faut considérer la part qui n'est pas dissoute. Si on ne connaît pas la solubilité du gaz produit, on fait l'hypothèse que 100% des gaz produits s'échappent du réacteur par l'évent.

## Paramètres à entrer et domaines de validité

| Formation de gaz              | Paramètre          | Origine - Calcul                           | Domaine de validité du paramètre                                      |
|-------------------------------|--------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| propriétés physico-chimiques  | M, P <sub>i</sub>  | cf. partie 3-2                             |                                                                       |
|                               | M <sub>vréac</sub> |                                            |                                                                       |
| données du procédé            | T                  | connu                                      | domaine correspondant à la validité des équations d'Antoine ou autres |
|                               | D <sub>m</sub>     | stoechiométrie et cinétique de la réaction |                                                                       |
|                               | t                  | connu                                      | il faut que l'état stationnaire soit installé                         |
| caractéristiques de la source | V                  | dimensions du matériel                     | plus l'espace libre est grand plus la saturation est faible           |

**Tableau 15 : Paramètres à connaître pour le modèle de formation d'un gaz**

## Applications du modèle

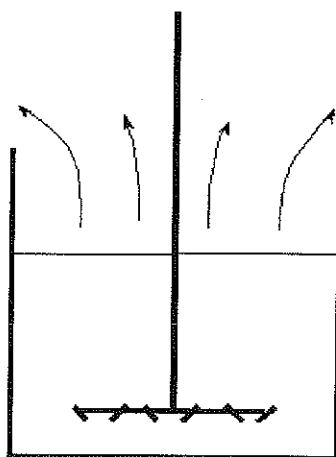
Ce modèle s'applique essentiellement dans des réacteurs lorsque la réaction produit un ou plusieurs composants gazeux.

On peut traiter des cas où il y a aussi un balayage de gaz inerte dans le réacteur :

$$E_{\text{cov}} = \sum p_i M_i * \frac{(F_{\text{réac}} + F_{\text{inerte}})t}{RT} * \frac{P_T}{P_T - \sum p_j} \quad (\text{éq. 3.1.5.C})$$

Pour des émissions piégées par un condenseur, on utilise l'équation 3.1.5.A et 3.1.5.C en utilisant la température du réservoir de réception T<sub>C</sub> du condensat et les pressions partielles déterminées à T<sub>C</sub>.

### 3.1.6 EVAPORATION DE SURFACE



**Figure 6 : Evaporation de surface dans une cuve ouverte**

Lorsque la surface d'un composé organique est en contact avec l'air ambiant, des émissions ont lieu par évaporation. Ce cas peut se présenter lorsqu'on a un déversement accidentel d'un composé sur le sol ou lorsqu'une cuve est laissée à l'air libre. Des modèles complexes d'évaporations peuvent être utilisés pour déterminer les émissions des déversements. Nous nous intéressons à des modèles simples qui nécessitent un nombre limité de paramètres.

| Cas                    | Modèle   | Commentaires                                     |
|------------------------|----------|--------------------------------------------------|
| Evaporation de surface | Modèle 1 | Plus approprié pour les déversements extérieurs  |
| Evaporation de surface | Modèle 2 | Fournit des estimations majorantes des émissions |

**Tableau 10 : Modèles d'évaporation de surface**

### **Equations**

---

L'équation suivante peut être appliquée :

$$E_i = \frac{M_i \cdot K_i \cdot A \cdot P_i \cdot 3600 \cdot t}{R \cdot T} \quad (\text{éq. 3.1.6.A})$$

Le coefficient de transfert de masse du composé à la phase gazeuse ( $K_i$ ) se calcule avec les équations 3.1.6.B si on a accès aux coefficients de diffusion et 3.1.6.C sinon :

$$K_i = 0.00250 \cdot V^{0.78} \cdot \left( \frac{D_i}{0.298} \right)^{2/3} \quad (\text{éq. 3.1.6.B})$$

$$K_i = 0.00250 \cdot V^{0.78} \cdot \left( \frac{18}{M} \right)^{2/3} \quad (\text{éq. 3.1.6.C})$$

$E_i$  (kg) : quantité du composé  $i$  émis

$P_i$  (kPa) : pression de vapeur partielle ou totale du composé  $i$  à la température  $T$

$M_i$  (g.mole<sup>-1</sup>) : masse molaire du composé  $i$  et de l'eau (=18 g/mole)

$A$  (m<sup>2</sup>) : aire de la surface du liquide

$R$  (= 8.31 J moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits

$T$  (K) : température ambiante

$t$  (h) : durée d'exposition

$K_i$  (m/s) : coefficient de transfert de masse du composé  $i$  (attention, souvent exprimé en cm/s)

$D_i$  (cm<sup>2</sup>/s) : coefficients de diffusion

### **Sources :**

---

Guide FIPEC [7]

Document EIIP, Chapitre 8 (2005) [4]

### **Hypothèses et approximations**

---

- On utilise la température du liquide que l'on considère constante (on ne prend pas en compte le réchauffement solaire par exemple).
- La vitesse d'évaporation est constante dans le temps.
- Cette corrélation a été développée pour évaluer les émissions de surfaces exposées aux vents naturels. L'utilisation normale utilise les vitesses de vents prises à 10 mètres d'altitude. L'équation est donc valable pour des déversements extérieurs.

Cependant, pour les évaporations à l'intérieur d'un bâtiment, le modèle doit être utilisé avec prudence. La vitesse à 10 m dans un bâtiment n'a pas la même signification qu'à l'extérieur étant donné le profil de température différent. Il faudrait utiliser une estimation de la vitesse de l'air juste au dessus du liquide, spécifique au site, tout en gardant à l'esprit que ce modèle peut sous estimer les émissions (la vitesse à 10 m normalement utilisée est plus élevée que la vitesse juste au dessus du liquide ; en prenant la vitesse juste au dessus de la surface on sous estime les émissions).

- Dans le cas d'un déversement en espace ouvert, le rayon de déversement peut parfois être estimé. Si on ne connaît que le volume déversé on peut faire l'approximation que le liquide s'étend uniformément formant une flaque d'environ 1 centimètre d'épaisseur.
- Dans le cas de cuves agitées, la vitesse de l'air doit être ajustée pour tenir compte du mouvement du liquide. Le logiciel COV Expert ajoute 1m/s à la vitesse de l'air dans l'atelier pour tenir compte de l'agitation.
- Les émissions calculées au moyen de ce modèle sont réduites de **90%** lorsque la cuve est munie d'un couvercle.

#### ***Paramètres à entrer et domaines de validité***

| Evaporation de surface        | Paramètre                       | Origine - Calcul                                   | Domaine de validité du paramètre |
|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------|
| propriétés physico-chimiques  | M, P <sub>i</sub>               | cf. partie 3-2                                     |                                  |
|                               | D <sub>i</sub> , D <sub>o</sub> |                                                    |                                  |
| données du procédé            | t                               | durée d'exposition                                 |                                  |
| caractéristiques de la source | A                               | dimensions du matériel ou de la surface recouverte |                                  |
|                               | T                               | souvent température ambiante                       |                                  |
|                               | v (m/s)                         | mesure ou estimation                               |                                  |

**Tableau 16 : Paramètres à connaître pour le modèle 1 d'évaporation de surface**

#### ***Applications du modèle***

Ce modèle est applicable pour les cuves ouvertes non agitées ou les déversements accidentels. Il est plus approprié pour les émissions à l'extérieur mais peut aussi modéliser les émissions dans un atelier.

