

# CYANURES

Dernière mise à jour : 29/06/2012

## RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : [JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR](mailto:JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR)

## REDACTEUR DE LA FICHE

A. GOUZY : [AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR](mailto:AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR)

*Veillez citer ce document de la manière suivante :*  
INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Cyanures, DRC-11-118962-11076A, 81 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

# CYANURES

## SOMMAIRE

1	GENERALITES .....	4
1.1	DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES .....	4
1.2	REGLEMENTATION.....	6
1.3	VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE .....	10
1.4	AUTRES TEXTES.....	11
1.5	CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE.....	12
1.6	SOURCES NATURELLES DES CYANURES .....	18
2	PRODUCTION ET UTILISATION.....	19
2.1	PRODUCTION ET VENTE .....	19
2.2	SECTEURS D'UTILISATIONS .....	24
3	REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	28
3.1	EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES.....	28
3.2	EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES .....	29
3.3	EMISSIONS ATMOSPHERIQUES .....	33
3.4	EMISSIONS VERS LES EAUX .....	34
3.5	EMISSIONS DIFFUSES .....	39
3.6	POLLUTIONS HISTORIQUES .....	39
3.7	FACTEURS D'EMISSIONS.....	40
4	DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT .....	42
4.1	COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT .....	42
4.2	PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	46
5	PERSPECTIVES DE REDUCTION DES EMISSIONS .....	53
5.1	REDUCTION DES EMISSIONS PAR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS LIQUIDES .....	53
5.2	LE TRAITEMENT DES DECHETS .....	60
5.3	REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DU TRAITEMENT DE SURFACE.....	60
5.4	REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DE LA SIDERURGIE.....	64
5.5	REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DE LA CHIMIE ORGANIQUE .....	67

# CYANURES

5.6 REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DE LA CHIMIE INORGANIQUE - PRODUCTION DE CYANURE DE SODIUM ET DE POTASSIUM .....	68
5.7 REDUCTION DES EMISSIONS DANS L'INDUSTRIE MINIERE .....	69
5.8 REDUCTION DES EMISSIONS DANS L'INDUSTRIE DES METAUX NON FERREUX .....	73
5.9 REDUCTION DES EMISSIONS DANS LES RAFINERIES DE PETROLE .....	74
6 CONCLUSION .....	75
7 LISTE DES ABREVIATIONS ET CONTACTS .....	76
8 BIBLIOGRAPHIE .....	78

# CYANURES


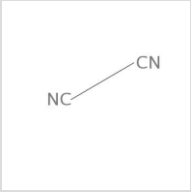
## 1 GENERALITES

### 1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Le terme cyanure désigne le radical anionique  $\text{-C}\equiv\text{N}$ . Les composés capables de libérer du cyanure peuvent être de nature inorganique ou organique (Santé Canada, 1979).

Il existe plusieurs dérivés du cyanure notamment le cyanogène, le chlorure de cyanogène, le cyanure d'hydrogène, le cyanure de calcium, le cyanure de potassium, le cyanure de sodium et le cyanure d'ammonium (INERIS, 2011c). Leurs caractéristiques générales sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1. Caractéristiques générales des principaux dérivés du cyanure (INERIS, 2011c ; Commission Européenne, 2011a).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Cyanure libre 	57-12-5	-	cyanide cyanide ion Isocyanide cyanide anion	-
Cyanogène (CN) <sub>2</sub> 	460-19-5	207-306-5	dinitrile oxalique carbon nitride cyanogen dicyanogen ethanedinitrile oxalonitrile oxalic acid dinitrile oxalyl cyanide	gaz

# CYANURES

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Chlorure de cyanogène ClCN 	506-77-4	208-052-8	chlorocyanogène chlorine cyanide chlorocyanide cyanogen chloride	gaz
Cyanure d'hydrogène HCN 	74-90-8	200-821-6	acide cyanhydrique acide prussique nitrile formique formonitrile hydrocyanic acid hydrogen cyanide prussic acid	liquide (gaz au-dessus de 25,7 °C)
Cyanure de calcium Ca(CN) <sub>2</sub> 	592-01-8	209-740-0	calcium cyanide calcianide	solide en poudre, en blocks, ou en paillettes
Cyanure de potassium KCN 	151-50-8	205-792-3	potassium cyanide	solide cristallise ou amorphe en granules
Cyanure de sodium NaCN 	143-33-9	205-599-4	sodium cyanide	solide cristallise ou amorphe en granules
Cyanure d'ammonium NH <sub>4</sub> CN 	12211-52-8	non disponible	ammonium cyanide	solide cristallisé

(\*) dans les conditions ambiantes habituelles

# CYANURES

## 1.2 REGLEMENTATION

La réglementation présentée ici ne se veut pas exhaustive mais présente les principaux textes réglementant les cyanures.

### 1.2.1 TEXTES GENERAUX

L'arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets (IREP) précise les seuils de rejets pour les cyanures dans l'eau, l'air et le sol au-dessus desquels les industriels sont soumis à déclaration :

- pour les cyanures (sous forme de CN total) : dans l'eau et dans les sols, ce seuil est 50 kg/an. Dans l'air, il n'y a pas d'obligation de déclaration pour les cyanures ;
- pour l'acide cyanhydrique (HCN) : dans l'air, ce seuil est de 200 kg/an. Dans l'eau et les sols, il n'y a pas d'obligation de déclaration pour cette substance.

Les cyanures font également partie des substances concernées par le règlement n° 166/2006 du 18/01/06 concernant la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants (E-PRTR), et modifiant les directives 91/689/CEE et 96/61/CE du Conseil ainsi que par la décision n° 2006/61/CE du 02/12/05 relative à la conclusion, au nom de la Communauté européenne, du protocole CEE-ONU sur les registres des rejets et des transferts de polluant. Les seuils de rejets pour les cyanures dans l'eau, l'air et le sol au-dessus desquels les industriels sont soumis à déclaration sont les mêmes que ceux cités précédemment.

Les cyanures totaux sont également listés dans l'arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines (annexe I - substances dangereuses).

Les cyanures (cyanures totaux) sont concernés par l'arrêté du 21/03/07 modifiant l'arrêté du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses et l'arrêté du 30 juin 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses (PNAR).

Les cyanures et ses dérivés ne sont pas listés dans l'annexe I du règlement 689/2008 relatif à l'export et à l'import de substances dangereuses.

# CYANURES

## Cyanures et REACH

Dans le cadre du règlement REACH (règlement (CE) n°1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques...), les cyanures listés ci-dessus (cf. Tableau 1) ne font à la date de rédaction de cette fiche pas partie de la liste des substances prioritaires pour être soumises à autorisation. De plus, ces substances ne sont pas inscrites sur la « candidate list » de l'ECHA (c'est-à-dire qu'elles ne sont pas actuellement susceptibles d'intégrer la liste des substances soumises à autorisation).

Un dossier d'enregistrement des cyanures utilisés dans l'activité minière (cyanure de sodium et de potassium) a été soumis à l'ECHA fin 2010.

## 1.2.2 LES INSTALLATIONS CLASSEES POUR L'ENVIRONNEMENT

Les cyanures sont, selon la nomenclature des ICPE<sup>1</sup>, assujettis à différentes rubriques. Le détail de la nomenclature des ICPE est disponible sur le site : <http://www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/accueil.php>.

L'arrêté du 2 février 1998 modifié définit les conditions de surveillance des émissions des ICPE dans l'air et dans l'eau (chapitre VII) :

- si le flux horaire d'acide cyanhydrique, de brome, de chlore, ou d'hydrogène sulfuré dépasse 1 kg/h, la mesure en permanence des émissions est réalisée (article 59).
- si le flux journalier autorisé dépasse 200 g/jour de cyanures, une mesure journalière est réalisée à partir d'un échantillon d'eau, prélevé sur une durée de 24 h (article 60).

## Cyanures et Traitement de surface :

L'arrêté du 30/06/06 relatif aux installations de traitements de surface soumises à autorisation au titre de la rubrique 2565 de la nomenclature des installations classées fixe une concentration limite en cyanure aisément libérable de 0,1 mg/L (rejet direct).

---

<sup>1</sup> Décret 53-578 du 20 mai 1953 modifié, relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le ministère de l'environnement et du développement durable.

# CYANURES

## Cyanures et Médicaments humains ou vétérinaires

L'arrêté du 13/10/04 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à déclaration sous la rubrique n°2685 « Médicaments (fabrication et division en vue de la préparation de) à usage humain ou vétérinaire » fixe une concentration limite en cyanures de 0,1 mg/L si le flux est supérieur à 1 g/j.

Ces valeurs de rejet en cyanure concernent également les installations classées soumises à déclaration sous les rubriques (liste non exhaustive) :

- n°2351 (« Teinture et pigmentation de peaux ») ;
- n°1820 («Substances ou préparations dégageant des gaz toxiques au contact de l'eau (emploi ou stockage des)») ;
- n°2661 (« Transformation de polymères (matières plastiques, caoutchouc, élastomères, résines et adhésifs synthétiques) ») ;
- n°2562 (« Bains de sels fondus (chauffage et traitements industriels par l'intermédiaire de) ») ;
- n°2564 (« nettoyage, dégraissage, décapage de surfaces (métaux, matières plastiques...) par des procédés utilisant des liquides organohalogénés ou des solvants organiques »).

### 1.2.3 REGLEMENTATION AYANT TRAIT AUX DECHETS

Le règlement (CE) n°1013/2006 du Parlement européen et du Conseil du 14 juin 2006 concerne les transferts de déchets. Les déchets pouvant contenir des cyanures sont classés :

- A4050 : Déchets contenant, consistant en, ou contaminés par l'une des substances (cyanures inorganiques, excepté les résidus de métaux précieux sous forme solide contenant des traces de cyanures inorganiques ou cyanures organiques) ;
- B1140 : Résidus de métaux précieux sous forme solide contenant des traces de cyanures inorganiques ;
- 06 03 11: Déchets provenant de la FFDU (Fabrication, Formulation, Distribution, Utilisation) de sels et leurs solutions et d'oxydes métalliques - sels solides et solutions contenant des cyanures ;
- 11 03 01 : Boues et solides provenant de la trempe - déchets cyanurés.



# CYANURES

## 1.2.4 AUTRES REGLEMENTATIONS

### Cyanures et activité minière :

La Directive de l'Union Européenne sur la Gestion des Déchets Miniers (2006/21/EC) de mars 2006 permet d'utiliser le cyanure dans ce secteur mais en limitant les concentrations de cyanure dans les bassins de résidus. La directive prévoit la diminution des concentrations maximales de cyanure dans les bassins de résidus pour les anciennes mines existantes qui passent de 50 ppm en mai 2008 à 20 ppm en mai 2013 et à 10 ppm en mai 2018. Actuellement, pour les nouvelles mines ouvertes, la concentration maximum est de 10 ppm.

Sans portée réglementaire actuelle, la **résolution du Parlement européen du 5 mai 2010<sup>2</sup>** porte sur l'interdiction générale de l'utilisation des technologies à base de cyanure dans l'industrie minière de l'Union européenne. Ce texte invite, entre autre, « *la Commission Européenne à mettre en place une interdiction totale de l'utilisation des technologies à base de cyanure dans l'industrie minière de l'Union européenne avant la fin 2011, seul moyen fiable de protéger nos ressources en eau et nos écosystèmes contre la pollution au cyanure générée par les activités minières, et à réaliser parallèlement une évaluation d'incidence ordinaire* ».

