

AGENT ANTIAGGLOMERANT BIODEGRADABLE ET SANS CYANURE POUR SEL DE DEGLAÇAGE

A. GIATTI

AKZONOBEL Industrial Chemicals, Amersfoort, Pays-Bas
anna.giatti@akzonobel.com

R. MINGOZZI

MVG, Ravenna, Italie
r.mingozzi@isadsali.it

ABRÉGÉ

L'agglomération du sel de déglacage est un problème important qui provoque l'agrégation des particules de sel rendant plus difficile l'opération d'épandage du sel sur les routes. Différents agents antiagglomérants ont été identifiés ces dernières décennies, parmi lesquels le ferrocyanure (également connu sous le nom d'hexacyanoferrate ou YPS) est le plus couramment utilisé. De ce fait, chaque année d'importantes quantités de ferrocyanure sont répandues dans l'environnement. Une gestion appropriée du sel, associée à l'application des meilleures pratiques du secteur, ne devrait comporter aucun impact négatif sur l'environnement. Néanmoins, à ce jour, aucune étude exhaustive sur l'existence dans l'environnement et les effets potentiels du ferrocyanure sur la qualité de l'eau n'a été réalisée. Cependant les données disponibles indiquent qu'une contamination du sol et de l'eau est possible dans certains cas particuliers, par exemple à proximité d'un site de stockage de sel et dans l'eau de ruissellement. Le remplacement du ferrocyanure par un agent antiagglomérant écologique éprouvé permettrait de résoudre ce problème. Une solution aqueuse contenant des produits de complexation des stéréoisomères de tartrates avec chlorure de fer (III) représente une alternative au ferrocyanure. Cet agent antiagglomérant est facilement biodégradable et par conséquent ne représente aucun risque pour l'environnement. Les propriétés antiagglomérantes des tartrates de fer ont été testées avec différents types de sel à l'échelle expérimentale et industrielle. Cet article présente les résultats des tests et compare les deux agents antiagglomérants.

1 INTRODUCTION

L'utilisation du sel (chlorure de sodium) sur les routes verglacées ou enneigées est une pratique très répandue. Le sel de déglacage est généralement transporté du site de production aux entrepôts, puis distribué. L'introduction en faibles quantités d'agents antiagglomérants permet d'éliminer les agglomérats ou les amas dans le sel qui doit en être dépourvu lors du stockage, du transport et de l'épandage sur les voiries. Il s'agit principalement de sels de ferrocyanure (ou hexacyanoferrate, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) qui exercent une action antiagglomérante une fois ajoutés au sel de déglacage. Par conséquent, chaque année d'importantes quantités de ferrocyanure sont répandues dans l'environnement. Les cyanures et complexes de cyanure métallique constituent de puissants inhibiteurs du métabolisme cellulaire, et ne sont pas facilement biodégradables. Par conséquent, la concentration de ces sels dans l'environnement doit être réduite au minimum et respecter les très faibles concentrations autorisées dans le sol et l'eau par la loi.

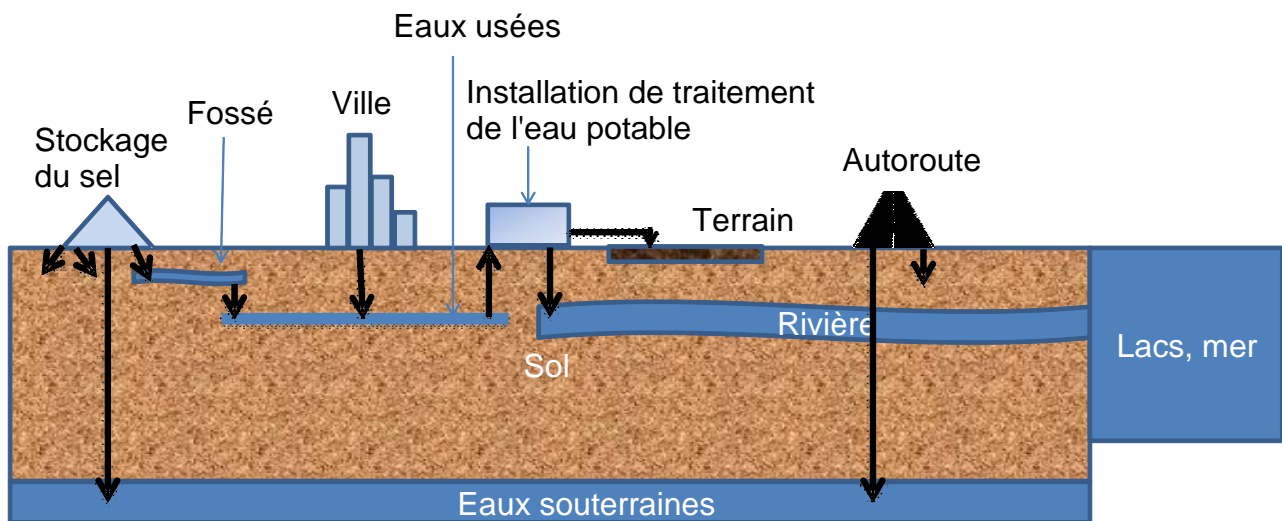


Figure 1 : les additifs salins peuvent contaminer le sol ou l'eau de différentes façons : par les eaux de ruissellement provenant d'un entrepôt de sel à proximité, ou par la fonte des neiges chargées de sel de déglacage. La neige fondue, traitée dans les installations ou les usines de traitement de l'eau potable, peut également être à l'origine d'effluents solides ou liquides chargés d'additifs salins. Les flèches noires représentées sur l'illustration ci-dessus, indiquent les flux pouvant contenir des dérivés salins.