Dans le cas de cuves agitées, il faut ajuster la vitesse de l'air pour tenir compte du mouvement du liquide.

Pour les cuves couvertes, on peut utiliser ce modèle et prendre 10% des émissions obtenues.

## Modèle 2

$$E_i = \frac{M_i \cdot K_i \cdot A \cdot 3600 \cdot t \cdot P_i^{sat}}{R \cdot T} \quad (\text{éq. 3.1.7.D})$$

Le coefficient de transfert de masse du composé à la phase gazeuse ( $K_i$ ) se calcule avec l'équation 3.1.4.H du modèle 3 de purge (avec  $K_0$  coefficient pour l'eau).

$$K_i = K_0 \left( \frac{D_i}{D_0} \right)^{2/3} = K_0 \left( \frac{M_0}{M_i} \right)^{1/3} \quad (\text{éq. 3.1.7.E})$$

$E_i$  (kg) : quantité du composé  $i$  émis

$P_i^{sat}$  (kPa) : pression de vapeur partielle ou totale saturée du composé  $i$  à la température  $T$

$M_i$  (g.mole<sup>-1</sup>) : masse molaire du composé  $i$

$A$  (m<sup>2</sup>) : aire de la surface du liquide

$R$  (= 8.31 J moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits

$T$  (K) : température ambiante

$t$  (h) : durée d'exposition

$K_i$  (m/s) : coefficient de transfert de masse du composé  $i$  (attention, souvent exprimé en cm/s)

$K_0$  (= 0.83 cm/s = 29.88 m/h) : coefficient de transfert de masse de l'eau

$D_i, D_0$  (cm<sup>2</sup>/s) : coefficients de diffusion

### Sources

Crowl & Louvar, « Chemical Process Safety, Fundamentals with applications» (2002) [16]

Document EIIP, Chapitre 8 (2005) [4]

Document EIIP, Chapitre 16 (2004) [5]

### Hypothèses et approximations

- On utilise la température du liquide que l'on considère constante (on ne prend pas en compte le réchauffement solaire par exemple).
- La vitesse d'évaporation est constante dans le temps.
- Le paramètre vitesse de l'air est remplacé par un coefficient de transfert de masse de référence constant. On considère que la phase vapeur au dessus du liquide est parfaitement mélangée. Cette hypothèse est rarement vérifiée mais on se place dans un cas majorant. Les émissions ainsi calculées peuvent être parfois surestimées surtout lorsque l'atelier présente peu de courants d'air.

- L'équation d'origine est :

$$E_i = \frac{M_i \cdot K_i \cdot A \cdot 3600 \cdot t \cdot (P_i^{sat} - P_i)}{R \cdot T}$$

Pour la plupart des cas, on considère que :

$$P^{sat} \gg p_i$$

en négligeant  $P_i$ , la pression de vapeur réelle du composé  $i$  à proximité du liquide.

### **Paramètres à entrer et domaines de validité**

Les paramètres à entrer à l'exception de la vitesse du vent sont les mêmes que pour le modèle 1.

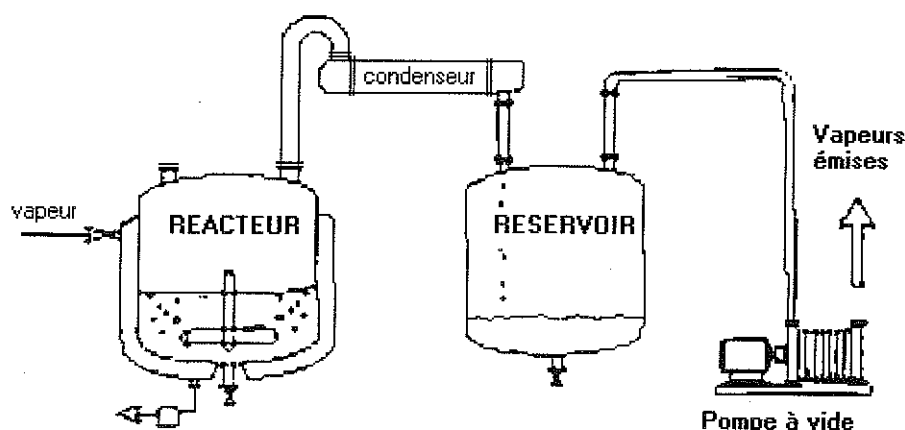
### **Applications du modèle**

Ce modèle est applicable pour les cuves ouvertes non agitées ou les déversements accidentels.

Il est pratique quand on ne connaît pas la vitesse du vent au dessus du liquide.

Il peut être employé lorsqu'on ne cherche pas une estimation précise des émissions mais plutôt un ordre de grandeur des émissions dans le cas le plus majorant.

### 3.1.7 OPERATIONS DE MISE SOUS VIDE



**Figure 7 : Schéma d'opération sous vide (par pompe à vide)**

Le vide est utilisé lors d'opérations de distillation ou de séchage pour abaisser le point d'ébullition de solvant. Dans le cas d'une distillation sous vide, le solvant est vaporisé puis condensé à basse température et collecté dans une autre cuve. Dans le cas d'un séchage de solide, le produit est placé dans un séchoir rotatif ou dans une étuve où le vide est appliqué. Ensuite, on chauffe et on condense les vapeurs avant de les collecter.

Les émissions de COV sont issues de l'air éliminé du système par la pompe à vide où par le système d'éjection. Pour le séchage de solide, un balayage d'azote peut être appliqué. Le système de mise sous vide doit éliminer cet azote supplémentaire, l'air qui s'est infiltré dans le système par des fuites ainsi que les vapeurs dues aux déplacements de volume du condensat dans la cuve de réception.

#### **Equations**

$$E_i = M_i n_{\text{inerte}} \frac{p_i}{p_{\text{inerte}}} = M_i n_{\text{inerte}} \frac{p_i}{P_s - p_i} \quad (\text{éq. 3.1.7.A})$$

$$n_{\text{inerte}} = n_{\text{fuites}} + n_{\text{déplacement}} + n_{\text{balayage}} \quad (\text{éq. 3.1.7.B})$$

Les pertes de gaz strictement dues à la mise sous vide sont celles des fuites de la pompe dues à la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la cuve. Elles sont calculées à partir des conditions des gaz en sortie car le débit de fuite est connu dans les conditions d'utilisation où est déterminé préalablement.

$$n_{\text{fuites}} = 10^3 \frac{P_s \cdot F_v \cdot t}{R \cdot T_{\text{sortie}}} \quad (\text{éq. 3.1.7.C})$$

Les pertes dues au déplacement de volume, quand elles ont lieu, sont calculées aux conditions de pression et température régnant dans la cuve de réception après le condenseur.

$$n_{\text{déplacement}} = 10^3 \frac{P_i \cdot V_c}{R \cdot T_c} \quad (\text{éq. 3.1.7.D})$$

Les pertes dues au balayage de gaz sont calculées dans les conditions normales de température et de pression car le débit est connu pour les conditions normales.

$$n_{\text{balayage}} = 10^3 \frac{P_{st} \cdot F_{\text{inerte}} \cdot t}{R \cdot T_{st}} \quad (\text{éq. 3.1.7.E})$$

$E_i$  (kg) : quantité du composé  $i$  émis

$P_i$  (kPa) : pression de vapeur partielle ou totale saturée du composé  $i$  à la température  $T$

$P_s$  (kPa) : pression de fonctionnement du système

$M_i$  (g.mole<sup>-1</sup>) : masse molaire du composé  $i$

$n_{\text{inerte}}$  (moles) : nombre de moles total de gaz inerte éliminé du système

$n_{\text{fuites}}$  (moles) : nombre de moles de gaz inerte provenant des fuites du système

$n_{\text{déplacement}}$  (moles) : nombre de moles de gaz provenant de la collecte du condensat

$n_{\text{balayage}}$  (moles) : nombre de moles de gaz provenant du balayage d'azote

$t$  (h) : durée de l'opération

$F_v$  (m<sup>3</sup>/h) : débit de fuite de l'appareillage de mise sous vide.