Depuis la parution de ce texte, la question suivante<sup>3</sup> a été posée au parlement européen du 21 octobre 2011 : « *La Commission entend-elle donner suite à la demande du Parlement européen et interdire, d'ici la fin de l'année, le recours aux technologies à base de cyanure dans l'industrie minière de l'Union européenne ?* ». La réponse de la Commission européenne<sup>4</sup> a été la suivante : *la Commission n'a pas l'intention d'introduire une interdiction générale sur l'utilisation du cyanure dans les mines d'or dans l'Union européenne. Jusqu'à présent, aucune alternative adéquate à l'utilisation du cyanure pour l'extraction de l'or n'existe sur le marché. Une interdiction totale de cyanure impliquerait soit l'arrêt de l'extraction européenne, soit l'export des aurifères pour un traitement hors Union européenne où des normes environnementales moins strictes sont en vigueur.... (Commission Européenne, 2011b).*

<sup>2</sup> <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:C:2011:081E:0074:0077:FR:PDF>

<sup>3</sup> <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+WQ+P-2011-009615+0+DOC+XML+V0//FR>

<sup>4</sup> <http://www.europarl.europa.eu/sides/getAllAnswers.do?reference=P-2011-009615&language=FR>

# CYANURES

## Cyanures et Cosmétiques :

Le **règlement (CE) n° 1223/2009** du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 interdit la présence de l'acide cyanhydrique et ses sels (CAS n° 74-90-8) dans les produits cosmétiques.

## Cyanures et produits phytopharmaceutiques :

Seul le cyanure de sodium est recensé dans la base e-phy du ministère chargé de l'agriculture<sup>5</sup>. Cette substance est indiquée comme non autorisée en France pour les usages phytosanitaires.

Selon l'index phytosanitaire ACTA (ACTA, 2011), certains cyanures ont été radiés en 2004 de l'annexe 1 de la directive 91/414/CE (concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques), cette annexe listant les substances actives dont l'incorporation est autorisée dans les produits. Ainsi, les substances suivantes ont un jour été autorisées d'emploi en France mais sont désormais interdites dans les produits phytosanitaires :

- le cyanure d'hydrogène ;
- le cyanure de calcium ;
- le cyanure de sodium.

## Établissements recevant du public :

En France, l'**arrêté du 4 novembre 1975 modifié**, portant réglementation de l'utilisation de certains matériaux et produits dans les établissements recevant du public impose que la masse des matériaux inflammables utilisés dans les aménagements intérieurs n'entraîne pas une quantité d'azote pouvant être libérée sous forme d'acide cyanhydrique, supérieure à 5 grammes par mètre cube du volume du local considéré.

## 1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

### 1.3.1 VALEURS UTILISÉES EN MILIEU DE TRAVAIL EN FRANCE

D'après l'aide mémoire technique de l'INRS (2008), des VME (Valeur moyenne d'exposition) et VLCT (Valeurs limites d'exposition professionnelle) ont été définies pour certains cyanures. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 2 ci-après.

<sup>5</sup> <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>

# CYANURES

Tableau 2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (INRS, 2008).

Substance	VME en mg/m <sup>3</sup>	VLCT (ou VLE) en mg/m <sup>3</sup>
Acide cyanhydrique (CAS : 74-90-8)	2	10
Chlorure de cyanogène (CAS : 506-77-4)	-	0,6
Cyanogène (CAS : 460-19-5)	4	20
Cyanures (en ions cyanures)	5	-

## 1.3.2 VALEURS UTILISÉES POUR LA POPULATION GÉNÉRALE

Le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux brutes destinées à la consommation humaine (consolidé par la version du 27 mai 2003) indique les limites de qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine concernant certaines substances toxiques. Pour les cyanures totaux, cette valeur limite est de 50 µg /L.

## 1.3.3 NORME DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE

La circulaire du 07/05/07 définissant les " normes de qualité environnementale provisoires (NQE<sub>p</sub>) " des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau." donne une norme de qualité environnementale provisoire dans les eaux de surface intérieures, de transition et dans les eaux marines intérieures et territoriales de 0,57 µg/L pour les cyanures (HCN et CN<sup>-</sup>).

## 1.4 AUTRES TEXTES

### 1.4.1 ACTION DE RECHERCHE RSDE

Les cyanures (cyanures totaux) sont listés dans la circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées.

# CYANURES

## 1.4.2 AUTRES TEXTES

Les cyanures ne font pas partie des substances dangereuses prioritaires (annexe X) dans le domaine de l'eau recensées dans la **directive n°2000/60/CE du 23/10/00** établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau (DCE) et ne sont pas mentionnés dans l'arrêté du 08/07/10 établissant la liste des substances prioritaires et fixant les modalités et délais de réduction progressive. Néanmoins, ils appartiennent à la liste des 13 substances potentiellement candidates à devenir « substances prioritaires » établie dans le cadre de la **directive 2008/105/CE du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008** (Annexe III : substances candidates annexe X DCE).

## 1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

En France, l'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques est complété par la **directive 2004/73/CE** de la commission du 29 avril 2004 portant sur la 29<sup>ème</sup> adaptation au progrès technique de la **directive 67/548/CEE** du conseil.

Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et d'étiquetage des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) a été créé. Il est entré en vigueur en France (et dans tous les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009. Ces recommandations internationales ont été mises en œuvre par le règlement « CLP », définissant les nouvelles règles de classification, d'emballage et d'étiquetage des produits chimiques en Europe. Ainsi, le **règlement (CE) n°790/2009** de la Commission du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP<sup>6</sup> (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage de certains cyanures.

<sup>6</sup> Le règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire « classification, étiquetage, emballage ».), modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) n°1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation. Il s'agit du texte officiel de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

# CYANURES

## 1.5.1 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE DES CYANURES

Les données présentées dans le Tableau 3 ci-dessous sont relatives à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges. Ce tableau compare les deux classifications présentées ci-dessus.

Tableau 3. Informations relatives à la classification et à l'étiquetage et à l'emballage des cyanures.

Substances	Système Global Harmonisé (SGH) (règlement (CE) n° 790/2009 de la Commission du 10 août 2009)			Ancienne classification (directive 67/548/CEE)		
	classification	étiquetage		Classification	Étiquetage	Indication(s) de danger - pictogrammes
Identification chimique internationale Numéros CE Numéros CAS	Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes mention d'avertissement	Code des mentions des dangers			
Cyanogène $-(CN)_2$ 207-306-5 460-19-5	H220 H331 H400 H410	GHS02 GHS04 GHS06 GHS09 Dgr	H220 H331 H410	F+; R12 T; R23 N; R50-53	R12 R23 R50/53 S1/2 S9 S16 S23 S33 S45 S63 S60 S61	F+ T N
Cyanure d'hydrogène 200-821-6 74-90-8 (Numéro Index : 006-006-00-X)	H224 H330 H400 H410	GHS02 GHS06 GHS09 Dgr	H224 H330 H410	F+; R12 T+; R26 N; R50-53	R12 R26 R50/53 S1/2 S7/9 S16 S36/37 S38 S45 S60 S61	F+ T+ N

# CYANURES

Substances	Système Global Harmonisé (SGH) (règlement (CE) n° 790/2009 de la Commission du 10 août 2009)			Ancienne classification (directive 67/548/CEE)		
	classification	étiquetage		Classification	Étiquetage	Indication(s) de danger - pictogrammes
Identification chimique internationale Numéros CE Numéros CAS	Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes mention d'avertissement	Code des mentions des dangers			
Cyanure d'hydrogène en solution 200-821-6 74-90-8 (Numéro Index : 006-006-01-7)	H330 H310 H300 H400 H410	GHS06 GHS09 Dgr	H330 H310 H300 H410	T+; R26/27/28 N; R50-53	R26/27/28 R50/53 S1/2 S7/9 S36/37 S38 S45 S60 S61	T+ N
Cyanure de calcium 209-740-0 592-01-8	H300 H400 H410	GHS06 GHS09 Dgr	H300 H410	T+; R28 R32 N; R50-53	R28 R32 R50/53 S1/2 S7/8 S23 S36/37 S45 S60 S61	T+ N

Les Tableau 4, Tableau 5, Tableau 6 et Tableau 7 ci-après présentent respectivement la signification des phrases de risque et de sécurité, la signification des pictogrammes de l'ancienne réglementation, la signification des codes de danger et des Informations additionnelles d'après la commission européenne et la signification des pictogrammes du règlement CLP pour les cyanures.

# CYANURES

Tableau 4. Signification des phrases de risque et de sécurité d'après la directive 67/548/EEC pour les cyanures.

Phrase de risque	
R12	Extrêmement inflammable.
R23	Toxique par inhalation.
R26	Très toxique par inhalation.
R26/27/28	Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
R28	Très toxique en cas d'ingestion.
R32	Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique.
R 50-53	Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
Phrase de sécurité	
S1/2	Conserver sous clé et hors de portée des enfants.
S7/8	Conserver le récipient bien fermé et à l'abri de l'humidité.
S7/9	Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit bien ventilé.
S9	Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.
S16	Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer.
S23	Ne pas respirer les gaz/fumées/vapeurs/aérosols.
S33	Eviter l'accumulation de charges électrostatiques.
S36/37	Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
S38	En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié.
S45	En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
S60	Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux
S61	Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité
S63	En cas d'accident par inhalation, transporter la victime hors de la zone contaminée et la garder au repos.

# CYANURES

Tableau 5. Signification des pictogrammes pour les cyanures (INRS, 2011a).










				
Extrêmement inflammable (F+)	Toxique (T)	Très toxique (T+)	Dangereux pour l'environnement (N)	Corrosif (C)

Tableau 6. Signification des codes de danger et des informations additionnelles pour les cyanures d'après la commission européenne (2011a).

Code de danger et information additionnelle	
H220	Gaz extrêmement inflammable.
H224	Liquide et vapeurs extrêmement inflammables.
H300	Mortel en cas d'ingestion.
H310	Mortel par contact cutané.
H330	Mortel par inhalation.
H331	Toxique par inhalation.
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques.
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Tableau 7. Pictogramme du système SGH pour les cyanures (INRS, 2011a).

			
SGH02 : Inflammable	SGH04 : Gaz sous pression	SGH06 : Toxique	SGH09 : Danger pour le milieu aquatique



# CYANURES

## 1.5.2 AUTRE CLASSIFICATION (SEVESO)

Certains cyanures sont concernés par la directive européenne dite SEVESO II (directive 96/82/CE concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses). Leurs classifications sont présentées dans le Tableau 8 ci-après.

Tableau 8. Classification SEVESO de certains dérivés du cyanure.

Substance chimique	Classification SEVESO		
	Catégorie principale	Autres catégories	Concentrations
Cyanogène	2. Toxiques	9i. Très toxiques pour les organismes aquatiques 7b. Liquides Facilement Inflammables	-
Cyanure d'hydrogène	1. Très Toxiques	8. Extrêmement Inflammables 9i. Très toxiques pour les organismes aquatiques	-
Cyanure d'hydrogène en solution	1. Très Toxiques	9i. Très toxiques pour les organismes aquatiques	$C \geq 7\%$ $1\% \leq C < 7\%$ $0,1\% \leq C < 1\%$
Cyanure de calcium	1. Très Toxiques	9i. Très toxiques pour les organismes aquatiques	-

# CYANURES

## 1.6 SOURCES NATURELLES DES CYANURES

Dans l'environnement naturel, les plantes, les algues, les champignons, les bactéries ainsi que les arthropodes (insectes, arachnides, crustacés) contiennent des glycosides cyanogéniques produisant des cyanures, notamment du cyanure d'hydrogène. Les glycosides cyanogéniques sont très répandus dans plus de 1000 espèces de plantes alimentaires (Environnement Canada, 1997). En effet, les plantes comestibles comme le chou frisé, les radis, les brocolis, les choux de Bruxelles, le chou-fleur, certaines moutardes, les navets et le chou-rave contiennent des glucosinolates. Ces derniers sont hydrolysés par l'enzyme myrosinase pour produire des produits toxiques, y compris le thiocyanate (ATSDR, 2006). De même certaines fruits à noyaux, les racines de manioc et pousses de bambou produisent du cyanure<sup>7</sup>.

A titre d'illustration, des concentrations de cyanure ont été mesurées dans certains aliments avec des valeurs de (Santé Canada, 1979) :

- 0,001 à 0,45 µg/g pour les céréales et leurs produits ;
- 0,07 à 0,3 µg/g pour les produits renfermant des protéines de soja ;
- 1 mg/g pour le manioc ;
- 0,1 à 3 mg/g pour les fèves de Lima.

<sup>7</sup> <http://www.inspection.gc.ca/francais/fssa/concen/specif/fruvegtoxf.shtml>

# CYANURES

## 2 PRODUCTION ET UTILISATION

### 2.1 PRODUCTION ET VENTE

#### 2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

En 2001, la production mondiale de cyanure a été estimée à 2 600 000 tonnes (Dzombak *et al.*, 2006).