Une gestion pertinente du sel, associée à l'application des meilleures pratiques du secteur, devrait permettre d'éviter tout impact négatif sur l'environnement et de ne pas dépasser les niveaux de cyanure admissibles. Néanmoins, dans certaines situations, le risque de contamination est bien présent, comme le montre l'exemple néerlandais.

Un produit de complexation des stéréo-isomères de tartrates contenant du chlorure de fer a été conçu comme une alternative sans cyanure au ferrocyanure. Cet article compare les deux additifs utilisés comme agents antiagglomérants dans les sels de déglacage ainsi que leur impact sur l'environnement.

2 LES CYANURES DE FER ET LES TARTRATES DE FER ET LEUR CARACTÈRE POLLUANT DANS L'ENVIRONNEMENT

2.1 Cyanures de fer

Le ferrocyanure est thermodynamiquement instable. Dans les conditions environnementales habituelles, la thermodynamique peut prédire la décomposition du ferrocyanure et la formation de cyanure, comme le montre la figure ci-dessous [1]. Cependant, sa décomposition est lente en l'absence de lumière. Sa demi-vie s'étend de quelques années à des centaines d'années, en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction. Par conséquent, dès lors que ce produit chimique pénètre dans l'environnement, il peut y rester plusieurs décennies, comme en témoigne le fait que d'anciennes usines à gaz, généralement polluées au ferrocyanure, sont encore contaminées aujourd'hui, même si les activités de production ont cessé dans les années 60 [1, 2].

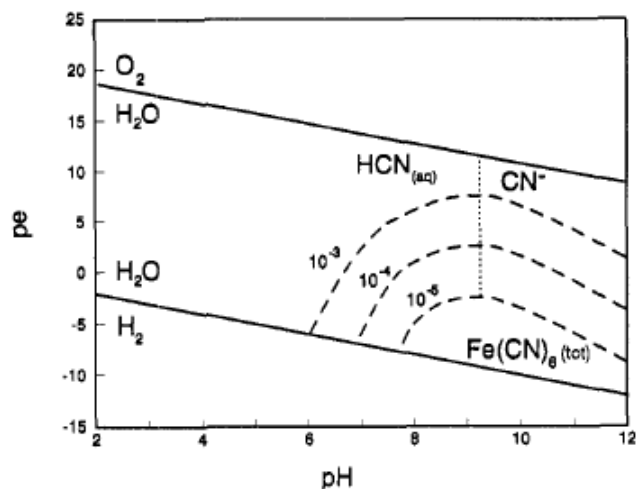


Figure 2 : prédominance d'espèces de cyanures en solution, en fonction du pH, du potentiel électronique (pE), et de la concentration totale en cyanure (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M) en équilibre avec du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à l'état solide, calculée en utilisant les équations indiquées dans le tableau 1. Dans la zone indiquée par $\text{Fe}(\text{CN})_6$, le cyanure est principalement présent dans une ou plusieurs des espèces complexées ; dans la zone restante, il est principalement présent sous des formes libres. Ca(t), 5 mM ; K(t), 1 mM ; force ionique, 0,01 M [1]

reaction	log K^0
(1) $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	13.0
(2) $\text{H}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCN}_{(\text{aq})}$	9.2
(3) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	43.9
(4) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaFe}(\text{CN})_6^-$	46.5
(5) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + \text{K}^+ \rightleftharpoons \text{KFe}(\text{CN})_6^{2-}$	45.4
(6) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	49.9
(7) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$	54.3
(8) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$	56.7
(9) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaFe}(\text{CN})_6^{2-}$	54.0
(10) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + 2\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^0$	55.3
(11) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + \text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CaHFe}(\text{CN})_6^-$	57.0
(12) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + \text{K}^+ \rightleftharpoons \text{KFe}(\text{CN})_6^{3-}$	52.4
(13) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + 2\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$	53.3
(14) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + \text{K}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{KHFe}(\text{CN})_6^{2-}$	55.7
(15) $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \text{ soil} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$	2.7

Tableau 1 : réactions d'équilibre chimique et constantes de formation (log K^0) utilisées pour calculer la spéciation du cyanure [1].

À la lumière du jour, la décomposition complète du ferrocyanure en cyanures se produit en quelques heures [3]. La biodégradabilité des cyanures (métalliques) a été décrite par R. Roshan et associés [4] et par A. Dursun [5]. Selon les conclusions de Roshan et associés : *la facilité avec laquelle les complexes de cyanures métalliques sont dégradés suit généralement leur ordre de stabilité chimique, dans lequel le cyanure libre correspond au cyanure le plus facilement dégradé et le cyanure de fer au cyanure le moins facilement dégradé*. Les complexes de cyanures de fer sont biodégradables, mais pas facilement biodégradables. La mobilité du ferrocyanure dans le sol dépend de sa forme chimique, comme le décrit l'ouvrage de Vries [6]. Le fer étant un métal très répandu dans le sol, la formation de bleu de Prusse ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$) est probable. La solubilité du bleu de

Prusse et sa mobilité dépendent fortement du pH du sol et de son potentiel d'oxydoréduction. L'adsorption sur les particules du sol et par conséquent la charge des particules ont également une influence importante sur la mobilité du ferrocyanure dans le sol.