$V_c$  (m<sup>3</sup>) : volume déplacé par les vapeurs condensées

$T_c$  (K) : température dans la cuve de réception des vapeurs condensées

$P_{st}$  (KPa) : pression normale (standard conditions en anglais) d'utilisation du gaz de purge (=101.3kPa)

$F_{\text{inerte}}$  (m<sup>3</sup>/h) : débit du gaz de purge aux conditions normales (standard conditions en anglais)

$T_{st}$  (K) : température normale (standard conditions en anglais) (=273K)

$R$  (= 8.31 J moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits

---

### Sources

Document EIIP, Chapitre 16 (2004) [5]

Réglementation NESHAP (1998) [6]

---

### Hypothèses et approximations

Les vapeurs de sortie sont saturées par les vapeurs du liquide condensé.

### ***Paramètres à entrer et domaines de validité***

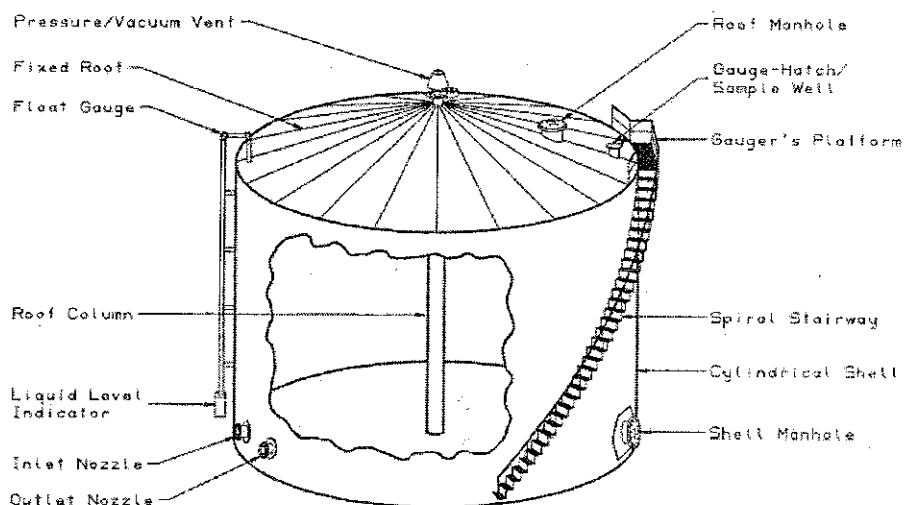
| Opérations sous vide          | Paramètre | Origine - Calcul                                         | Domaine de validité du paramètre                            |
|-------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| propriétés physico-chimiques  | $M, P_i$  | cf. partie 3-2                                           |                                                             |
| données du procédé            | $P_s$     | connu                                                    |                                                             |
|                               | Finerte   |                                                          |                                                             |
|                               | $T_c$     |                                                          | par rapport à la validité des équations d'Antoine ou autres |
|                               | $t$       | durée de l'opération                                     |                                                             |
|                               | $V_c$     |                                                          |                                                             |
| caractéristiques de la source | $F_v$     | caractéristique du matériel ou déterminé par des mesures |                                                             |
|                               | $P_{st}$  | pression atmosphérique                                   |                                                             |
|                               | $T_{st}$  | souvent température ambiante                             |                                                             |

***Tableau 17 : Paramètres à connaître pour le modèle d'opérations sous vide***

### ***Applications du modèle***

Ce modèle est valable pour toutes les opérations qui nécessitent des conditions de vide, notamment des opérations de distillation et de séchage.

### 3.1.8 STOCKAGE DES SOLVANTS :



**Figure 8 : schéma d'une cuve de stockage à toit fixe**

Les cuves de stockage principalement utilisées dans l'industrie chimique sont des cuves à toit fixe.

En exploitation, les équipements de stockage subissent des pertes provoquées par deux mécanismes :

- Pertes par respiration ( $P_R$ ) :

Pertes à volume constant, elles sont dues aux dilatations et contractions de la phase vapeur, provoquées par les variations de température dans la journée.

Au cours de la journée, sous l'action des variations de la température ambiante, la température de la phase vapeur et celle de la phase liquide varient. Compte tenu des capacités calorifiques très différentes entre gaz et liquide, la température des deux phases ne varie pas de façon identique. En outre la composition de la phase vapeur est régulée non pas par la température moyenne de la phase solvant, mais par celle de la surface du liquide.

Pour évaluer les pertes par respiration, il convient donc d'évaluer les variations journalières de température de la phase vapeur, compte tenu de l'amplitude thermique du lieu où se trouvent le stockage et les variations de pression correspondantes. Ces variations de pression sont liées à la fois à la dilatation de la vapeur et à la variation de pression de vapeur du solvant accompagnant les élévations et baisses de température de la surface de la phase liquide.

Il est donc nécessaire de connaître les variations journalières de température de l'air ambiant, l'apport calorifique dû au rayonnement solaire direct sur les installations de stockage pour en déduire les températures minimales et maximales de la masse du liquide, de la surface du liquide et de la phase vapeur.

- Pertes de fonctionnement ( $P_F$ ) :

Pertes dues aux chargements et déchargements qui modifient le volume libre au-dessus du liquide.

Le remplissage du réservoir crée une surpression dans le réservoir et donc une évacuation de la vapeur contenue au dessus du liquide.

Les pertes totales de stockage se calculent avec l'équation :

$$P_T = P_R + P_F$$

Les pertes dues au stockage sont traitées dans l'AP-42; les équations sont décrites et transcrites en unités SI dans le guide de la FIPEC. [7]

Les hypothèses de fonctionnement des équipements sont :

- Une pression interne proche de la pression atmosphérique,
- Un matériel sans fuites incontrôlées de liquide et de vapeurs.

## Equations

---

### Pertes par respiration

Ces pertes peuvent s'exprimer de la façon suivante:

$$P_R = 365 V_v \cdot \text{conc}_v K_E \cdot K_S \quad (\text{éq. 3.1.8.A})$$

$P_R$  (kg/an) : pertes annuelles

365 (constante) : nombre de jours par an

$K_E$  : le coefficient d'expansion de la phase vapeur (cf. éq. 3.1.8.N)

$V_v$  ( $\text{m}^3$ ) : volume d'espace libre au dessus du liquide. (cf. éq. 3.1.8.B)

$K_S$  : facteur de saturation de la phase vapeur (cf. éq. 3.1.8.U)

$\text{conc}_v$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) : concentration en vapeur de solvant de l'air du volume au dessus du liquide (éq. 3.1.8.H)

En multipliant  $K_E$  qui représente l'expansion et  $V_v$  qui représente le volume libre, on obtient le volume de vapeur évacué par jour.