##### Cyanure d'hydrogène

En 1992, la production mondiale en cyanure d'hydrogène était de 950 000 tonnes et en 2001, la production américaine en cyanure d'hydrogène atteignait 750 000 tonnes (Dzombak *et al.*, 2006).

##### Cyanure de Sodium et Potassium

En Europe et dans le monde, les cyanures alcalins les plus importants, en termes de volumes de production, sont le cyanure de sodium (NaCN) et le cyanure de potassium (KCN). La production mondiale de cyanure de sodium à l'heure actuelle est d'environ 500 000 tonnes (base sèche) par an dont environ 140 000 tonnes pour la capacité européenne. En Europe, NaCN et KCN sont produits sur moins d'une douzaine de sites (cf. Tableau 9 ci-après), chacun d'entre eux produisant entre 8000 et 50 000 tonnes (base sèche) de ces produits par an (Commission Européenne, 2007).

# CYANURES

Tableau 9. Sites de production européens de cyanure de sodium et cyanure de potassium (Commission Européenne, 2007).

Localisation	Produit	Commentaires
Wesseling, Allemagne	NaCN liquide, solide, KCN solide	Entreprise Cyplus <sup>8</sup>
Geleen, Pays-Bas	NaCN liquide	Entreprise DSM <sup>9</sup>
Billingham, Royaume-Uni	NaCN liquide	Lucite International (arrêt de la production de cyanure de sodium depuis 2007 sur le site de Billingham)
Ludwigshafen, Allemagne	NaCN liquide	BASF
Anvers, Belgique	NaCN liquide	Degussa <sup>10</sup>
Kolin, République Tchèque	NaCN liquide	Lucebni závody Draslovka <sup>11</sup>
Pitesti, Roumanie	NaCN liquide	Arrêt de la production
Seal Sands, Royaume-Uni	NaCN liquide	BASF
Saint-Avold, France	NaCN liquide	Pas d'information
Roussillon, France	NaCN liquide	Adisseo

## 2.1.2 PROCÉDES DE PRODUCTION

### o Cyanogène

Il existe différentes méthodes de production du cyanogène :

- par addition d'une solution aqueuse de cyanure de sodium ou de potassium à une solution aqueuse de sulfate ou de chlorure de fer (INERIS, 2011c) ;
- en chauffant du cyanure de mercure ou du cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur (INERIS, 2011c ; Klenk *et al.*, 2000). Cette réaction est, selon Klenk *et al.* (2000), celle qui est préférentiellement utilisée dans l'industrie ;
- à partir du cyanure d'hydrogène et d'oxygène ou de peroxyde d'hydrogène. Cette méthode est utilisée industriellement mais à petite échelle (Klenk *et al.*, 2000).

<sup>8</sup> <http://www.cyplus.com/index.asp?highmain=0&highsub=0&highsubsub=0>

<sup>9</sup> [http://www.dsm.com/en\\_US/cworld/public/home/pages/home.jsp](http://www.dsm.com/en_US/cworld/public/home/pages/home.jsp)

<sup>10</sup> <http://www.degussa-hpp.com/>

<sup>11</sup> <http://www.draslovka.cz/>

# CYANURES

## ○ Chlorure de cyanogène

Le chlorure de cyanogène est obtenu par l'action du chlore sur le cyanure d'hydrogène. Il peut également être produit par l'action du chlore sur une suspension de cyanure de sodium dans du tétrachlorure de carbone, maintenue à -3 °C, suivie d'une distillation (INERIS, 2011c).

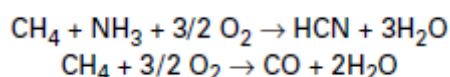
La préparation de chlorure de cyanogène en quantité industrielle a été largement développée. Les principales étapes de synthèse sont décrites ci-dessous et les détails sont disponibles dans l'article de Klenk *et al* (2000) :

- Electrolyse d'une solution aqueuse de cyanure d'HCN et NH<sub>4</sub>Cl ;
- Réaction entre des complexes de sels de cyanure (par exemple Na<sub>2</sub>[Zn(CN)<sub>4</sub>]) et du chlore à 20 °C ;
- Formation de ClCN à partir des sels de cyanure (principalement NaCN) et de chlore (réaction exothermique).

## ○ Cyanure d'hydrogène ou acide cyanhydrique

Le cyanure d'hydrogène est le produit de départ d'un certain nombre de synthèses organiques ou minérales (Techniques de l'ingénieur, 1994). Il peut être fabriqué comme sous-produit lors de la synthèse de l'acrylonitrile à partir de propylène et d'ammoniac réagissant avec l'air, ou par synthèse directe à partir de méthane et d'ammoniac réagissant avec l'air, en présence d'un catalyseur composé de platine (INERIS, 2011c ; Techniques de l'ingénieur, 1994).

Les réactions principales sont donc (Techniques de l'ingénieur, 1994) :



Les procédés Degussa et Gulf-Shawinigan permettent également de fabriquer de l'acide cyanhydrique (Techniques de l'ingénieur, 1994 ; Klenk *et al.*, 2000).

## ○ Cyanure de calcium

Le cyanure de calcium est obtenu en chauffant du cyanamide de calcium avec du carbone, à une température supérieure à 1 000 °C. Il peut également être obtenu en neutralisant de la chaux avec du cyanure d'hydrogène (INERIS, 2011c ; Klenk *et al.*, 2000).

# CYANURES

## ○ Cyanure de potassium

Le cyanure de potassium est formé en faisant réagir du carbonate de potassium avec du carbone et de l'ammoniac ou du cyanure d'hydrogène avec de l'hydroxyde de potassium (INERIS, 2011c ; Klenk *et al.*, 2000).

Le détail des procédés de fabrication est présenté dans le document de la Commission Européenne (2007).

## ○ Cyanure de sodium

Le cyanure de sodium est obtenu en faisant réagir du carbonate de sodium avec du carbone et de l'ammoniac ou du cyanure d'hydrogène avec de l'hydroxyde de sodium. Il peut également être formé en chauffant un amide de sodium en présence de carbone ou en faisant fondre un mélange de chlorure de sodium et de cyanamide de calcium (INERIS, 2011c ; Klenk *et al.*, 2000).

Le détail des procédés de fabrication est présenté dans le document de la Commission Européenne (2007).

# CYANURES

## ○ Cyanure d'ammonium

Le cyanure d'ammonium peut être préparé en solution en faisant réagir du cyanure d'hydrogène avec une solution aqueuse d'ammoniac, à basse température. Il peut aussi être préparé à sec en chauffant légèrement un mélange de cyanure de potassium ou de ferrocyanure avec du chlorure d'ammonium, puis en refroidissant la vapeur formée (INERIS, 2011c ; Klenk *et al.*, 2000).

A titre illustratif, la Figure 1 ci-après reprend, de façon très succincte, un extrait des informations précédentes (méthodes de production des dérivés cyanurés à partir d'autres dérivés cyanurés). On notera que cette figure ne précise pas de la technique industrielle utilisée pour la production de ces cyanures.

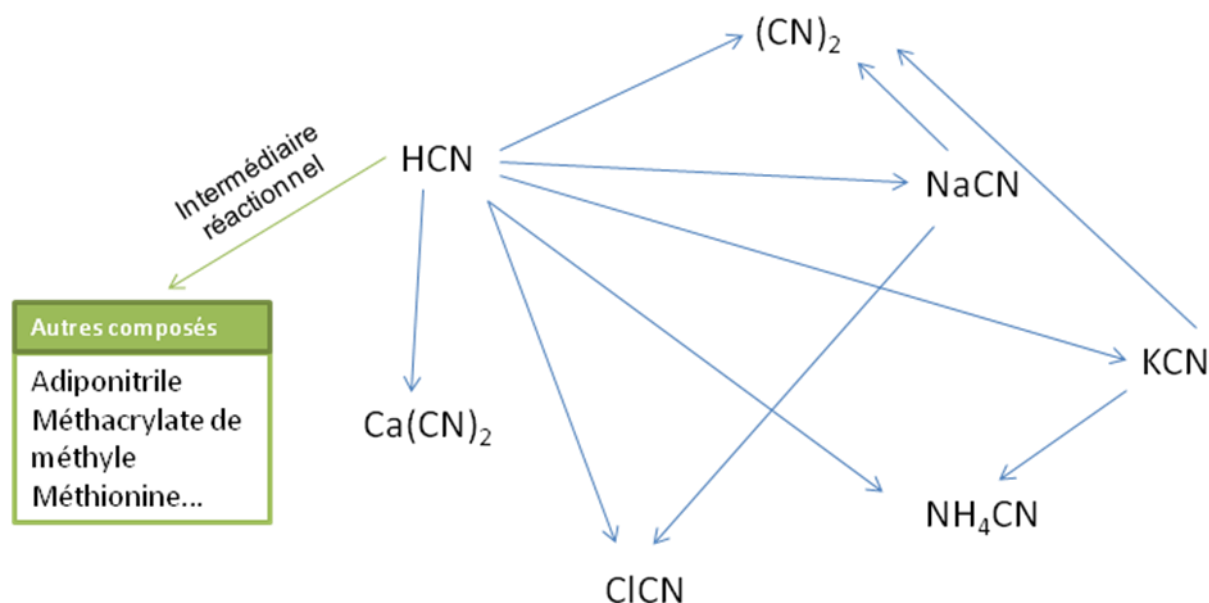


Figure 1. Production des cyanures.

# CYANURES

## 2.2 SECTEURS D'UTILISATIONS

### Au niveau mondial :

Selon la Commission Européenne (2007), la majeure partie de la production mondiale de cyanure est utilisée dans l'application du cyanure de sodium dans l'exploitation de l'or et pour extraire l'or de ses minerais (environ 70 % de la totalité du cyanure de sodium produit sont utilisés à ces fins). D'après le rapport du LPSDP (2008), il semblerait que l'industrie minière, à l'échelle mondiale, utilise environ 13 % du cyanure d'hydrogène produit.

La technologie à base de cyanure est utilisée dans environ 400 installations de traitement de minerai y compris dans les mines d'or européennes les plus modernes dont la Finlande et la Suède. La technique de la lixiviation au cyanure par laquelle on extrait l'or du minerai aurifère est couramment utilisée dans la plupart des opérations de récupération de l'or. Ces opérations sont effectuées en circuit fermé (Euromines, 2010).

Les deux autres applications les plus importantes des cyanures dans le monde sont la synthèse chimique de composés organiques et inorganiques (par exemple pour produire des produits pharmaceutiques, des additifs alimentaires, des pigments, des agents de complexation) et la galvanoplastie de surface métallique (par exemple de zinc, d'or et d'argent). Dans cette dernière application, le cyanure de potassium est privilégié, particulièrement pour le dépôt d'or et d'argent (Commission Européenne, 2007).

D'autres usages des cyanures sont également répertoriés (ATSDR, 2006):

- en tant qu'insecticides ou rodenticides ;
- dans le nettoyage des métaux;
- dans la fabrication de fibres synthétiques, plastiques divers, des colorants, des pigments, et de nylon ;
- en tant que réactifs en chimie analytique.

Autrefois utilisé comme catalyseur de polymérisation et comme agent antisalissure dans les peintures pour la marine, le cyanure de cuivre (I) est toujours utilisé dans les bains de placage d'argent, de laiton, d'alliage de cuivre et d'étain (ATSDR, 2006).



# CYANURES

## Au niveau européen

En Europe, l'application la plus importante des cyanures est l'industrie de synthèse chimique. La deuxième est la galvanoplastie de surface métallique combinée au durcissement des métaux. L'utilisation des cyanures dans l'industrie minière vient seulement en troisième position en raison de la faible production européenne d'or en comparaison avec le reste du monde (Commission Européenne, 2007).

On notera que :

- les cyanures sont largement utilisés dans de nombreux traitements électrolytiques tels que le zingage, le cuivrage, le cadmiage, l'argenture et dorure. Il est également massivement utilisé dans d'autres procédés de traitement de surface, tels que les traitements de dégraissage et le décapage du nickel (Touil et Gaucher, 2010) ;
- la société Dupont Solutions (France) n'utilise pas de cyanures pour leur production en Alsace (produits de protection des cultures type maîtrise des mauvaises herbes, protection fongique, contrôle des insectes...). Néanmoins, cette société emploie un dérivé cyanuré : Ammonium-ferric-cyano-ferrate(II), présent dans un colorant bleu. Ce colorant est utilisé dans un nombre limité de formulation (Dupont Solutions (France), 2011).