2.2 Tartrates de fer

La dégradation des tartrates est catalysée par la présence de métaux, comme le fer, et également de la lumière. La photoréaction implique la réduction du Fe(III) en Fe(II), l'oxydation simultanée de l'acide tartrique, et finalement sa transformation en eau et en dioxyde de carbone, comme le décrivent Balzani et Carassiti [7]. Les tartrates de fer sont facilement biodégradables, comme le décrit J. Zhang [8]. Les substances facilement biodégradables sont biodégradables dans tous les écosystèmes aérobies, dont le sol. La demi-vie des tartrates dans les sols est considérée comme étant de 10 jours tout au plus [9]. Cette demi-vie courte, associée à la minéralisation des tartrates complexés avec du fer dans le sol, est conforme à sa biodégradabilité et fournit la preuve de sa transformation en dioxyde de carbone et en eau par les microorganismes. Les microorganismes sont également capables de réaliser cette dégradation en conditions anaérobies.

2.3 Classification de l'écotoxicité

Les informations écologiques sur l'écotoxicité des deux additifs peuvent être consultées dans les fiches de données de sécurité en référence [10, 11].

Le ferrocyanure est classé comme nocif pour les organismes aquatiques, et comme une substance pouvant engendrer des effets néfastes à long terme dans l'environnement aquatique. Les produits de complexation de tartrate de sodium et de chlorure de fer ne sont pas classés comme des substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT) ou très persistantes et très bioaccumulables (vPvB).

	Algues d'eau douce	Poisson d'eau douce	Microtoxines	Daphnie
Hexacyanoferrate (4-tétrapotassium, (OC-6-11)-	Toxicité non listée	100 mg/l, LC50 = 96 h 19 mg/l LC50 = 96 h	Toxicité non listée	23 mg/l, EC50 = 96 h
Produits de complexation de tartrate de sodium et de chlorure de fer	ErC50 : > 391 mg/l 72 h Espèces : Pseudokirchneriella subcapitata (algues vertes) Test OCDE 201 Concentration sans effet observé (CSEO) : 391 mg/l 72 h Espèces : Pseudokirchneriella subcapitata (algues vertes) Test OCDE 201	> 1 000 mg/l, LC50 = 96 h Espèces : Danio rerio (poisson zèbre) Test OCDE 203	Toxicité bactériologique : EC50 : > 1,08 mg/l, 3 h Espèces : boues activées Inhibition respiratoire Méthode : Test OCDE 209	> 980 mg/l, EC50= 48 h Espèces : Daphnia magna (Daphnie)

Tableau 2 : écotoxicité de l'hexacyanoferrate (4-tétrapotassium, (OC-6-11)-

	Persistance et dégradabilité	Potentiel bioaccumulatif	Mobilité dans le sol
Hexacyanoferrate (4-tétrapotassium, (OC-6-11)-	Non facilement biodégradable	Aucune information disponible	Aucune information disponible
Produits de complexation de tartrate de sodium et de chlorure de fer	Test de fiole fermée Facilement biodégradable D.B.O. > 70 %, 28 jours, Test de fiole fermée (OCDE 301D).	Aucune bioaccumulation	Aucune adsorption sur les particules solides du sol n'est attendue

Tableau 3 : persistance, dégradabilité, bioaccumulation et mobilité dans le sol

2.4 Comparaison entre le caractère polluant du ferrocyanure et le caractère polluant du tartrate de fer

Lorsque le ferrocyanure pénètre dans le sol, il peut y rester des décennies entières. Toutefois, en présence de lumière, il peut se dissocier et former des cyanures. Le ferrocyanure est classé comme nocif pour les organismes aquatiques, et comme une substance pouvant engendrer des effets néfastes à long terme dans l'environnement aquatique.

Lorsque des tartrates complexés avec du fer pénètrent dans le sol, ils deviennent partie intégrante du bassin organique naturel de faible poids moléculaire naturellement présent dans le sol. Ils se décomposent rapidement en dioxyde de carbone et en eau. Les tartrates complexés avec du fer ne sont pas classés comme des substances persistantes, bioaccumulables et toxiques.

3 CONTAMINATION AU CYANURE DU SOL ET DES EAUX SOUTERRAINES A PROXIMITÉ DES SITES DE STOCKAGE DE SEL DE DÉGLAÇAGE

Les meilleures pratiques en matière de sel de déglacement permettent de prévenir toute contamination de l'environnement par les cyanures. Néanmoins, dans certaines situations, les risques de contamination du sol ou de l'eau par le cyanure et ses dérivés sont plus élevés, par exemple à proximité des sites ou des entrepôts de stockage du sel. La contamination ne peut être détectée qu'après une analyse du sol et de l'eau. Aux Pays-Bas, les sites de stockage sont contrôlés dans des cas spécifiques : par exemple lorsqu'ils ne sont plus utilisés, lors d'un changement de propriétaire, dans le cadre d'activités d'extension ou de rénovation, ou encore lorsque la destination du site évolue (par exemple d'un usage industriel à un usage en milieu urbain). Par conséquent, le sol et les eaux souterraines pourraient être contaminés plus fréquemment que les études ne l'ont démontré à ce jour.

En général, le sel de déglacement est stocké en intérieur ou en extérieur, et les amas formés sont recouverts ou laissés à l'air libre. Aux Pays-Bas, le sel de déglacement est conservé principalement en intérieur. Les sources les plus courantes de contamination proviennent des sols endommagés ou du sel stocké temporairement dans des sites dont le sol, non étanchéifié, est perméable à l'eau ou à la saumure.