$\text{conc}_v$  représente la concentration du solvant si le volume est complètement saturé en solvant.  $K_S$  représente le taux de saturation du volume d'air. En multipliant  $\text{conc}_v$  et  $K_S$ , on obtient la concentration moyenne en solvant du volume d'air au dessus du liquide.

Le produit  $V_v \cdot \text{conc}_v \cdot K_E \cdot K_S$  nous permet donc de calculer la masse de solvant évacuée en moyenne quotidiennement. En multipliant par le nombre de jours par an, soit 365, on obtient  $L_S$ , la perte annuelle en masse de solvant.

### Détermination de $V_v$

$$V_v = \pi R_c^2 h_v \quad (\text{éq. 3.1.8.B})$$

$V_v$  (m<sup>3</sup>) : volume de l'espace libre

$R_c$  (m) : rayon du réservoir

$h_v$  (m) : hauteur équivalente de la phase vapeur

$h_v$  est égale à la hauteur d'un cylindre dont le rayon est égal à celui de l'espace rempli de vapeur y compris le volume du cône ou du dôme qui surmontent la partie cylindrique.

$$h_v = h_c - h_L + h_E \quad (\text{éq. 3.1.8.C})$$

$h_c$  (m) : hauteur de la partie cylindrique du réservoir

$h_L$  (m) : hauteur moyenne du liquide

$h_E$  (m) : hauteur équivalente du toit de la citerne

- Pour un toit conique,  $h_E$  est déterminé grâce aux équations suivantes :

$$h_E = \frac{1}{3} h_{T0} \quad (\text{éq. 3.1.8.D})$$

$$h_{T0} = P_{T0} \cdot R_c \quad (\text{éq. 3.1.8.E})$$

$h_{T0}$  (m) : hauteur de la partie conique du réservoir

$R_c$  (m) : rayon de la partie cylindrique du réservoir

$P_{T0}$  : pente de la partie conique du toit. Si cette pente est inconnue, on emploie la valeur par défaut de 0.0625 m/m, et on a alors  $h_{T0} = 0.0625 R_c$ .

- Pour un dôme,  $h_E$  peut être calculé par l'équation suivante :

$$h_E = h_{T0} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{6} \left( \frac{H_R}{R_S} \right)^2 \right] \quad (\text{éq. 3.1.8.F})$$

$$\text{Avec : } h_{T0} = R_D - \sqrt{(R_D^2 - R_C^2)} \quad (\text{éq. 3.1.8.G})$$

$h_{T0}$  (m) : hauteur du dôme.

$R_c$  (m) : rayon du réservoir.

$R_D$  (m) : rayon du dôme.

Ces équations sont directement obtenues par calcul de géométrie sur les volumes.

Les valeurs de  $R_D$  s'étagent entre 1.6 et 2.4  $R_C$ . Si la valeur exacte est inconnue, on retiendra à sa place le diamètre du réservoir. Dans ce dernier cas les équations se réduisent à  $h_{T0}=0.268.R_C$  et  $h_E=0.137.R_C$ .

On peut remarquer que le volume libre au dessus du liquide peut être calculé de manière plus simple. En effet, si le volume de liquide présent dans la cuve est connu, on peut soustraire ce volume de liquide au volume total de la cuve pour obtenir le volume libre.

#### Détermination de $conc_V$

Le terme  $conc_V$  se calcule en supposant que la vapeur se comporte comme un gaz parfait :

$$conc_V = \frac{M_V P_{VA}}{RT_{LS}} \quad (\text{éq. 3.1.8.H})$$

$conc_V$  (kg/m<sup>3</sup>) : concentration en vapeur de solvant de l'air du volume libre.

$M_V$  (g/mole) : masse molaire de la vapeur.

$P_{VA}$  (kPa) : pression de vapeur à la surface du liquide à la température journalière moyenne

$R$  (8,314J/mol.K) : constante des gaz parfaits

$T_{LS}$  (K) : température journalière moyenne à la surface du liquide

La masse moléculaire moyenne  $M_V$  est celle de la substance contenue dans le réservoir ou déterminée à partir de la composition de la phase liquide s'il s'agit d'un mélange. Dans ce dernier cas on applique la formule

$$M_V = \sum y_i . M_i \quad (\text{éq. 3.1.8.I})$$

$$y_i = \frac{p_i}{P_V} \quad (\text{éq. 3.1.8.J})$$

$M_i$  (g/mole) : masse molaire du composé  $i$

$y_i$  : fraction molaire du composé  $i$  dans la phase vapeur.

$p_i$  (kPa) : tension de vapeur du composant  $i$  multipliée par la fraction molaire dans le liquide

$P_V$  (kPa) : tension de vapeur totale de la phase organique, somme des tensions de vapeur de tous les constituants  $P_V = \sum p_i$

La température moyenne à la surface  $T_{LS}$  peut se calculer grâce à l'équation suivante :

$$T_{LS} = 0.44T_{AM} + 0.56T_{LM} + 0.00503\alpha I \quad (\text{éq. 3.1.8.K})$$

$T_{LS}$  (K) : température journalière moyenne à la surface du liquide

$T_{AM}$  (K) : température ambiante moyenne

$T_{LM}$  (K) : température du liquide

$\alpha$  : absorbance solaire du revêtement du réservoir (cf. annexe 2)

-DRC-09-103316-03785A-

$I$  ( $J.cm^{-2}.jour^{-1}$ ) : facteur d'insolation journalière

La température moyenne ambiante journalière  $T_{AM}$  se calcule par :

$$T_{AM} = \frac{(T_{Amax} + T_{Amin})}{2} \quad (\text{éq. 3.1.8.L})$$

$T_{AM}$  (K) : température ambiante journalière

$T_{Amax}$  (K) : température ambiante maximum journalière

$T_{Amin}$  (K) : température ambiante minimum journalière

$T_{Amax}$  et  $T_{Amin}$  sont obtenues auprès des services météorologiques de la région.

La température de la masse du liquide  $T_{LM}$  est calculée par la formule suivante

$$T_{LM} = T_{AM} + 3.33\alpha - 0.55 \quad (\text{éq. 3.1.8.M})$$

$T_{AM}$  (K) : température ambiante journalière

$T_{LM}$  (K) : température du liquide dans sa masse

$\alpha$  : absorbance solaire du revêtement du réservoir (cf. annexe 2)

### Détermination de $K_E$

$$K_E = \frac{\Delta T_V}{T_{LS}} + \frac{\Delta P_V - \Delta P_S}{P_A - P_{VA}} \geq 0 \quad (\text{éq. 3.1.8.N})$$

$\Delta T_V$  (K) : amplitude thermique journalière de la vapeur

$T_{LS}$  (K) : température journalière moyenne à la surface du liquide

$\Delta P_V$  (kPa) : amplitude journalière de pression

$\Delta P_S$  (kPa) : amplitude de tarage de la soupape de mise à l'atmosphère

$P_A$  (kPa) : pression atmosphérique

$P_{VA}$  (kPa) : pression de vapeur à la surface du liquide à la température journalière moyenne

$$\Delta T_V = 0.72\Delta T_A + 0.0155\alpha I \quad (\text{éq. 3.1.8.O})$$

$\Delta T_V$  (K) : amplitude thermique journalière de la vapeur

$\Delta T_A$  (K) : amplitude thermique journalière ambiante

$\alpha$  : absorbance solaire du revêtement du réservoir (cf. annexe 2)