Le détail des usages des différents dérivés du cyanure est présenté ci-après.

### o Cyanogène (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) et ses sels

Le Cyanogène a été utilisé comme un combustible de haute énergie dans l'industrie chimique et comme un produit de propulsion pour les fusées ou missiles. Il est également employé comme gaz combustible pour le soudage ou le découpage de métaux résistants à la chaleur (INERIS, 2011c).

Le cyanogène et ses dérivés halogénés sont utilisés dans les synthèses organiques, les pesticides et les fumigants ainsi que dans les processus d'extraction d'or (HSBD, 2011).

Les applications du chlorure de cyanogène comprennent l'utilisation dans des synthèses chimiques, comme gaz toxique militaire, pour le nettoyage du métal, dans le raffinage du minerai, et dans la production d'herbicides (triazines), d'azurants optiques, de colorants, et de caoutchouc synthétique (HSDB, 2011 ; ATSDR, 2006 ; INERIS, 2011c).

# CYANURES

## ○ Cyanure d'hydrogène (HCN)/ acide cyanhydrique

Selon l'INRS (2011b) et l'INERIS (2011c), le cyanure d'hydrogène est ou a été utilisé :

- pour la fabrication de produits tels que: cyanures, acrylonitrile, adiponitrile, chlorure de cyanogène, chlorure cyanurique, acrylates et méthacrylates, ferrocyanures, agents chélatants (EDTA...);
- en tant qu'insecticide et rodenticide (contre les rongeurs) généralement par fumigation dans les espaces clos (stockage de grain, entrepôts).

D'après CMR (2001) cité par ATSDR (2006), à la fin des années 1990, les utilisations de cyanure d'hydrogène étaient réparties selon :

- 47 % pour la production de l'adiponitrile (pour la fabrication du nylon/ polyamide 6/6) ;
- 27 % pour la production du méthacrylate de méthyle (principale utilisation : matière plastique acrylique, peintures, adhésifs) ;
- 8 % pour la production du cyanure de sodium ;
- 6 % pour la production de méthionine (additif utilisé pour l'alimentation animale) ;
- 2 % pour la fabrication d'agent chélatant (NTA et ses sels, EDTA..) ;
- 2 % pour la production du cyanure de chlorure ;
- 8 % autres usages (incluant la production d'insecticide, production de produits pharmaceutiques, chimique...).

## ○ Cyanure de sodium et de potassium

D'après l'INRS (2006) et l'INERIS (2011c), les cyanures de sodium et de potassium sont ou ont été utilisés dans les secteurs suivants :

- extraction de l'or et de l'argent ;
- fabrication de cyanogène ;
- galvanoplastie ;
- traitements thermiques des métaux ;
- fabrication de produits chimiques (colorants/pigments, agents chélatants, nitriles...) ;
- industrie pharmaceutique et phytopharmaceutique ;
- photographie
- laboratoire d'analyse.

# CYANURES

De nombreuses cires pour métaux contiennent du cyanure de sodium ou de potassium (ATSDR, 2006). Ces derniers sont utilisés en combinaison pour la nitruration de l'acier<sup>12</sup> ainsi qu'en cementation (HSDB, 2011 ; INERIS, 2011c).

Le cyanure de potassium a un usage principal dans le placage d'argent mais également comme réactif en chimie analytique (HSDB, 2011).

## ○ Cyanure de calcium

Le cyanure de calcium est utilisé comme stabilisateur de ciment et a été utilisé, de façon limitée, dans le contrôle des rongeurs et pour la fumigation de ruches (Curry, 1992 cité par ATSDR, 2006).

Le cyanure de calcium est également utilisé dans la fabrication d'autres cyanures. Il est employé dans le traitement des minerais pour l'extraction de l'or et l'argent, dans les aciers inoxydables et pour la cémentation de l'acier (INERIS, 2011c).

---

<sup>12</sup> Le traitement (ou procédé) de nitruration est un traitement de surface qui consiste à plonger des pièces en alliages ferreux spéciaux (aciers au chrome-aluminium) dans un milieu susceptible de céder de l'azote (autrefois appelé nitre) en surface, à une température comprise entre 300 °C et 580 °C où l'azote peut diffuser de la surface vers le cœur de la pièce. Ces procédés peuvent parfois être des alternatives au chromage.

# CYANURES

## 3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

Dans la deuxième moitié des années 1970, une étude américaine avait estimée que plus de 90 % des émissions atmosphériques de cyanure étaient attribuées aux échappements automobiles. Ainsi, les gaz d'échappements des automobiles constituaient la première source anthropique de contamination de l'environnement par les cyanures (INERIS, 2011c ; ATSDR, 2006 ; Fiksel *et al.*, 1981). On notera néanmoins que depuis cette évaluation américaine, les systèmes d'échappement (présence de pots catalytique ...) et la composition de l'essence ont beaucoup évolué. Sans plus d'informations identifiées lors de ce travail, ces valeurs sont donc à considérer avec précaution.

### 3.1 EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES

Selon Environnement Canada (1997), les émissions des plantes et autres organismes vivants produisent des quantités infimes de cyanures.

Les feux de biomasse sont une autre source de cyanure non anthropique. A partir des résultats de campagnes de mesure et de modélisation, il a été montré que les feux de biomasse étaient une source majeure d'émissions de cyanure d'hydrogène. Les rejets d'HCN vers l'atmosphère issus des feux de biomasse ont été estimés entre 1,4 et 2,9  $10^{12}$  g (en N) par an (Dzombak *et al.*, 2006).

# CYANURES

## 3.2 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES

Ce paragraphe concerne principalement les émissions industrielles, celles des stations d'épuration urbaines de plus de 100 000 équivalents habitants et celles des élevages.

Ces émissions sont notamment basées sur les données sur le registre français des émissions polluantes IREP<sup>13</sup>.

### Remarques sur les données IREP :

- Ce registre différencie les émissions directes dans l'eau de celles qui sont indirectes. Un rejet direct est défini comme un rejet isolé, après station d'épuration interne au site industriel ou directement dans le milieu naturel, un rejet indirect est défini comme un rejet raccordé à une station d'épuration extérieure à l'installation industrielle émettrice.
  - De plus, seuls les rejets supérieurs à un seuil donné sont soumis à déclaration (seuil défini substance par substance<sup>14</sup>) et la surveillance des rejets ponctuels n'a pas de caractère obligatoire. Les informations issues de cette base de données ne peuvent donc pas être considérées comme exhaustives.
- Emissions vers l'air

Les évolutions des émissions déclarées d'acide cyanhydrique (dans l'air) dans le cadre de l'arrêté du 31 janvier 2008 par les industriels de 2002 à 2010 sont présentées sur la Figure 2 ci-après.

Les données affichées sont issues de la base BDRep (Base de données du Registre Français des Emissions polluantes).

<sup>13</sup> <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>

<sup>14</sup> Les valeurs des seuils sont indiquées dans la partie réglementation de la fiche (cf. paragraphe 1.2.1).

# CYANURES

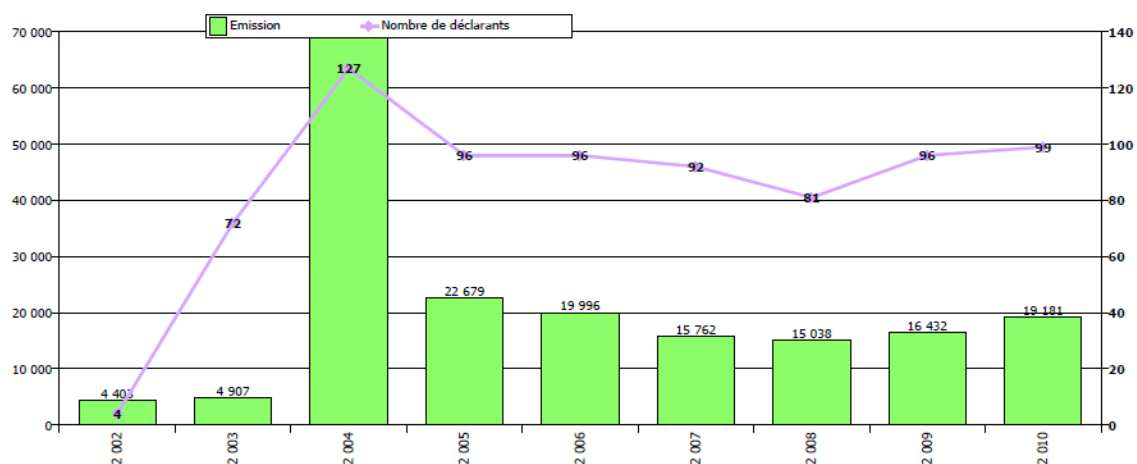


Figure 2. Emissions de l'acide cyanhydrique dans l'air évaluées à partir des données BDRé (2011) en kg/an (INERIS, 2011a).

Depuis 2002, la déclaration des sites industriels sur les émissions d'acide cyanhydrique concernent uniquement, le milieu atmosphérique. Les émissions en HCN sont globalement stables depuis 2005 après une forte augmentation en 2004. En 2010, les deux premiers émetteurs appartiennent au secteur de la chimie et parachimie (Soficar et Arkema) avec respectivement 5 320 kg/an et 2 935 kg/an. Puis viennent ensuite une entreprise appartenant au secteur de l'équipement automobile puis deux cimenteries.

D'après la base de données E-PRTR<sup>15</sup> pour les émissions de l'Union Européenne (UE 27) et pour l'année 2009 (émissions de l'année 2010 non disponibles), la France est à la quatrième place concernant les émissions d'acide cyanhydrique à l'échelle de l'Union Européenne avec 8,1 tonnes. En effet, la Belgique, le Royaume-Uni et l'Espagne sont les émetteurs les plus importants, avec respectivement 46,7 tonnes, 39,4 tonnes et 26,3 tonnes.

## o Emissions vers l'eau

Les évolutions des émissions déclarées des cyanures totaux vers le milieu aquatique (émissions directes et indirectes vers les eaux) dans le cadre de l'arrêté du 31 janvier 2008 par les industriels de 2002 à 2010 sont présentées respectivement sur les Figure 3 et Figure 4 ci-après.

<sup>15</sup> <http://prtr.ec.europa.eu/Home.aspx>

# CYANURES

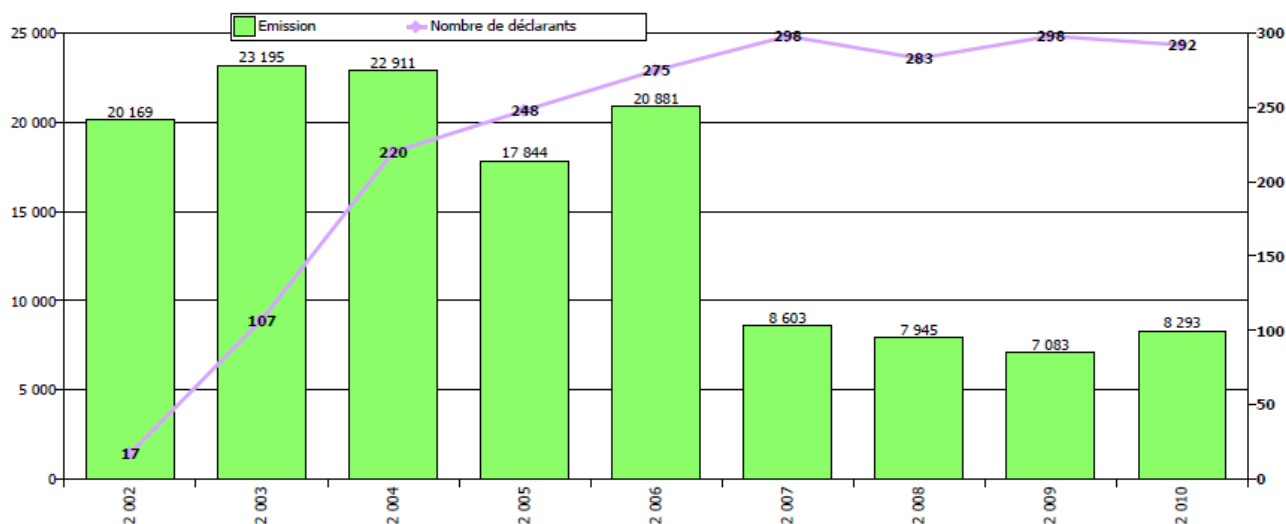


Figure 3. Emissions des cyanures dans l'eau (émission directe) évaluées à partir des données BDRep (2011) en kg/an (INERIS, 2011b).