Figure 3 : stockage du sel en intérieur et situations où l'eau et la saumure peuvent pénétrer dans le sol

Les études réalisées sur les sites contaminés de stockage du sel aux Pays-Bas pendant la période 2002/2012 ont permis de déterminer la situation ci-dessous :



Figure 4 : sites contaminés au cyanure aux Pays-Bas, en raison du stockage de sels de déglacage sur la période 2002/2012 (points rouges).

Ville	Contamination du sol	Contamination des eaux souterraines	Année	Référence
Vollenhove	x	o	2009	[12]
Nuenen	x	o	?	[13]
Wageningen	x	x	2004	[14]
Wezep	x	x	2012	[15]
Vriezenveen	x	x	2011	[16]
Ijsselstein	x	x	?	[17]
Den Helder	x	x	?	[18]
Ede	x	x	2008	[19]
Assen	x	x	2011	[20]
Exloo	x	x	2008	[21]
Eijsden	x	x	2010	[22]
Akkrum	x	o	2010	[23]
Tiel	o	x	2006	[24]
Hilversum	x	o	2005	[25]
Raamsdonksveer	x	x	2011	[26]
Oosterhout	x	o	2006	[27]
Maasbommel	x	o	2008	[28]
Zwolle	x	x	2007	[29]
Velp	x	x	2011	[30]
Winschoten	x	x	2004	[31]
Gennep	x	o	2002	[32]
Haaksbergen	x	o	2003	[33]
Wierden	x	x	2010	[34]
Alphen aan de Rijn	o	x	2005 / 2011	[35]
Zwaagdijk	o	x	2009	[36]
Joure	x	x	1993/1998	[37]

Tableau 4 : sites néerlandais se trouvant à proximité des sites de stockage de sel de déglacage où une contamination du sol ou des eaux souterraines a été détectée sur la période 2002/2012. X = contamination détectée. O = absence de contamination.

Toutes les activités provoquant une pollution au cyanure doivent être interrompues lorsque du cyanure est détecté dans le sol ou les eaux souterraines, à des concentrations supérieures au seuil d'intervention. La pollution doit alors être supprimée, isolée ou déplacée. Les installations de stockage doivent être décontaminées lorsqu'une même zone doit être réutilisée pour le stockage du sel.

Les coûts de décontamination sont d'environ 100 € à 110 € par tonne de sol et d'environ 15 € par tonne d'eau. Si on considère les sites indiqués dans le tableau ci-dessus, ainsi que les volumes moyens d'eau et de sol contaminés au cyanure à traiter, il est possible de déterminer des coûts de décontamination indicatifs. Pour une quantité moyenne de sol traitée par site contaminé de 1 000 m³, le coût moyen de décontamination du sol sur chaque site de stockage est de 100 000 € à 110 000 €. Le volume d'eau contaminée oscillant entre 100 et 5 400 m³, le coût moyen du traitement de l'eau est de l'ordre de 1 500 € à 81 000 €. Ces coûts ne prennent pas en compte la reconstruction des installations de stockage, ni la zone environnante, ni même les autres coûts économiques afférents,

comme les conséquences découlant de l'impossibilité d'utiliser les installations de stockage durant les activités de décontamination et de restructuration.

La législation néerlandaise impose que la meilleure technologie possible soit appliquée en matière de protection de l'environnement. La Loi sur la protection des sols (Wet Bodembescherming Wbb) impose de prendre toutes les mesures nécessaires pour prévenir la récurrence d'une contamination de l'environnement. Par conséquent, une fois la décontamination du sol et de l'eau achevée, il faut reconstruire les sites de stockage du sel selon des critères stricts, et suivre les meilleures pratiques.



Figure 5 : reconstruction d'un entrepôt après décontamination. Le sol de l'entrepôt est supprimé et remplacé par un dallage étanche, le terrain autour de l'entrepôt est également restructuré, un revêtement protecteur est appliqué aux parois internes de l'entrepôt, et des procédures de meilleures pratiques sont adoptées.

4 QUALITE DES BOUES RESIDUAIRES DANS LES INSTALLATIONS DE TRAITEMENT DE L'EAU POTABLE EN ZONE URBAINE

Les ruissellements urbains et la neige fondue contenant du sel de déglacage chargé d'agents de déglacage (antiagglomérants) se déversent dans les réseaux d'égouts et les installations de traitement de l'eau potable. Les installations de traitement de l'eau potable produisent des boues résiduares pouvant également être répandues sur le sol, sauf si ces boues contiennent des concentrations élevées de contaminants, auquel cas elles sont considérées comme des déchets chimiques. Aux Pays-Bas, une étude sur la qualité des effluents d'eau et des boues produites par les usines de traitement de l'eau a été réalisée pour le compte du ministère néerlandais de la Santé [38].

Cette étude a été menée après avoir constaté que les boues résiduares d'une usine de traitement de l'eau industrielle avaient été contaminées par le cyanure du sel de déglacage. Les boues ont alors dû être éliminées selon la même technique utilisée pour les déchets chimiques.

Les enquêteurs ont mesuré la teneur en cyanure de différents types de sel de voirie et des boues résiduares provenant de la station de traitement de l'eau potable. Tous les échantillons ont été prélevés fin février 2006, un mois d'hiver relativement chaud et sec, où les interventions de salage des voiries ont été plutôt rares.