$I$  ( $\text{J.cm}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ ) : facteur d'insolation journalière

$$\Delta P_V = P_{V_{\max}} - P_{V_{\min}} \quad (\text{éq. 3.1.8.P})$$

$\Delta P_V$  (kPa) : amplitude journalière de pression

$P_{V_{\max}}$  (kPa) : pression de vapeur à la température maximale de la surface du liquide (déterminé avec l'équation d'Antoine à  $T_{LS_{\max}}$ )

$P_{V_{\min}}$  (kPa) : pression de vapeur à la température minimale de la surface du liquide (déterminé avec l'équation d'Antoine à  $T_{LS_{\min}}$ )

$$T_{L_{\min}} = T_{LS} - 0.25\Delta T_V \quad (\text{éq. 3.1.8.Q}) ; T_{L_{\max}} = T_{LS} + 0.25\Delta T_V \quad (\text{éq. 3.1.8.R})$$

$\Delta P_S$  est calculée par la formule :

$$\Delta P_S = P_{S_{\max}} + P_{S_{\min}} \quad (\text{éq. 3.1.8.S})$$

$\Delta P_S$  (kPa) : amplitude de tarage de la soupape de mise à l'atmosphère

$P_{S_{\max}}$  (kPa) : valeur absolue de la pression de tarage de la soupape (émission)

$P_{S_{\min}}$  (kPa) : valeur absolue de la pression de tarage de la soupape (admission)

Si on ne dispose pas d'information sur les valeurs exactes des pressions de tarage, on peut prendre les valeurs par défaut de 0.2 kPa pour  $P_{S_{\min}}$  et  $P_{S_{\max}}$ .

Si les pressions de tarage de la soupape de mise à l'atmosphère sont supérieures à 7.0 kPa les pertes par respiration peuvent être négligées.

Si la valeur obtenue pour  $K_E$  est négative, le réglage de la soupape est suffisamment élevé pour empêcher les pertes par respiration, et  $K_E$  doit être pris nul.

$\Delta T_A$  peut être estimé de la façon suivante :

$$\Delta T_A = T_{A\max} - T_{A\min} \quad (\text{éq. 3.1.8.T})$$

$\Delta T_A$  (K) : amplitude thermique journalière ambiante

$T_{A\max}$  (K) : maximum de la température ambiante journalière

$T_{A\min}$  (K) : minimum de la température ambiante journalière

#### Détermination de $K_S$

$$K_S = \frac{1}{1 + 0.1114 \cdot P_{vA} \cdot h_v} \quad (\text{éq. 3.1.8.U})$$

$K_S$  : facteur de saturation de la vapeur rejetée par l'événement

$P_{vA}$  (kPa) : pression de vapeur à la surface du liquide à la température journalière moyenne

$h_v$  (m) : représente la hauteur d'un cylindre de diamètre  $D$  (le diamètre du réservoir) dont le volume est équivalent au volume d'espace libre au dessus du liquide du réservoir, en incluant le volume sous le toit. (éq. 3.1.8.C).

Cette équation est une corrélation déterminée en s'inspirant d'un modèle analytique. Ce dernier n'est pas utilisable directement car il fait intervenir un coefficient de transfert massique global non calculable avec les données actuelles. La corrélation a été développée en utilisant les résultats de campagnes de mesures (34 points).

#### Pertes de fonctionnement

Les pertes de fonctionnement peuvent être estimées par la formule :

$$P_F = \frac{M_v \cdot P_{vA} \cdot Q}{8.31 \cdot T_A} \quad (\text{éq. 3.1.8.V})$$

$P_F$  (kg/an) : pertes annuelles en fonctionnement

$T_A$  (K) : température moyenne annuelle

$M_v$  (g/mol) : masse molaire moyenne de la vapeur

$P_{vA}$  (kPa) : pression de vapeur à la température moyenne journalière de la surface du liquide en kPa

$Q$  (m<sup>3</sup>) : consommation annuelle (capacité moyenne multipliée par le nombre de remplissage)

La formule originale fait intervenir deux facteurs sans dimension,  $K_N$  et  $K_P$ , dont la valeur est égale à 1 pour les liquides organiques autres que le pétrole brut et pour des nombres de remplissages inférieurs à 36 par an, ce qui est d'une façon générale le cas dans les industries chimiques.

## 3.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Les bases de données existantes utilisées dans le présent document sont listées en annexe 2.

### Composition des phases

La loi des gaz parfaits est utilisée pour calculer le nombre de moles contenu dans un volume de gaz.

$$PV = nRT \quad (\text{éq. 3.2.A})$$

Les lois de Dalton et d'Amagat permettent de calculer le nombre de moles d'un composé spécifique dans la phase vapeur de la cuve à partir des pressions partielles et des volumes partiels.

$$n_i = \frac{p_i V}{RT} \quad (\text{éq. 3.2.B}) \quad ; \quad n_i = \frac{P v_i}{RT} \quad (\text{éq. 3.2.C})$$

n (mole) : nombre de moles de gaz

$n_i$  (mole) : nombre de moles du composé i

P (kPa) : Pression du gaz

V ( $\text{m}^3$ ) : Volume

T (K) : Température

R ( $= 8.31 \text{ J moles}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) : constante des gaz parfaits

$p_i$  (kPa) : pression partielle du composé i

$v_i$  ( $\text{m}^3$ ) : volume partiel du composé i

La fraction molaire dans un liquide est nécessaire pour calculer la pression partielle à partir de la loi de Raoult. Elle peut être exprimée avec la fraction massique :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} = \frac{w_i / M_i}{\sum \left( w_i / M_i \right)} \quad (\text{éq. 3.2.D})$$

$x_i$  : fraction molaire du composé i dans la phase liquide

$n_{\text{total}}$  (mole) : nombre total de moles de solvants dans la phase liquide

$n_i$  (mole) : nombre de moles du composé i dans le liquide

$w_i$  : fraction massique de la phase liquide

$M_i$  (g/mol) : masse molaire du composé i

La pression d'un système s'exprime :

$$P_S = P_{\text{inerte}} + P_v = P_{\text{inerte}} + \sum (p_i) \quad (\text{éq. 3.2.E})$$

$P_S$  (kPa) : Pression du gaz

$P_{\text{inerte}}$  (kPa) : Pression partielle des composés inertes (air, azote, etc.)

$P_v$  (kPa) : Pression de vapeur au dessus du liquide

$p_i$  (kPa) : Pression de vapeur partielle du composé i

La fraction molaire d'une espèce dans la phase vapeur s'exprime selon l'équation 2.2.F.

$$y_i = \frac{p_i}{P_v} \quad (\text{éq. 3.2.F})$$

La masse molaire moyenne de la phase vapeur s'exprime selon l'équation 3.2.G.

$$M_v = \sum (y_i M_i) \quad (\text{éq. 3.2.G})$$

### Pression de vapeur des composés purs

Tous les liquides et certains solides ont une pression de vapeur qui peut être mesurée. Pour les composés purs la pression de vapeur ne dépend que de la température.

De nombreuses relations mathématiques permettent d'estimer la pression de vapeur dans une certaine gamme de températures.