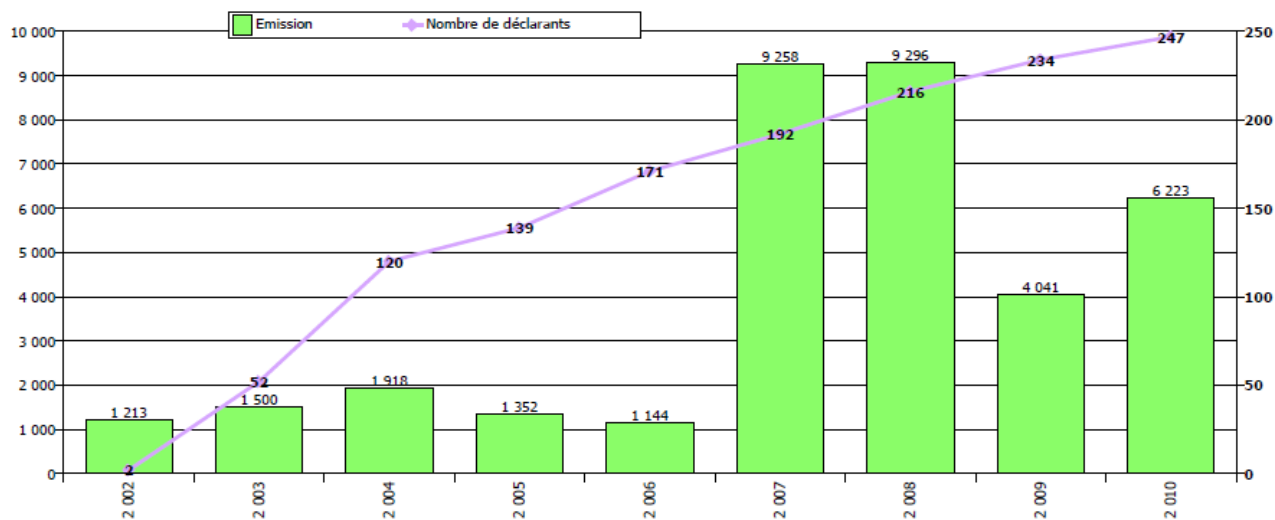


Figure 4. Emissions des cyanures dans l'eau (émission indirecte) évaluées à partir des données BDRep (2011) en kg/an (INERIS, 2011b).

# CYANURES

Depuis 2002, la déclaration des sites industriels sur les émissions de cyanures (sous forme CN total) concernent majoritairement, voire uniquement le milieu aquatique. Néanmoins, selon l'arrêté du 31 janvier 2008 la déclaration des émissions dans l'air n'est pas obligatoire.

Pour les rejets vers le milieu aquatique (émission directe), on observe deux niveaux d'émissions en cyanures : un avant 2006 (autour de 20 000 kg/an) et un plus faible à partir de 2007 (autour de 8 000 kg/an). En 2010, le premier émetteur est le site de Rhodia en Alsace avec 4 538 kg/an. Parmi les 5 premiers émetteurs de cyanures se trouvent deux industriels du secteur de la sidérurgie, un industriel du secteur de fabrication du papier et du carton et un dernier, producteur de combustibles gazeux.

Concernant les rejets vers le milieu aquatique (émission indirecte), la tendance s'inverse et on observe une augmentation des émissions depuis 2007 par rapport aux années antérieures. On notera, toutefois, une forte augmentation des émissions en 2007 et 2008. En 2010, l'émetteur le plus important était le site de Sanofi en Haute-Normandie avec 6 071 kg/an. 3 des 5 premiers émetteurs appartiennent au secteur de collecte et traitement des déchets et le cinquième au secteur de fabrication des produits chimiques organiques.

Nous n'avons pas pu identifier de raison aux inversions de tendances qui s'observent en 2007.

D'après la base de données E-PRTR<sup>16</sup> pour les émissions de l'Union Européenne (UE 27) et pour l'année 2009 (émissions de l'année 2010 non disponible), la France est à la septième place concernant les émissions de cyanures à l'échelle de l'Union Européenne avec 6,6 tonnes vers le milieu aquatique (dans la base de données E-PRTR, pas de distinction entre les rejets directs et indirects vers les eaux). L'Italie et les Pays-Bas sont les deux premiers émetteurs, avec respectivement 36,6 tonnes et 26,6 tonnes.

<sup>16</sup> <http://prtr.ec.europa.eu/Home.aspx>



# CYANURES

Néanmoins, les différences entre ces deux sources de données peuvent être observables en raison des faits suivants :

- la base de données IREP peut contenir des informations volontairement fournies par les industriels sur les rejets non soumis à déclaration (rejets inférieurs aux seuils de déclaration) alors que, par construction, la base de données E-PRTR exclut la prise en compte de ces données ;
- la base de données IREP prend en compte les rejets d'un plus grand nombre de secteurs d'activité industrielle que ceux considérés dans E-PRTR ;
- Les demandes de confidentialité peuvent affecter le résultat. Lorsqu'une information est gardée confidentielle par un État membre conformément à l'article 4 de la directive 2003/4/CE (article concernant l'accès du public aux informations environnementales), l'État membre doit indiquer, séparément pour chaque type de données, la raison pour laquelle l'information n'a pas été communiquée et le nom doit être remplacé par le nom du groupe de polluants concerné. Les rejets doivent être déclarés au niveau du groupe de polluants.

## 3.3 EMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES

Les émissions atmosphériques de cyanures sont aussi bien d'origine naturelle (cf. paragraphe 3.1) qu'anthropique et sont liées, principalement :

- aux sources de combustion (gaz d'échappement des automobiles, feux, fumée de cigarettes, incinération de déchets solides) (Environnement Canada, 1997 ; ATSDR, 2006) ;
- à la combustion de polyuréthane, d'acrylonitriles, de polyamides, de bois, de papier (INERIS, 2011c) ;
- des traitements par fumigation dans des espaces clos (stockages de grain, entrepôts) (INERIS, 2011c).

Selon les données de la base de données BDRep<sup>17</sup>, les émissions industrielles en acide cyanhydrique vers le milieu atmosphérique pour 2010 ont été de 19 181 kg soit un flux d'environ 52,5 kg/an.

<sup>17</sup> Voir les remarques sur les données IREP reportées au paragraphe 3.2.

# CYANURES

La Figure 5 ci-après présente la cartographie issue de BDrep des sites émetteurs et des émissions en acide cyanhydrique vers le milieu atmosphérique pour 2010 en France (INERIS, 2011a).

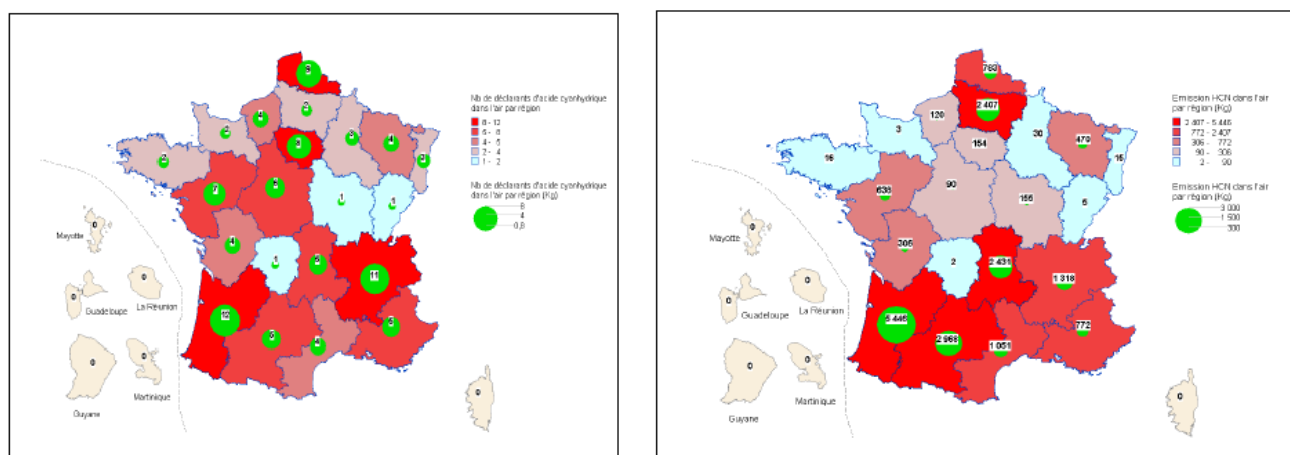


Figure 5. Répartition géographique des déclarants et des émissions déclarées d'acide cyanhydrique vers le milieu atmosphérique pour la France en 2010 (INERIS, 2011a).

La région Aquitaine est la région la plus émettrice vis-à-vis des rejets vers le milieu atmosphérique de l'année 2010. Cette région est également celle qui comprend le plus grand nombre de déclarants.

## 3.4 EMISSIONS VERS LES EAUX

Les émissions en cyanures dans le milieu aquatique vont être, principalement, les effluents (Environnement Canada, 1997 ; Santé Canada, 1979) sont :

- des stations d'épuration ;
- des industries d'extraction et de concentration d'or ;
- des industries de produits chimiques organiques ;
- de procédés industriels (usines de gaz, fours à coke, épuration des gaz dans les usines sidérurgiques, nettoyage des métaux, électroplacage, photographie...).

# CYANURES

Selon les données de la base de données BDRep<sup>18</sup>, les émissions industrielles en cyanures vers le milieu aquatique pour 2010 ont été de :

- 8 293 kg/an soit un flux d'environ 22,7 kg/jour (rejet direct) ;
- 6 223 kg/an soit un flux d'environ 17 kg/jour (rejet indirect).

Les Figure 6 et Figure 7 ci-dessous présentent la cartographie issue de BDRep des sites émetteurs et des émissions de cyanures vers le milieu aquatique pour 2010 en France, respectivement rejet direct et indirect (INERIS, 2011b).

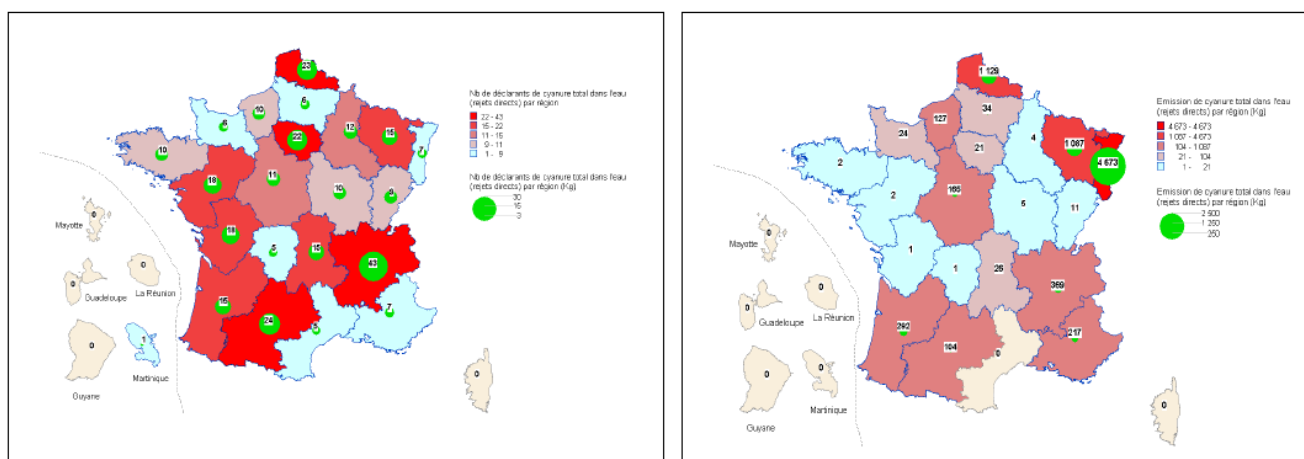


Figure 6. Répartition géographique des déclarants et des émissions déclarées de cyanures vers le milieu aquatique (rejet direct) pour la France en 2010 (INERIS, 2011b).