La présence de cyanure a été détectée dans tous les échantillons. Un échantillon a révélé une teneur en cyanure de 75 % de la concentration maximale autorisée au-delà de laquelle les boues résiduares sont considérées comme des déchets chimiques. La concentration la plus élevée en cyanure a été vérifiée dans une zone utilisant un sel de déglacage contenant la plus forte concentration en ferrocyanure. Même si cette concentration n'a pas atteint les niveaux maximaux admissibles de cyanure, les auteurs de l'étude ont conclu qu'il existait un risque bien réel de contamination des boues résiduares

au cyanure. Cette étude a été réalisée au cours d'une période de déglacage limitée mais en cas d'hiver plus rude, la concentration maximale autorisée en cyanure dans les boues résiduelles peut être atteinte.

5 NEIGE FONDUE, EAUX USEES INDUSTRIELLES ET CONTAMINATION DU SOL

La contamination de l'eau et du sol par les cyanures contenus dans le sel de déglacage peut se produire dans quelques autres cas décrits ci-dessous.

Concentration théorique du cyanure dans la fonte des neiges. Les calculs de bilan de masse prédisent que la concentration en cyanure dans la neige fondue peut dépasser les limites maximales souhaitées [39] dans l'eau, y compris aux concentrations les plus faibles en hexacyanoferrate (YPS) utilisé pour prévenir l'agglomération. Seulement en cas de fortes chutes de neige la dilution est suffisante pour faire baisser la concentration totale en cyanure à un niveau inférieur à la limite prescrite.

Concentration en cyanure mesurée dans les eaux usées industrielles (quai de chargement de sel de voirie). La concentration en cyanure mesurée dans les eaux usées provenant du stockage de sel de voirie peut également être supérieure au seuil autorisé, comme l'indique la référence [40].

Neige fondue provenant des zones urbaines. Une étude de suivi parrainée par la fondation américaine de recherche environnementale sur l'eau (Water Environmental Research Foundation, WERF) indique qu'une pollution des neiges fondues dérivant de concentrations en cyanure supérieures aux limites prescrites peut également avoir lieu. Des échantillons de neige ont été recueillis dans des zones résidentielles et commerciales [41].

Accotements des autoroutes. Une étude récente [42] révèle que la concentration en cyanures dans le sol des accotements des grands axes routiers augmente à la fin des opérations de déglacage effectuées en hiver. Les enquêteurs n'ont pas relevé de concentrations supérieures aux 50 mg CN/kg prescrits. Ils soulignent cependant le risque de pénétration dans les eaux souterraines de 100 % du cyanure mesuré dans certains échantillons de sol. Dans ce cas, la concentration maximale autorisée dans l'eau serait certainement dépassée. D'autre part, les enquêteurs estiment qu'un tel risque est très faible.

6 LES TARTRATES DE FER EN GUISE D'AGENT ANTIAGGLOMERANT : TESTS INDUSTRIELS

Des préparations à base de tartrate de fer sont utilisées afin de proposer un agent antiagglomérant sans cyanure en qualité de sel de déglacage.

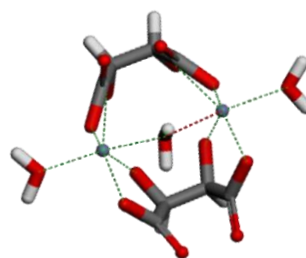
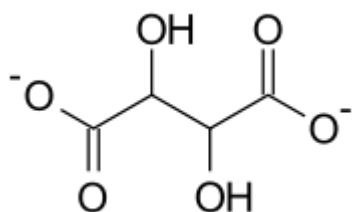


Figure 6 : formule chimique du tartrate, et impression 3D d'un produit de complexation de tartrate de fer et d'eau

L'efficacité du tartrate de fer utilisé en guise d'agent antiagglomérant dans différents types de sel de déglacage des voiries a été étudiée. Le chapitre suivant décrit les tests réalisés par la société MVG, de Ravenne, en Italie.

6.1 Test industriel réalisé dans des « grands sacs » ou conteneurs souples (de l'ordre de la tonne)

On a utilisé pour ce test du sel évaporé sous vide, du sel de mer et du sel gemme (issu de roches salifères). Un agent antiagglomérant d'une concentration en sel de 12 mg/kg (exprimée en concentration en fer) a été ajouté, avant et après le séchage du sel. Le sel traité a été stocké dans des grands sacs à l'intérieur d'un entrepôt couvert. Ces conteneurs souples ont été entassés et stockés pendant un an. Au cours de cette période, les échantillons ont été contrôlés afin de vérifier la fluidité du sel à l'écoulement et l'absence de formation d'amas de sel. Au cours des deux premiers mois, les contrôles ont été effectués deux fois par semaine ; les deux mois suivants, les contrôles ont été effectués une fois par semaine, et ensuite par quinzaine pour le reste de l'année. Ces contrôles consistaient à frapper les sacs afin de vérifier l'absence d'amas de sel et à procéder à une inspection visuelle à l'intérieur des sacs. Après une année, les sacs ont été vidés, et le comportement à l'écoulement et la présence d'amas ont été contrôlés.