- *Equation de Clapeyron :*

$$\ln(P_i) = A - \frac{B}{T} \quad (\text{éq. 3.2.H})$$

$P_i$  = pression de vapeur du composé pur

$T$  (K) = température

$A$  = constante empirique

$B = \frac{\Delta H_v}{R\Delta Z_v}$  ( $\Delta H_v$  : enthalpie de vaporisation ;  $\Delta Z_v$  : facteur de compressibilité)

$R$  (= 8.31 J moles<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfaits

$A$  et  $B$  peuvent être déterminés mathématiquement à partir de deux couples (pression, température).

Ce modèle n'est pas aussi précis que les autres modèles qui retiennent un nombre plus important de coefficients.

- *Equation d'Antoine*

L'équation d'Antoine est une modification de l'équation de Clapeyron. C'est une des équations les plus utilisées pour estimer la pression de vapeur d'un composé pur.

$$\ln(P_i) = \left( A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \right) \quad (\text{éq. 3.2.I})$$

$P_i$  = pression de vapeur du composé pur

$T$  (K) = température

$A_i, B_i, C_i$  : constantes d'Antoine (cf. annexe 2)

Les constantes d'Antoine peuvent être trouvées dans plusieurs publications.

Les constantes dans la littérature sont valables sur une certaine gamme de températures. Les coefficients utilisés doivent correspondre à la gamme de températures d'utilisation du composé.

Il est important de noter que les unités de pression et de température sont associées aux coefficients d'Antoine répertoriés dans la littérature.

Attention dans les formules :

- La température peut être exprimée en degré Celsius, Kelvin, Fahrenheit ou Rankin,
- La pression de vapeur peut aussi être exprimée en différentes unités (atm, mmHg, kPa, psia),
- Enfin on peut avoir un logarithme népérien (ln) ou un logarithme décimal (log).

Il est donc conseillé de calculer une ou deux pressions de vapeurs connues pour vérifier que le modèle est valable par rapport aux coefficients utilisés, aux unités de pression et de température.

- *Autres équations*

Equation de Riedel-Plank-Miller :

$$\ln P_i = A + \frac{B}{T} + CT + DT^3 \quad (\text{éq. 3.2.J})$$

Equation de Rankine-Kirchoff :

$$\ln P_i = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (\text{éq. 3.2.K})$$

Equation de Riedel :

$$\ln P_i = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (\text{éq. 3.2.L})$$

La pression de vapeur d'un composé dans une solution.

- *Conditions d'équilibre idéal – loi de Raoult*

Des conditions de pression de vapeur idéales existent quand il n'y a pas de fortes interactions entre les molécules. C'est normalement le cas quand la taille des molécules est équivalente et que les forces d'attraction entre des molécules identiques sont égales aux forces d'attraction entre des molécules de type différent.

Des conditions d'équilibre idéal sont typiquement présentes lorsqu'une solution est entièrement constituée de composés non polaires tels que les solvants organiques (toluène, heptane, hexane, etc.).

Dans des conditions idéales, on utilise la loi de Raoult :

$$p_i = x_i P_i \quad (\text{éq. 3.2.M})$$

$p_i$  = pression de vapeur partielle du composé  $i$

$P_i$  = pression de vapeur du composé  $i$  pur

$x_i$  = fraction molaire du composé  $i$  dans le liquide

Cette équation est recommandée pour calculer la pression de vapeur lorsqu'on a un mélange de composés miscibles.

Lorsqu'on a un mélange aqueux dilué, la réglementation américaine préconise d'utiliser la loi d'Henry pour calculer la pression de vapeur partielle.

- *Equilibre non idéal – Coefficient d'activité.*

Dans de nombreux cas, des conditions idéales ne sont pas présentes. C'est particulièrement vrai pour les solutions contenant des composés polaires ou qui sont attirés par d'autres composés de la solution.

Il faut alors utiliser un coefficient d'activité (cf. équation 3.2.N).

Le coefficient d'activité peut être déterminé par des données de pressions de vapeur connues.

$$p_i = x_i \phi_i P_i \quad (\text{éq. 3.2.N})$$

$p_i$  = pression de vapeur partielle du composé  $i$

$P_i$  = pression de vapeur du composé  $i$  pur (calculé avec l'équation d'Antoine 3.2.I)

$x_i$  = fraction molaire du composé  $i$  dans le liquide

$\phi_i$  = coefficient d'activité

Le coefficient d'activité peut être calculé par des méthodes plus complexes (exemple : UNIFAC, ASOG) programmées sur ordinateur, mais qui sont peu praticables par calcul manuel. Les corrections apportées sont à comparer avec les simplifications requises afin de réduire l'ensemble des fabrications d'un site à un nombre raisonnable de formulations types. La complexité apportée par le calcul des coefficients d'activité n'est souvent pas justifiée.

Ceci est d'autant plus vrai que les valeurs de ces coefficients diffèrent fortement de 1 ne se rencontrent que dans le cas de très faibles concentrations qui ne contribuent que très peu à la pression de vapeur totale ou dans le cas de mélanges peu compatibles.

Si les lois de Raoult et Henry ne sont pas applicables, le coefficient d'activité ne peut pas être déterminé. La réglementation américaine suggère d'utiliser alors la somme des pressions de vapeur de chaque composant comme la pression de vapeur partielle de la totalité des COV au dessus du liquide.

Le cas des mélanges à plusieurs phases est aussi un cas complexe car un composé a une certaine solubilité dans chacune des phases. Un composé peut se partager entre les deux phases. A l'équilibre, la pression de vapeur  $p_i$  est la même au dessus des deux phases liquides. Les lois vues précédemment ne prennent pas correctement en compte ce phénomène.

Pour traiter ce cas, le logiciel Emission Master [18] (voir partie 3.3) calcule  $p_i$  pour chaque composé dans chaque phase et utilise ensuite la pression calculée la plus élevée pour chaque composé. Le logiciel considère la concentration d'équilibre maximale.

### 3.3 MOYENS DE CALCULS

Les calculs peuvent être réalisés avec plusieurs outils.

- A la main : méthode peu couteuse s'il y a peu de composés et des procédés simples. Cependant, les calculs sont laborieux et le coût augmente si les procédés sont complexes.
- Feuilles de calcul : pas couteux et permet une certaine automatisation. Cependant, la qualité des bases de données de propriétés physiques et des équations est limitée.
- Logiciels : bases de données complètes et résultats sécurisés mais le coût initial est assez important.

Dans notre étude nous avons utilisé principalement un logiciel français COV Expert et la version de démonstration d'un logiciel américain Emission Master.

Voici une description de ces deux logiciels :

COV Expert : logiciel développé par la FIPEC (Fédération des Industries des Peintures, Encres, couleurs, Colles et adhésifs). Il permet de faire l'inventaire des émissions annuelles d'un site de production. Les procédés simulés sont caractéristiques de l'industrie des peintures encres et colles (opérations de dispersion, d'empattage, de broyage) ; le logiciel prend aussi en compte toutes les sources possibles (déversements, stockages, fuites d'équipements, etc.).

EmissionMaster [18] : ce logiciel est un logiciel américain développé par la société Mitchellscientific. Celle-ci est à l'origine de nouveaux modèles. Leur outil est plutôt centré sur le procédé de fabrication et permet de simuler une grande variété de procédés par un enchaînement d'opérations émettrices de COV.