<sup>18</sup> Voir les remarques sur les données IREP reportées au paragraphe 3.2.

# CYANURES

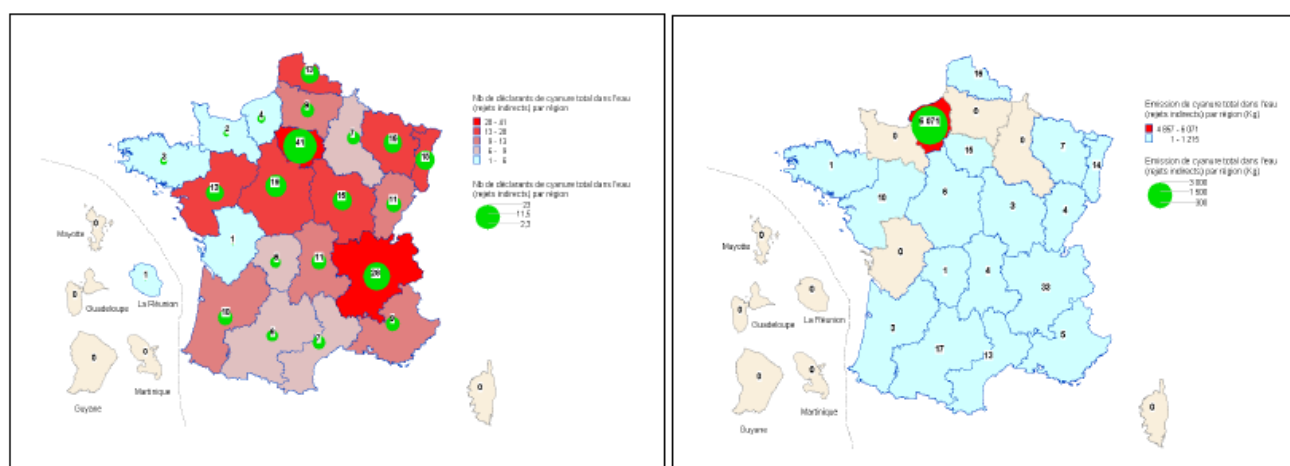


Figure 7. Répartition géographique des déclarants et des émissions déclarées de cyanures vers le milieu aquatique (rejet indirect) pour la France en 2010 (INERIS, 2011b).

En 2010, pour les rejets directs vers le milieu aquatique, l'Alsace est la région la plus émettrice suivie par la Lorraine et le Nord-Pas-de-Calais tandis que la région Rhône-Alpes comprend le plus grand nombre de déclarants.

Pour les rejets indirects vers le milieu aquatique, la région Haute-Normandie est la région la plus émettrice et la région Ile de France celle déclarant le plus d'émetteurs.

Le tonnage moyen émis vers les eaux par les industriels (moyenne des valeurs déclarées entre 2004 et 2009) est de 17 tonnes. Le secteur industriel le plus émetteur est celui de l'industrie chimique (58,2 %) (Commissariat général au développement durable, 2010).

Dans le rapport sur les émissions des stations d'épuration du Netherlands National Water Board (2008), les émissions en cyanures d'une station d'épuration urbaine ont été évaluées à 51,31 kg/an.

# CYANURES

Le secteur de la métallurgie, bien que n'utilisant pas de cyanures dans ses procédés, est à l'origine d'émissions de ces substances dans l'environnement. En effet, des cyanures sont formés lors des process suivants (Arcelor (site de Dunkerque), 2011) :

- au niveau des hauts-fourneaux, les cyanures formés lors du procédé d'oxydoréduction de la fonte et se retrouvent dans les gaz. Les rejets dans l'eau se font lors des purges des circuits de lavage des gaz de hauts-fourneaux (purges effectuées dans le cadre de la lutte anti-corrosion) ;
- dans la cokerie, les cyanures formés lors de la transformation du charbon en coke sont récupérés dans les gaz. Les eaux de lavage de gaz sont ensuite traitées (par exemple en station biologique pour le site de Dunkerque). A titre illustratif, précisons que les rejets en cyanures en sortie de la cokerie du site de Dunkerque vers les eaux sont de l'ordre de 30 kg/an.

Dash *et al.*, (2009) rapportent des valeurs moyennes d'effluents industriels comprises entre 0,01 et 10 mg/L de cyanure total. Néanmoins, certains déchets issus de certaines opérations de galvanoplastie ou de traitement des métaux peuvent être stockés quelques années : les effluents peuvent alors contenir de 1 % à 3 % de cyanures (10 000-30 000 mg/L). Il a été mesuré, dans certains effluents industriels des usines de galvanoplastie, des niveaux encore plus élevés en cyanure (de l'ordre de 100 000 mg/L).

Dans cette même étude, Dash *et al.*, (2009) ont rassemblé des données de la littérature concernant les concentrations en cyanures émis par différents types d'effluents industriels vers le milieu aquatique. Le Tableau 10 ci-après présente des extraits de ces valeurs.

# CYANURES

Tableau 10. Concentrations en cyanures émis par différents types d'industrie (extrait de Dash et al., 2009)

Source Industrielle	Concentration en cyanure total [mg CN <sup>-</sup> /L]	Référence
Effluents de four à coke	54,8	Nota et Improta, 1979 cités par Dash et al., 2009
Cokeries	100-1000 1,6-6,0 0,1-0,6 0,1-0,7 25,7 <sup>a</sup>	Luthy et Bruce, 1979 cités par Dash et al., 2009
Effluents de Cokerie - goudrons de cokerie - décanteur à goudron - condensats de réfrigérant - séparateur d'aromatique	0-8 8 196 2736	Bodzek et al., 1996
Galvanoplastie	0,03-0,27 <sup>a</sup> 0,01-14,24	Wild et al., 1994 cités par Dash et al., 2009
Galvanoplastie	3,6-6,6	Patil et Paknikar, 2000
Plaquage (eaux de rinçage)	0,3-4 32,5	Bernardin, 1973 cités par Dash et al., 2009
Plaquage (Bains)	45 000 -100 000	Easton, 1967 cités par Dash et al., 2009
Hauts-fourneaux (eaux de lavage)	0,2-1,4	Peterson, 1985 cités par Dash et al., 2009
Formulation de peintures * et d'encre	0-2	Peterson, 1985 cités par Dash et al., 2009
Industrie chimique	10,4-50,9	Kelada, 1989 cités par Dash et al., 2009
Extraction de l'or	18,2-22,3	Peterson, 1985 cités par Dash et al., 2009
Fabrication d'explosif	0-2,6	
Raffinage du pétrole	0-1,5	

a : inclus le thiocyanate

\*On notera néanmoins, qu'un professionnel du secteur de la peinture nous a communiqué l'information suivante : selon lui, les cyanures ne sont pas utilisés dans la chimie des peintures (Reca Paint, 2011).

# CYANURES

## 3.5 EMISSIONS DIFFUSES

Les sites d'enfouissement, les pesticides et l'utilisation des sels de voirie contenant des cyanures peuvent être des sources diffuses de cyanures dans les nappes phréatiques, les eaux de surface et dans les sols (Environnement Canada, 1997 ; Dash *et al.*, 2009).

Concernant les émissions liées aux pesticides, rappelons que selon ACTA (2011), certains cyanures sont radiés de la liste des substances de la directive 91/414/CE :

- le cyanure d'hydrogène ;
- le cyanure de calcium ;
- le cyanure de sodium.

Les émissions diffuses de cyanures peuvent également dues à la dégradation entre autre (INERIS, 2011c) :

- des polyuréthanes, des acrylonitriles, des polyamides, du bois ou du papier ;
- du cyanogène (gaz de combustion dans le soudage/découpage des métaux...) ;
- des traitements par fumigation.

Lors de ce travail, nous n'avons pas identifié d'informations chiffrées concernant ces émissions diffuses.

## 3.6 POLLUTIONS HISTORIQUES

BASOL est une base de données française sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Le site internet de cette base de données (BASOL, 2011) permet d'effectuer des recherche par substance : la recherche des sites ou sols pollués (ou potentiellement pollués) par l'entrée cyanures aboutit à un résultat de 221 localisations en France, dont :

- 12 sites traités et libres de toute restriction ;
- 138 sites traités avec surveillance et/ou restriction d'usage ;
- 19 sites en cours de travaux ;
- 43 sites en cours d'évaluation ;
- 6 sites mis en sécurité et devant faire l'objet d'un diagnostic.

# CYANURES

Parmi ces sites, 125 ont abouti à un impact dans les eaux souterraines (teneurs anormales) et 1 site à l'arrêt d'un captage d'alimentation en eau potable.

D'après cette même source d'information, le cyanure fait d'ailleurs partie des polluants retrouvés (seul ou avec d'autres) dans plus de 14 % de cas de sites ou sols pollués.

Enfin, au niveau européen, les accidents de Baia Mare<sup>19</sup> et d'Aznalcollar<sup>20</sup> ont conduit à un renforcement de la législation européenne sur la gestion des déchets miniers (BARPI, 2011).

## 3.7 FACTEURS D'ÉMISSIONS

### ○ Usine de production de dérivés cyanurés

Le BREF -Chimie inorganique de spécialité- indique que, dans le cas particulier d'une usine de production de cyanure pleinement opérationnelle qui produit du NaCN et du KCN en tant que produit solide et en solution (Commission Européenne, 2007), :

- les émissions en cyanure d'hydrogène dans l'air sont de l'ordre de 0,5 à 2 g/tonne de NaCN ou KCN ;
- les niveaux de rejets en cyanure libre dans une station d'épuration des eaux usées issues de l'usine sont de 0,4 à 6 g/tonne de NaCN ou KCN.

### ○ Station d'épuration

Dans le rapport sur les émissions des stations d'épuration du Netherlands National Water Board (2008), les émissions en cyanures d'une station d'épuration urbaine ont été évaluées à 51,31 kg/an soit 3,04 mg/an/hab.

<sup>19</sup> le 20 janvier 2000, une digue d'un bassin de décantation de déchets miniers s'est rompue après la formation d'une brèche à Baia Mare (Roumanie). 287 500 m<sup>3</sup> d'effluents contenant des cyanures (115 t) et des métaux lourds (Cu, Zn) se sont déversés, contaminant un secteur de 14 ha et polluant la SASAR. La concentration en cyanure a atteint jusqu'à 50 mg/l dans la Lapus, 2 mg/l dans la partie yougoslave de la Tisza (le 12/02) et 0,05 mg/l dans le delta du Danube, 2 000 km en aval de Baia Mare (le 18/02). La Roumanie, la Hongrie, la Yougoslavie, la Bulgarie et l'Ukraine ont été impactés.

<sup>20</sup> Effondrement de la digue d'un bassin de stockage de déchets miniers à Aznalcollar (Espagne) le 25 avril 1998. 4 millions de tonnes d'eaux acides et 3 millions de tonnes de boues chargées en Zn, Fe, Cu, Pb et As ont été déversés dans l'environnement.



# CYANURES

- Cokerie

Les rejets en cyanures en sortie de la cokerie du site de Dunkerque vers les eaux sont de l'ordre de 30 kg/an (Arcelor (site de Dunkerque), 2011). Le site importe environ 4,5 millions de tonnes de charbon<sup>21</sup> ainsi on peut estimer un facteur d'émission d'environ 8,6 mg/an/tonne de charbon.

---

<sup>21</sup> CCI de la Côte d'Opale. (2012). "La Métallurgie - l'élaboration de l'acier." Retrieved janvier, 2012, from : [http://www.opaliavenir.fr/img/fiches\\_pedago/fiches/metal\\_eleve.pdf](http://www.opaliavenir.fr/img/fiches_pedago/fiches/metal_eleve.pdf)

# CYANURES

## 4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

### 4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

Le Concawe *et al.*, dans leur rapport de 2011, présentent de façon schématique le cycle (naturel et anthropique) des cyanures dans l'environnement. Ce schéma est reporté sur la Figure 8 ci-après.