6.1.1 Informations détaillées sur les matières brutes

Origine du sel	Taille moyenne des particules en mm	Humidité (%)
Sel de mer	0-10	2,80
Sel gemme	0-10	1,30
Sel évaporé sous vide	0-0,6	2,40

Tableau 5 : Informations détaillées sur les matières brutes

6.1.2 Paramètres de séchage

TURBOSÉCHEUR – SEL DE MER

Température de l'air à l'entrée du sécheur	355 °C
Température de l'air à la sortie du sécheur	107 °C
Vitesse de rotation du sécheur	65 t/min
Température du sel séché	76 °C
Humidité du sel en entrée	2,80 %
Humidité du sel en sortie	0,15 %

TURBOSÉCHEUR – SEL GEMME

Température de l'air à l'entrée du sécheur	305 °C
--	--------

Température de l'air à la sortie du sécheur	114 °C
Vitesse de rotation du sécheur	70 t/min
Température du sel séché	80 °C
Humidité du sel en entrée	1,30 %
Humidité du sel en sortie	0,18 %

BAIN FLUIDISÉ : SEL EVAPORE SOUS VIDE

Température de l'air chaud en entrée	212 °C
Température du sel séché	68 °C
Humidité du sel en entrée	2,40 %
Humidité du sel en sortie	0,10 %

6.1.3 Résultats

Aucune différence significative n'a été constatée par rapport au produit utilisé (sel traité au ferrocyanure de sodium) lors de l'utilisation des lignes de séchage. Le comportement physique du sel était exactement le même pendant le transport (convoyeurs à bande, convoyeurs à vis) et dans les trémies.

6.1.4 Odeurs et poussière

La poussière et les odeurs donnent les mêmes résultats qu'avec l'utilisation du ferrocyanure.

En conclusion, en termes de production de sel séché avec un agent antiagglomérant, l'emploi de tartrates de fer en qualité d'agent antiagglomérant est similaire à l'emploi du ferrocyanure.

6.1.5 Fluidité à l'écoulement et absence d'amas de sel

Après un an, tous les échantillons étaient dépourvus d'agglomérations et totalement fluides à l'écoulement.

6.2 Test industriel avec un tas de sel gemme (de l'ordre de 100 tonnes)

Du tartrate de fer a été ajouté à environ 100 tonnes de sel gemme, à la concentration de 12 mg Fe/kg de sel. La taille moyenne des grains était de 0 à 5 mm et l'humidité du sel d'environ 0,25 %. Le sel a été stocké en tas dans un silo couvert et conservé pendant un an. Un test comparatif a été réalisé sur du sel traité avec 100 mg de $\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{kg}$.

La compacité de chaque tas de sel a été testée au moyen d'un outil de frottement au cours du stockage, et en manipulant le sel après un an.

Le diagramme de dispersion du sel a également été testé. Une surface de voirie désignée de 12 x 20 mètres a été divisée en sections de 4 m², afin de mesurer la quantité totale de sel étalé, ainsi que le modèle d'épandage. L'équipement a été calibré avant l'épandage,

avec pour cible un épandage de 15 g/m². Une fois l'épandage réalisé par le camion, le sel a été collecté au moyen d'un équipement spécifique. Le sel recueilli dans chacune des sections a été dissous dans l'eau et la quantité de sel par section a été déterminée en mesurant la conductivité électrique de la solution saline.

6.2.1 Résultats

Préparation saline. Il a été possible d'utiliser le matériel de ferrocyanure existant pour préparer l'échantillon de test.

Fluidité à l'écoulement. Le tas de sel traité aux tartrates de fer a formé une couche brunâtre après quelques jours. Cette couche n'a pas altéré la couleur de la majeure partie du sel. L'outil de frottement a relevé une compacité supérieure du sel traité aux tartrates de fer, par rapport au sel traité au ferrocyanure. D'autre part, il n'a été constaté aucun problème de manipulation du sel à la pelle à la fin de la période de stockage.

Épandage. Aucune différence significative n'a été observée dans le comportement à l'épandage entre le sel traité aux tartrates de fer et le sel traité au ferrocyanure.