Ce logiciel cible les postes de l'industrie chimique de synthèse et de l'industrie pharmaceutique qui sont décrits dans la partie 3.2.

Le tableau suivant décrit toutes les étapes qui peuvent être traitées par ces logiciels. Les modèles cités font référence aux modèles décrits dans la partie 3.1.

|                           |                                                 |                                              | COVExpert                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | EmissionMaster                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Opérations de fabrication | Chargement de cuve                              | Cuve initialement vide                       | Modèle 1. avec S = 1. La première version ne traite que les cuves initialement vides. Les calculs se font automatiquement lors de la 1ere étape de fabrication et toujours à température ambiante (20°C).                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Modèle 1 (S=1)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                           |                                                 | Cuve partiellement remplie                   | La dernière version du logiciel permettra de traiter tout les cas (avec <b>Modèle 1</b> ). (voir Emission Master version 7.1.0.8)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Version 7.1.0.8 (dém) : <b>Modèle 1</b> (S=1). Pour le calcul des pressions de vapeur on prend la composition de chaque partie (partie chargée et partie présente) au début du chargement. On ne tient pas compte du mélange des composés entrant et déjà présents. Cette démarche peut surestimer les émissions (surtout pour un chargement par submersion ou le courant entrant n'est pas en contact avec l'air).<br><u>Version 7.2 : <b>Modèle 2</b> avec calcul du facteur de dilution</u> |
|                           | Elévation de température                        | échauffement inférieur au point d'ébullition | <b>Modèle 1</b> . On ne peut pas aller jusqu'aux températures proches du point d'ébullition sinon on surestime les émissions.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | <b>Modèle 2</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|                           |                                                 | échauffement jusqu'au point d'ébullition     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Pour les distillations, le logiciel utilise le <b>Modèle 2</b> mais il faut considérer une température juste avant le point d'ébullition.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                           | Dépressurisation                                |                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>Modèle 2</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|                           | Purge ou balayage d'un gaz inerte               | Cuve vide                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>Modèle 1</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|                           |                                                 | Cuve partiellement remplie                   | <u>1ere version du logiciel</u> : <b>Modèle 2</b> (avec S = 100%) pour les inertages à l'azote ; <b>Modèle 4</b> pour les cuves ventilées. Pour les cuves ouvertes ventilées la vitesse de l'air est calculée à partir du débit de l'air d'extraction en supposant que sa vitesse moyenne est provoquée par un passage à travers une surface égale à au quart de l'aire de la cuve<br><u>2eme version du logiciel</u> : <b>Modèle 3</b> dans tous les cas (calcul automatique du facteur de saturation) | <u>Version démo</u> : <b>Modèle 2</b> : On peut choisir le coefficient de saturation mais il n'est pas calculé automatiquement                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                           | Formation d'un gaz lors d'une réaction chimique |                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>Modèle 1</b> , il faut connaître la nature et la masse de gaz formé                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|                           | Evaporation de surface                          |                                              | <b>Modèle 1</b> pour les déversements. Pour les cuves ouvertes on rajoute 1m/s à la vitesse du vent pour tenir compte de l'agitation des cuves. (Pour les cuves avec couvercle on prend 10% des émissions)                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|                           | Opérations de mise sous vide                    |                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Opérations diverses       | Régénération de solvant                         |                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | doit être modélisé par un procédé de distillation                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                           | Nettoyage                                       |                                              | Bilan matière à partir des masses de solvants utilisés et de l'extrait sec moyen des solvants à régénérer                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | doit être modélisé par un modèle de chargement                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Fuites d'équipements      |                                                 |                                              | Facteurs d'émissions                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Conditionnement           |                                                 |                                              | <b>Modèle 1</b> de chargement (S=1 pour les petits conditionnements; S=0,8 pour les containers, futs, vracs)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | modèle de chargement                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Traitement des eaux usées |                                                 |                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Réservoirs de stockage    |                                                 |                                              | <b>Modèle 1</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>Modèle 1</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Déversements accidentels  |                                                 |                                              | <b>Modèle 1</b> d'évaporation de surface                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

**Tableau 18 : Modèles utilisés par COV Expert et Emission Master**

#### **4. COMMENTAIRES**

Ce travail de synthèse recense et analyse les modèles thermodynamiques qui permettent d'évaluer les émissions de COV des procédés de l'industrie chimique fonctionnant de façon discontinue.

Il permet :

- d'avoir une vision d'ensemble des postes de l'industrie chimique dont les émissions de COV peuvent être estimées par calcul,
- de répertorier les modèles existants, leurs conditions d'utilisation et les paramètres importants qui influencent l'évaluation des émissions de COV,
- de connaître les logiciels d'estimation d'émissions existants,
- de fournir un guide permettant d'avoir une vision synthétique de tous les modèles existants en français et en unités SI. Ce guide orientera le lecteur dans le choix d'un modèle et dans la mise en place d'une telle démarche.

Les modèles d'émissions présentent l'avantage d'être une méthode d'évaluation moins coûteuse et nettement plus fiable que la réalisation de campagnes de mesure.

Cette méthode constitue donc une alternative intéressante à la mesure pour estimer les émissions de solvants organiques des procédés discontinus. Elle doit permettre aux industriels de mieux connaître leurs émissions et de limiter les pertes de solvant.

#### **5. BIBLIOGRAPHIE**

[1] – « Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Volume I : Stationary Point and Area Sources, Fifth Edition, AP-42 ».- U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, North Carolina.

Adresse Internet : <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html>

[2] – « Control of Volatile Organic Emissions of Synthesized Pharmaceutical Products », U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, North Carolina, EPA-450/2-78-029.

[3] – « Control of Volatile Organic Compound Emissions from batch Processes - Alternative Control Techniques Information Document », U.S. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, North Carolina, EPA-450/R-94-020. (1994)

[4] – EIIP document series- Volume II, Chapter 8, « Methods for Estimating Air Emissions from Paint, Inks and other Coating Manufacturing Facilities »– February 2005.

Adresse Internet : <http://www.epa.gov/ttn/chief/eiip/techreport/volume02/index.html>

[5] – EIIP document series- Volume II, Chapter 16, draft, « Methods for Estimating Air Emissions from Chemical Manufacturing Facilities »– February 2004.

Adresse Internet : <http://www.epa.gov/ttn/chief/eiip/techreport/volume02/index.html>

[6] –« National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Pharmaceuticals Production » Subpart GGG. part 63.1257, Sept. 21, 1998

Adresse Internet : <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&sid=f0bd1162545fb64490e2359787752322&rgn=div8&view=text&node=40:11.0.1.1.1.3.16.8&idno=40>

[7] – « Les émissions de COV dans le secteur de la production des peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles et adhésifs ». Guide réalisé en collaboration par l'ADEME et la FIPEC.

[8] – « Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Volume I : Stationary Point and Area Sources, Fifth Edition, AP-42 ».Section 4.3 Waste Water Collection, Treatment and Storage - U.S. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, North Carolina.

Adresse Internet : <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html>

Logiciel WATER9 : <http://www.epa.gov/ttn/chief/software/water/index.html>

[9] – « Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Volume I : Stationary Point and Area Sources, Fifth Edition, AP-42 ».Section 7.1 Organic Liquid Storage Tank, Treatment and Storage - U.S. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, North Carolina.