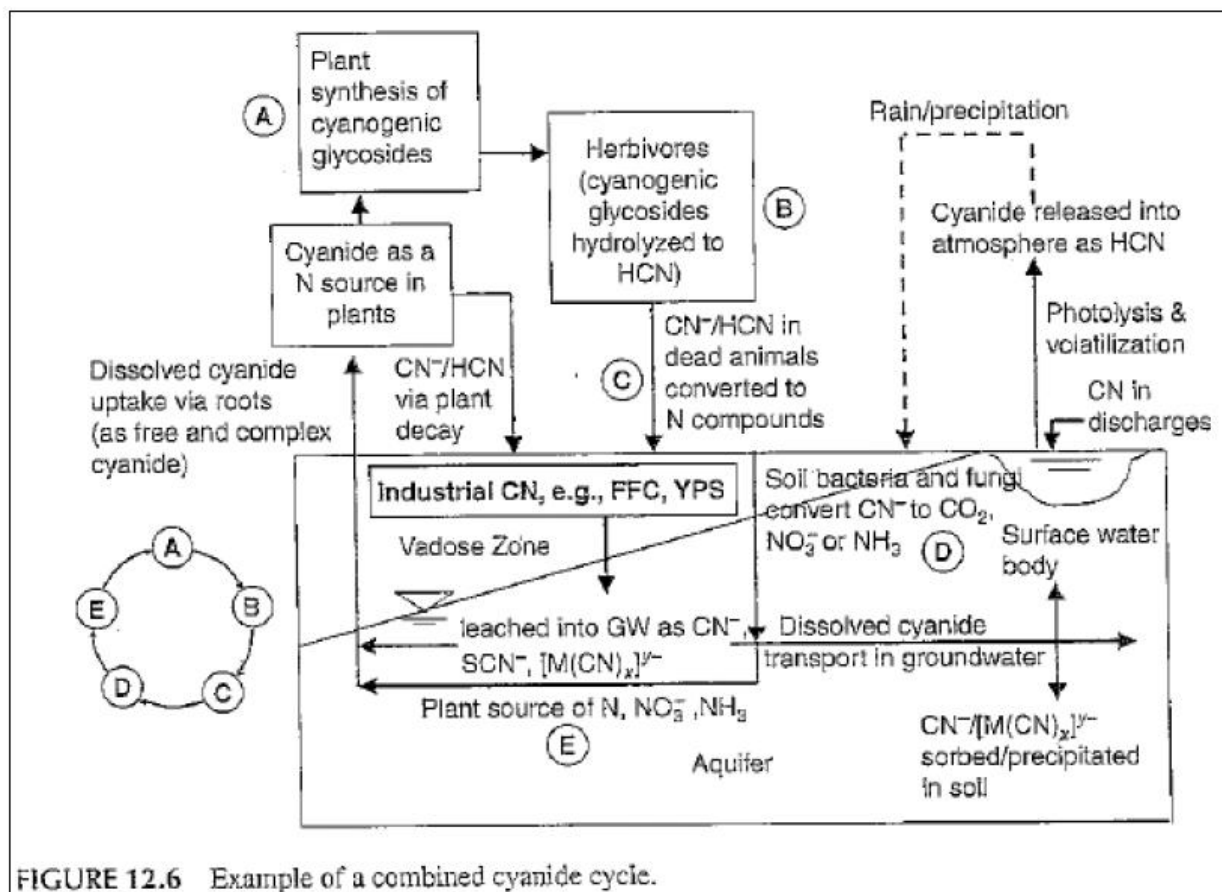


FIGURE 12.6 Example of a combined cyanide cycle.

(FFC: ferric-ferrocyanide, YPS: yellow Prussiate of Soda ( $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), GW: ground water,  $[\text{M}(\text{CN})_x]^{y-}$ : various metal cyanides)

Figure 8. Cycle des cyanures dans l'environnement (cycle naturel et anthropique) (Concawe *et al.*, 2011).

# CYANURES

Cette figure montre que le cyanure d'origine anthropique sous diverses formes peut être incorporé dans le cycle naturel du cyanure par les mécanismes décrits sur le schéma et explicité dans les paragraphes suivants. De plus, les rejets de cyanures par décomposition des plantes semblent être une source naturelle importante de cyanure.

Toujours selon ce rapport, dans le cycle naturel des cyanures, l'océan est un des puits les plus importants de cyanures, capable de « piéger » les émissions d'HCN émises par les feux de biomasse et de panaches urbains.

## 4.1.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Les cyanures sont présents dans les eaux essentiellement sous la forme HCN. Ils peuvent également se présenter sous la forme ion cyanure, KCN, NaCN ou CaCN ou encore sous la forme de complexes métallo-cyanures de stabilité variable. L'acide cyanhydrique et les cyanures libres sont en équilibre en fonction du pH et de la température (ATSDR, 2006).

Dans les conditions caractéristiques des eaux naturelles (pH 6 à 8,5 et température de 4 à 10 °C), plus de 90 % du cyanure se présente sous la forme de HCN (Santé Canada, 1979).

Les formes alcalines des complexes métallo-cyanures sont très solubles dans l'eau et leur dissociation est rapide. La proportion de HCN formé suite à cette dissociation est alors fonction du pH : lorsque celui-ci décroît, la proportion d'HCN formé augmente (ATSDR, 2006).

Le temps de demi-vie des cyanures dans le milieu aquatique n'est pas connu. Seul le temps de demi-vie du chlorure de cyanure à pH neutre est estimé entre 1 minute à 45 °C et 10 heures à 5 °C (ATSDR, 2006).

La biodégradation est un mécanisme important pour la transformation des cyanures dans les eaux de surface. Le mécanisme de biodégradation est contrôlé par la concentration en cyanure, le pH, la température, la concentration et la disponibilité des nutriments pour les souches dégradantes (ATSDR, 2006). Concernant la concentration initiale en cyanure, Boening et Chew (1999) mentionnent qu'elle doit être au maximum de 50 mg/L d'eau pour que la biodégradation soit efficace.

Malgré une importante solubilité du cyanure d'hydrogène, le transport de ce composé par l'eau de pluie semble négligeable.

# CYANURES

Dans les eaux souterraines, la volatilisation des cyanures n'est pas importante et, en conséquence, ils seraient susceptibles de persister dans ce milieu (ATSDR, 2006). Bien que les cyanures soient faiblement retenus dans les sols, ils ne sont généralement que peu retrouvés dans les eaux souterraines, probablement du fait d'une dégradation de ces composés par les microorganismes. Des teneurs significatives en cyanures pourront être détectées dans les eaux souterraines au droit de sites dont les teneurs dans les sols sont toxiques pour les microorganismes (ATSDR, 2006).

## 4.1.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Les cyanures peuvent être présents dans les sols sous la forme HCN, métallo-cyanures alcalins ou complexes métallo-cyanures immobiles (ATSDR, 2006).

Les principaux processus qui affectent le transport et la répartition du cyanure dans les sols sont la volatilisation et la biodégradation (Environnement Canada, 1997).

### ○ Biodégradation

De façon semblable à la dégradation des cyanures dans les eaux de surface, la biodégradation des cyanures dans les sols serait contrôlée par la concentration en cyanure, le pH, la température, la concentration et la disponibilité des nutriments pour les souches dégradantes (ATSDR, 2006). En ce qui concerne les composés chlorés, la biodégradation n'est pas considérée comme significative en comparaison à la volatilisation (ATSDR, 2006).

Dans des conditions anaérobies, les cyanures se dénitrifient en formant de l'azote gazeux (ATSDR, 2006).

### ○ Volatilisation

La grande volatilité du cyanure et l'action des microbes du sol font en sorte que des niveaux élevés de cyanure ne persistent pas ou ne s'accumulent pas dans le sol dans des conditions naturelles. Le taux de volatilisation à partir des sols est complexe et dépend de plusieurs facteurs, y compris le pH, la solubilité du cyanure, la pression de vapeur du cyanure d'hydrogène, la concentration de cyanure libre, la teneur en eau du sol, la capacité d'adsorption du sol, la porosité du sol, la teneur en matières organiques, la densité et la teneur en argile, et les conditions atmosphériques telles que la pression barométrique, l'humidité et la température (Environnement Canada, 1997).

# CYANURES

## ○ Photolyse

Le cyanure d'hydrogène n'est pas susceptible d'être photolysé dans les sols, mais les cyanures complexes, comme les ferrocyanures et les ferricyanures, peuvent se photo-dissocier rapidement et dégager du cyanure libre lorsqu'ils sont exposés aux rayons solaires, c'est-à-dire à la surface du sol (Environnement Canada, 1997).

## ○ Mobilité

Les cyanures sont moyennement mobiles dans les sols. Leur mobilité est d'autant plus faible que le pH est bas et que la teneur en oxydes de fer, particules chargées positivement et argile est élevée (ATSDR, 2006).

On notera que le temps de demi-vie des cyanures dans les sols n'est connu (ATSDR, 2006).

### 4.1.3 DANS L'ATMOSPHERE

Les cyanures dans l'atmosphère se présentent essentiellement sous la forme gazeuse HCN. Ce composé a un faible taux de dégradation dans l'air et est très résistant à la photolyse. Les réactions de dégradation les plus importantes sont celles avec les radicaux hydroxyles générés photochimiquement, suivies par une oxydation rapide conduisant à la production de monoxyde de carbone et d'oxyde nitrique. La plupart du cyanure d'hydrogène émis dans l'atmosphère reste dans la couche la plus basse de la troposphère (INERIS, 2011c).

La demi-vie de HCN dans l'atmosphère peut être évaluée entre 1,4 et 2,9 années (ATSDR, 2006).

Le cyanogène réagit lentement avec l'eau pour former notamment HCN. Cette réaction d'hydrolyse pourrait être une voie de dégradation possible pour les cyanogènes dans l'air (ATSDR, 2006).

# CYANURES

## 4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Les concentrations ubiquitaires reportées par l'ATSDR (2006) selon les milieux sont présentées dans le Tableau 11 ci-après.

Tableau 11. Concentrations ubiquitaires en cyanures (ATSDR, 2006).

Milieu	Concentration
Air	≈ 0,2 µg/m <sup>3</sup> (1)
Eau de surface	< 3,5 µg/L (2)
Sols	< 0,005 - 0,5 mg/kg (3)

(1) Concentration en HCN dans la troposphère non urbaine de l'hémisphère nord

(2) Concentration moyenne en cyanure aux USA résultant d'une étude de l'US EPA (Fiksel et al., 1981).

(3) Sites non pollués (valeurs reportées par Kjeldsen, 1999).

Concernant la présence des cyanures dans les différents milieux environnementaux, lors de ce travail, nous n'avons identifié que très peu de données récentes dans la littérature.

### 4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

#### o Eaux de surface

La « Waterbase » est le nom générique donné aux bases de données de l'Agence Européenne de l'Environnement (EEA) sur l'état et la qualité des rivières d'Europe, des lacs, des nappes souterraines, côtières et marines, ainsi que sur la quantité de ressources en eau de l'Europe (EEA, 2012).

Dans cette base de données sont notamment rapportées des concentrations en cyanures mesurées dans les rivières françaises pour les années 2004 et 2005. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 12 ci-après, de même que les concentrations en cyanures dans les eaux marines et dans les lacs pour certains pays européens. Concernant les concentrations en cyanures dans les lacs ou dans les eaux marines, aucune valeur n'est rapportée pour la France.

# CYANURES

Tableau 12. Concentrations mesurées en cyanures dans les eaux de surface en Europe (EEA, 2012).