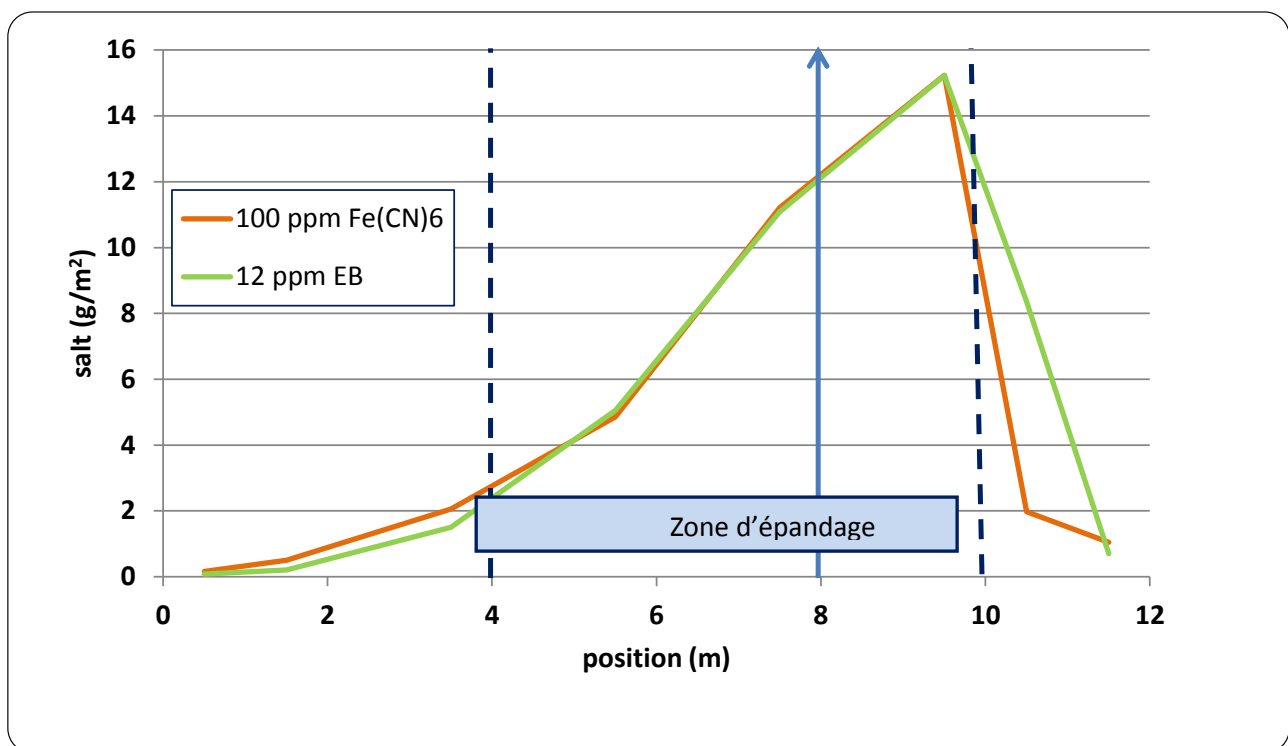


Figure 7 : modèle d'épandage du sel de déglaceur traité au ferrocyanure (ligne orange) et aux tartrates de fer (ligne verte). La flèche bleue indique le sens du camion d'épandage et le centre du disque de distribution. Les positions « 4 » et « 10 » simulent les côtés de la voirie.

6.3 Test industriel avec du sel gemme (de l'ordre de 40 000 tonnes)

40 000 tonnes de sel gemme sec (granulométrie : 0 - 7 mm) ont été traitées aux tartrates de fer à 12 ppm.

Le sel a été transporté par bateau pendant plusieurs jours, puis stocké à l'extérieur sous une bâche en plastique. Un tas de sel de référence traité au ferrocyanure a été stocké dans les mêmes conditions. Au bout de quelques semaines, une croûte s'est formée sur le tas de sel. Les mesures de compacité ont montré que le sel traité au tartrate de fer était plus compact que le sel traité au ferrocyanure. La manipulation du sel traité aux tartrates de fer s'est bien déroulée, indépendamment de la formation de la croûte ou de l'augmentation de la compacité à l'intérieur du tas.

7 AGENTS ANTIAGGLOMERANTS ET CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DU SEL DE DEGLAÇAGE

La *caractérisation* du produit concernant le sel de déglacage diffère souvent d'un pays à l'autre et d'une entité administrative à l'autre (état, province, ville, municipalité et ministères de la Voirie). Les cahiers des charges peuvent inclure des agents antiagglomérants, et le cas échéant, leur application peut être obligatoire ou recommandée.

Parfois, les *directives* des centres de connaissances, par exemple le centre CROW aux Pays-Bas ou TL-Streu en Allemagne, sont suivies. Ces directives adoptent des points de vue différents sur les agents antiagglomérants. Par exemple, dans trois pays d'Europe (les Pays-Bas, l'Allemagne et le Royaume-Uni) les directives concernant l'utilisation d'antiagglomérants dans le sel de déglacage ne conseillent parfois aucun agent antiagglomérant spécifique, mais plutôt le ferrocyanure, ou le ferrocyanure et un autre agent sans cyanure.

<i>Pays</i>	<i>Agent antiagglomérant pour sel de déglacage</i>	<i>Centre de connaissances dédié aux directives nationales</i>
<i>Pays-Bas</i>	Ferrocyanure K/Na ou solution équivalente sans cyanure	CROW
<i>Allemagne</i>	Ferrocyanure K/Na	TL-Streu
<i>Royaume-Uni</i>	Sans objet	British Standards Institute

Tableau 6 : exemple de trois directives nationales et recommandations concernant les antiagglomérants pour sel de déglacage. Le ferrocyanure, ou une solution alternative sans cyanure, est recommandé(e). Dans un cas, aucune recommandation spécifique n'est faite concernant les agents antiagglomérants.

Certaines collectivités ont inclus les antiagglomérants biodégradables et sans cyanure dans leurs propositions. Dans certains cas, l'utilisation de ce type d'agent antiagglomérant est recommandée, dans d'autres elle est obligatoire. Les directives sur les achats durables incitent les collectivités à opter pour des agents antiagglomérants biodégradables.

8 CONCLUSIONS

Les agents antiagglomérants aux tartrates de fer sont une alternative au ferrocyanure contenu dans le sel de déglacage. Facilement biodégradable et sans cyanure, cet agent antiagglomérant permet d'éviter les problèmes liés à l'utilisation du ferrocyanure traditionnel. Le sel de déglacage sec traité au tartrate de fer montre une bonne fluidité à l'écoulement après un an de stockage. Aucune différence n'a été observée dans la manipulation du sel lorsque le sel a été stocké dans des grands sacs ou des conteneurs souples. En cas de stockage en vrac, le sel peut encore être manipulé après une année de stockage, même lorsque la compacité du sel a augmenté et qu'une croûte brunâtre de sel s'est formée à la surface du tas. Les antiagglomérants sans cyanure sont parfois inclus dans les spécifications de produit des directives nationales concernant les sels de déglacage, même si le ferrocyanure est généralement indiqué.