Adresse Internet : <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html>

Logiciel Tanks : <http://www.epa.gov/ttn/chief/software/tanks/index.html>

[10] – FIRE (Factor estimation and retrieval) – Adresse Internet : <http://www.epa.gov/ttn/chief/software/fire/index.html>

[11] – « Protocol for Equipment Leak Emission Estimates».U.S. EPA, EPA-453/R-95-017. Office of Air Quality Planning and Standards. Office of Air and Radiation, Research Triangle Park, North Carolina,. (1994)

[12] - "Subsurface Addition Emission Model", Hatfield, J. A., Environmental Progress, Vol 24 No 1. (Avril 2005)

[13] - "Improved Algorithm for Estimating Process Emissions from Batch Heating", Hatfield, J. A., Environmental Progress, Vol. 17 No. 3, pp. 190-194 (Fall 1998).

[14] - "Improved Algorithm for Estimating Process Emissions from Batch Depressurization", Hatfield, J. A., Environmental Progress, Vol. 17 No. 3, pp. 195-198 (Fall 1998).

-DRC-09-103316-03785A-

[15] - « Estimate emissions from depressurization activities » Jimmy Peress, P.E, Chemical engineering progress. 2002, vol. 98 , no 5 , pp. 43 - 46

[16] - "A Model for Estimating Process Emissions from Purge Operations in Batch and Continuous Chemical Operations", Hatfield, J. A. Environmental Progress, Vol 23 No 1(Avril 2004).

[17] -« Chemical Process Safety, Fundamentals with applications» Crowl & Louvar. Second Edition. (2002) Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, NJ 07458

[18] – Adresse Internet : <http://www.mitchellscientific.com>

Manuel d'utilisation :

[http://www.mitchellscientific.com/downloads/Manual/Emission\\_Master\\_Manual.pdf](http://www.mitchellscientific.com/downloads/Manual/Emission_Master_Manual.pdf)

## **6. LISTE DES ANNEXES**

| <b>Annexes</b> | <b>Désignation précise</b>                           | <b>N° de pages</b> |
|----------------|------------------------------------------------------|--------------------|
| 1              | Postes traités par les différentes sources de modèle | 1                  |
| 2              | Bases de données des propriétés physico-chimiques    | 1                  |
| 3              | Logiciels                                            | 1                  |

## Annexe 1 - Postes traités par les différents modèles

|                           |                                                 | EPA               |                      |                   | NESHAP 1998          | Allan Hatfield - Mitchell Scientific | Jimmy Peress     | Fipec             |
|---------------------------|-------------------------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|--------------------------------------|------------------|-------------------|
|                           |                                                 | ATG 1994          | EIIP chapitre 8      | EIIP chapitre 16  |                      |                                      |                  |                   |
| Opérations de fabrication | Chargement de cuve                              | modèle 1 (sans S) | modèle 1 (avec S)    | modèle 1 (sans S) | subpart GGG          | Environmental progress               | Cepmagazine      | guide Ademe       |
|                           | Cuve vide                                       |                   |                      | modèle 1 (sans S) | modèle 1 (sans S)    |                                      |                  | modèle 1 (avec S) |
|                           | Cuve partiellement remplie                      |                   |                      | modèle 2          |                      | modèle 2                             |                  |                   |
|                           | Élévation de température                        | modèle 1          | modèle 1<br>modèle 2 | modèle 2          | modèle 1<br>modèle 2 | modèle 2                             | modèle faux      | modèle 1          |
|                           | Dépressurisation                                |                   |                      |                   | modèle 3             |                                      |                  |                   |
|                           | échauffement inférieur au point d'ébullition    |                   |                      |                   |                      |                                      |                  |                   |
|                           | échauffement jusqu'au point d'ébullition        |                   |                      |                   |                      |                                      |                  |                   |
|                           | émissions diffuses de la cuve                   | modèle 1          |                      | modèle 2          | modèle 1<br>modèle 2 | modèle 2                             | autre modèle (4) |                   |
|                           | émissions après passage par un condenseur       |                   |                      |                   | modèle 3             |                                      |                  |                   |
|                           | Purge ou balayage d'un gaz inerte               | modèle 1          |                      | modèle 1          | modèle 1             |                                      |                  |                   |
|                           | Formation d'un gaz lors d'une réaction chimique | modèle 2          | modèle 2<br>modèle 3 | modèle 3          | modèle 2             | modèle 3                             |                  | modèle 4          |
|                           | Evaporation de surface                          | modèle 1          |                      | modèle 1          | modèle 1             |                                      |                  |                   |
|                           | Opérations de mise sous vide                    |                   | modèle 1             | modèle 2          |                      |                                      |                  | modèle 1          |
|                           |                                                 |                   |                      | modèle 1          | modèle 1             |                                      |                  |                   |

Cas où les émissions sont piégées par un condenseur

## ANNEXE 2 - BASES DE DONNEES

Une base de données assez complète sur Internet permet d'obtenir les constantes d'Antoine, les constantes d'Henry et de nombreuses autres propriétés pour de nombreux composés :

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Autres sources :

### **Couples (Pression -Température) :**

Document EPA 1994 [3], Appendix A. Tableau A-1.

Document AP-42 [9], Tableau 7.1.3

CRC handbook of chemistry and physics, 85<sup>th</sup> Edition

**Constantes Equation générale**  $\ln P_i = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E$

Base de donnée DIPPER extrait dans : Document EPA 1994 [3], Appendix A. Tableau A-2.

Site Internet : <http://Aiche.org/dipper>

**Constantes Equation d'Antoine**  $\ln(P_i) = (A_i - \frac{B_i}{T + C_i})$

Document AP-42, section 7.1 [9], Tableau 7.1.5

Document AP-42, section 4.3 [8], Tableau 4.3.4

Guide FIPEC [7], Annexe 1

<http://www.mitchellscientific.com/AntoineQuery.htm>

### **Coefficients de diffusion**

Guide FIPEC [7], Annexe 1

Document AP-42, section 4.3 [8], Tableau 4.3.4

Méthode d'estimation du coefficient de diffusion dans :

**Handbook of chemical property estimation** – W.J. Lyman, W.F. Reehl, D.H. Rosenblatt- American Chemical Society Washington 1990.

### **Divers propriétés physiques :**

Organic solvent – Physical properties and methods of purification (4<sup>e</sup> edition) J.A. Riddick, W.K. Bunger, T.K. Sakano John Wiley New York 1986.

Les logiciels Tanks [9] et Water9 [8] contiennent aussi des bases de données relativement complètes.

### Annexe 3 - Logiciels

Les logiciels suivants permettent de calculer les émissions de COV de procédés industriels discontinus.

- **COV Expert.** FIPEC

Appliqué à l'industrie de fabrication de peintures, encres et colles.

- **Emission Master.** Mitchellscientific. [www.mitchellscientific.com](http://www.mitchellscientific.com)

Appliqué à la production batch de l'industrie pharmaceutique et de la chimie de spécialité.

- **Br-Calc.** HighPoint Software Services, Inc. [www.hpss.com](http://www.hpss.com)

Appliqué à la production batch de l'industrie pharmaceutique et de la chimie de spécialité.

- **Superpro designer.** Intelligen,inc. [www.intelligen.com](http://www.intelligen.com)

Ce logiciel n'est pas ciblé sur l'estimation des émissions. Il sert à modéliser, évaluer et optimiser des procédés de nombreux secteurs industriels. Il permet entre autres d'évaluer les émissions de COV.