RÉFÉRENCES

1. Meeussen, J.C.L. Chemical speciation and behavior of cyanide in contaminated soils (*Spéciation chimique et comportement du cyanure dans les sols contaminés*)/J.C.L. Meeussen. - [S.l.: s.n.] Proefschrift Wageningen. - ISBN 90-5485-035-3
2. Young, T.C. et T.L. Theis, Determination of Cyanide in Manufactured Gas Plant Purifier Wastes (*Détermination du cyanure présent dans les déchets des purificateurs d'usine de fabrication de gaz*), Environmental Technology, 1991, 12, 1063.
3. J.C.L. Meeussen et autres ; Environ. Sc. Technology 1992, 26, 511-516
4. Rajesh Roshan Dash, Abhinav Gaur, Chandrajit Balomajumder: Cyanide in Industrial wastewaters and its removal: a review of biotreatment (*Le cyanure dans les eaux usées industrielles, et son élimination : étude du traitement biologique*), J. of Hazardous Materials 163 (2009) 1-11
5. A.Y. Dursun et autres, Biodegradation kinetics of ferrous(II) cyanide complex ions by immobilized *Pseudomona fluorescens* in a packed bed column reactor (*Cinétique de biodégradation des ions complexes de cyanure ferreux (II) par l'organisme Pseudomona fluorescens immobilisé dans un réacteur à colonne à lit garni*), Process Biochem. 35 (2000) 615
6. P.O. de Vries, Cyanideverontreininging in wegzoutopslag; Ministerie van Verkeer en Waterstaat, septembre 1998.
7. Balzani, V., et Carassiti, V. Photochemistry of coordination compounds (*Photochimie des composés de coordination*). 1970. Londre : Academic Press, p. 173
8. Étude interne de J. Zhang, Ready Biodegradability (Closed Bottle Test) of complexation products of sodium tartrate with iron trichloride (20% solution) (*Biodégradabilité (test de fiole fermée) de produits de complexation du tartrate de sodium et du trichlorure de fer (solution à 20 %)*), 2012
9. Hees et ass, Soil Biol. Biochem. 37, 1-13, 2005
10. Fiche de données de sécurité (FDS) du ferrocyanure de potassium trihydraté par Acros Organics ; FDS des produits de complexation de tartrate de sodium et de chlorure de fer
11. FDS de produits de complexation de tartrate de sodium et de chlorure de fer par Akzo Nobel
12. <http://www.ruimtelijkeplannen.nl>
13. <http://www.oranjewoud.nl/project/complexe-sanering-zoutopslag-nuenen>
14. <http://www.aarhusportaal.nl>
15. <http://kccpublish.prvgld.nl/Bodem/2012>
16. http://www.overijssel.nl/algemene-onderdelen/zoeken/?zoeken_term=beschikking+twenterand
17. <http://www.ijselstein.nl/>
18. <http://www.smooijadvies.nl>
19. <http://ro-online.ede.nl/>
20. <http://www.provincie.drenthe.nl>
21. <http://www.provincie.drenthe.nl>
22. <http://roonline.robeheer.nl>
23. <http://leeuwarden.nl>
24. <http://www.hattem.nl>
25. www.recht.nl/Cyanide-verontreininging door zoutopslag, Journaal Bodem, 2005, 283 197
26. http://ro-online.robeheer.nl/.../tb_NL.IMRO.0779.RVBPgemwerfbweer-vs01
27. <http://ro-online.robeheer.nl>
28. www.westmaasenwaal.nl
29. www.overijssel.nl
30. <http://ftp.rheden.nl/~ruimtelijkeplannen>
31. www.gemeente-oldambt.nl
32. www.gennep.nl/
33. www.haaksbergen.nl
34. www.wierden.nl/.../tb_NL.IMRO.0189.BP2011000008-ON01_4.pdf
35. www.rijnwoude.nl
36. www.medemblik.nl
37. www.gisnet.nl
38. F. Brinkmann, F. Fortezza, W. Willemsen RIVM (1997) Consequenties van ijzercyanidecomplexen in strooizout, Rapport No. 609021011
39. Paschka MG, Ghosh RS, Dzombak DA. (1999). Potential water-quality effects from iron cyanide anti-caking agents in road salt (*Effets possibles sur la qualité de l'eau des agents antiagglomérants au cyanure de fer contenus dans le sel de voirie*). Wat Environ Res Vol.71, 6 1235–1239
40. Kelada NP. (1989). Automated direct measurements of total cyanide species and thiocyanate and their distribution in wastewater and sludge (*Mesures directes automatisées des types de cyanure et du thiocyanate, et leur répartition dans les eaux usées et les boues résiduelles*), J Wat Polutl Control Fed 61:350–356
41. Novotny V, Muehring D, Zitomer DH, Smith DW, Facey R. (1998). Cyanide and metal pollution by urban snowmelt: Impact of deicing compounds (*Pollution au cyanure et aux métaux engendrée par la neige fondue en zone urbaine : impact des composés de déglacage*). Wat Sci Tech 38:223–230

42. T. Mansfeldt, T. Rennert, F. Goetzfried. (2011) Eisencyankomplex-Gehalte in nordrhein-westfaelischen Strassenrandboeden nach dem schneereiche Winter 2009/10, m Strasse und Autobahn, 6