Pays	Année	Gamme de concentrations médianes mesurées [ $\mu\text{g/L}$ ]	Gamme de concentrations minimales mesurées [ $\mu\text{g/L}$ ]	Gamme de concentrations maximales mesurées [ $\mu\text{g/L}$ ]
Rivières				
France	2004	1,5 - 372	1,5 - 45	1,5 - 1 400
	2005	0,005 - 5 000	0,005 - 5000	0,005 - 6280
Lacs				
Allemagne	2009	10	-	-
Royaume-Uni	2006	5 - 50	-	-
	2007	5 - 50	-	-
	2008	5 - 15	-	-
Pays-Bas	2007	0,85- 1	-	-
	2008	0,75	-	-
	2009	0,8	-	-
Eaux marines				
Espagne	2004	4	-	-
Pays-Bas	2007	0,25 - 0,8	-	-
	2008	0,2 - 0,8	-	-

## Surveillance de la Meuse (RIWA-Meuse)

La concentration en cyanure appartient aux paramètres importants dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'eau de la Meuse. L'évolution de ce paramètre sur 3 points de prélèvement (Tailfer, Eijsden & Keizersveer) sur la Meuse entre 1975 et 2006 est présentée sur la Figure 9 ci-après (RIWA-Maas/Meuse, 2011).

Depuis 1978, la concentration en cyanure au niveau de 3 points de prélèvements sur la Meuse est globalement stable et inférieure à 6  $\mu\text{g/L}$ .

# CYANURES

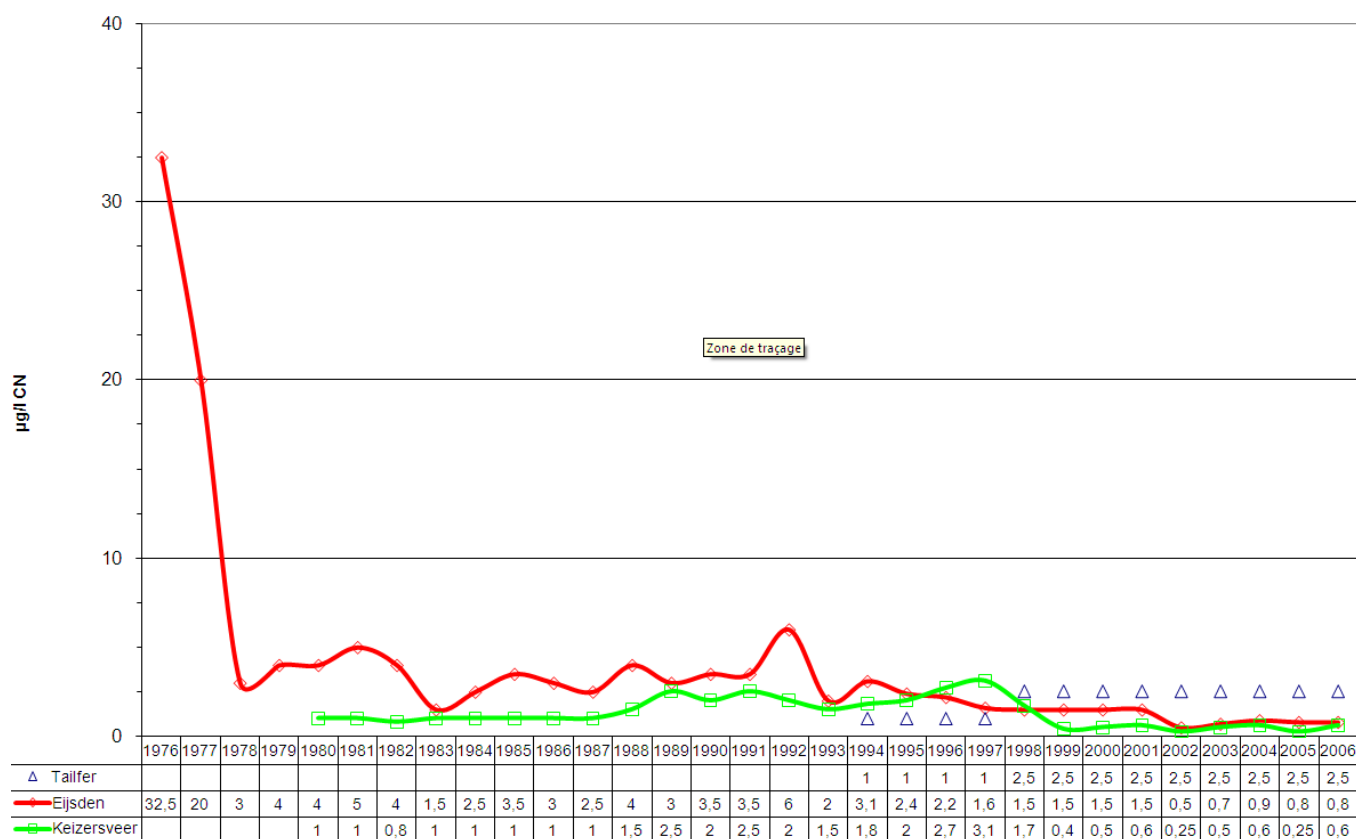


Figure 9. Evolution de la concentration en cyanure total le long de la Meuse (RIWA-Maas/Meuse, 2011).

A titre comparatif, selon des données obtenues dans la base de données STORET de la U.S. Environmental Protection Agency (mesures réalisées entre 1965 et 1979), les concentrations moyennes de cyanure dans 61 % des eaux de surface analysées aux États-Unis ne dépassent pas 3,5 µg/L et 35 % contenaient des concentrations en cyanures comprises entre 3,5 et 52 µg/L (Fiksel *et al.*, 1981). 70 prélèvements dans les eaux de surface (lacs, rivière, étang...) situées à proximité de sites de déchets dangereux américains ont été effectués en 2005. Les concentrations en cyanure mesurées étaient comprises entre 1,2 et 120 000 µg/L avec une valeur médiane de 38,5 µg/L (ATSDR, 2006).



# CYANURES

## Captage eau de boisson :

Lors d'une étude effectuée aux États-Unis sur 969 sources d'approvisionnement en eau (2 595 échantillons) en 1970, la concentration maximale de cyanure était de 8 µg/L, tandis que la concentration moyenne était de 0,09 µg/L (Santé Canada, 1979).

On notera que le chlorure de cyanogène est formé dans l'eau potable par réaction entre les substances humiques, lorsque la chloramine utilisée pour de la chloration (ATSDR, 2006). On notera que la chloramine pour cette application est principalement employée aux États-Unis et moins en Europe.

### ○ Eaux souterraines

Aucune concentration en cyanure dans les eaux souterraines n'est disponible dans la base de données de l'EEA - « Waterbase ».

19 prélèvements dans les eaux souterraines situées à proximité de sites de déchets dangereux américains ont été effectués en 2005. Les concentrations en cyanure mesurées étaient comprises entre 0,02 et 300 000 µg/L avec une valeur médiane de 0,0292 mg/L (ATSDR, 2006).

Dans le cadre du contrôle de surveillance qualitatif des eaux souterraines, des contrôles de différents polluants sont établis et sont disponibles sur le site du BRGM : <http://infoterre.brgm.fr/>. Quelques résultats issus des campagnes de mesures sont présentés dans le Tableau 13 ci-après.

# CYANURES

Tableau 13. Concentrations en cyanures dans les eaux souterraines françaises.

Localisation	Concentrations en cyanures totaux dans les eaux souterraines [ $\mu\text{g/L}$ ]	Année
Martinique	< LQ (10)	2007
Guyane	< LQ (10)	2007
Guadeloupe	< LQ (50)	2009
Mayotte	< LQ (5)	2003-2005
Gironde	< 50	2001-2003
	< 10	2005
Aisne	12	1999
	< 10	2002, 2004
Haute-Normandie	Non détecté	2003-2004

## ○ Sédiments

Des concentrations en cyanure dans 40 échantillons de sédiments (lacs, ruisseaux, étangs, etc) américains situés à proximité de sites de déchets ont été mesurées en 2005. La gamme de concentration était comprise entre 30 700 et 0,00006 mg/kg, avec une valeur médiane de 1,15 mg/kg (ATSDR, 2006).

### 4.2.2 DANS LES SITES POLLUES

Des concentrations maximales en cyanure dans le sol, le sous-sol et les sédiments à proximité d'une usine fermée de désétamage située en Floride ont été mesurées, fin des années 1970, respectivement de l'ordre de 1,5, 19 et 0,87  $\mu\text{g/L}$  (ATSDR, 2006).

Sur le site chimique de Greenwood à Albemarle, en Virginie, une concentration maximale de cyanure total de 2870 mg / kg de sol a été mesurée en 1989 avec une concentration maximale de 84,0 mg/kg dans les sédiments provenant des lagunes de déchets abandonnés (ATSDR, 2006).

Selon l'ATSDR (2006), le cyanure d'hydrogène, le cyanogène, et le chlorure de cyanogène hautement volatils ne sont pas susceptibles d'être présents dans les sédiments ou le sol en quantités appréciables.

# CYANURES

Kjeldsen (1999) rapporte dans son article des exemples de concentrations en cyanure mesurées dans les eaux souterraines et dans les sols. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 14 ci-après.

Tableau 14. Concentrations en cyanures mesurées dans les sols (Kjeldsen, 1999).

Lieu	Activité du site	Concentration en cyanure total dans les eaux souterraines [ $\mu\text{g/L}$ ]	Concentration en cyanure total dans les sols [ $\text{mg/kg}$ ]
Danemark	Usines à gaz	200 - 26 000	-
Pays-Bas	Usines à gaz	500 - 35 000	10 - 1 000
Royaume-Uni	Usines à gaz	-	Site A : 10 - 5000 (8 - 280 en cyanure libre) Site B : 50 - 1800 (3 - 30 en cyanure libre)
Irlande	Usines à gaz	70 - 1 500	1-70
Danemark	Réservoir de stockage de sel	-	10 - 600
Pays-Bas	Galvanoplastie	-	0,1-27 000
Amérique	Résidus miniers (or)	< 700	1,5 - 23
Amérique	Sites non pollués	-	< 0,005 - 0,5

Enfin, des cyanures ont été détectés dans 225 des 464 sites de déchets dangereux américains en 2005 (ATSDR, 2006). Les concentrations en cyanures étaient comprises entre :

- 0,0022 et 18 mg/kg avec une valeur médiane de 4,02 mg/kg dans les échantillons de sol (couche de surface) ;
- 0,00024 et 32,300 mg/kg avec une valeur médiane de 15,4 mg/kg dans les échantillons de sol (couche plus profonde).

# CYANURES

## 4.2.3 DANS L'ATMOSPHERE

Du fait de certains processus biologiques (cf. paragraphe 1.6), les cyanures sont présents naturellement dans l'atmosphère.

Sans préjuger de leur origine (naturelle ou anthropique), les cyanures ont été détectés à des concentrations comprises entre 0,00797 et 0,032 mg/m<sup>3</sup> dans 6 échantillons d'air prélevés sur 5 de 464 sites de déchets dangereux américains en 2005 (ATSDR, 2006).

# CYANURES

## 5 PERSPECTIVES DE REDUCTION DES EMISSIONS

Bien que les cyanures soient présents en faibles concentrations dans certaines plantes et microorganismes, leur présence dans l'environnement à grande échelle est attribuée à l'activité humaine en lien avec leur large utilisation dans les industries et plus particulièrement à l'industrie des métaux et des mines (Dash *et al.*, 2009). Afin de réduire ces émissions de cyanures dans l'environnement, nous avons identifié des substituts ou des techniques alternatives en fonction des différents secteurs industriels d'utilisation. La quasi-totalité de ces techniques concernent le rejet vers le milieu aqueux. Les deux premières parties présentent les principales techniques de traitements des effluents et des déchets puis ces méthodes sont détaillées par secteur d'activité industriel.

### 5.1 REDUCTION DES EMISSIONS PAR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS LIQUIDES

Dash *et al.* (2009) ont synthétisé dans leur article les principales caractéristiques des différentes technologies d'élimination des cyanures libres des eaux usées. Le Tableau 15 ci-après reprend une partie de ces résultats.

Tableau 15. Techniques d'élimination des cyanures (extraits de Dash *et al.*, 2009 modifié<sup>22</sup>).

Méthodes de traitement	Avantages	Inconvénients	Principe
Oxydation biologique / biodégradation	<p>Pas de production de sous-produit toxique</p> <p>Aucun équipement coûteux pour le contrôle des produits chimiques</p> <p>Traitement des cyanures sans génération d'autres déchets</p>	<p>Technologie pas encore très bien maîtrisée</p> <p>Tend à être très spécifique au site : nécessite une étude d'évaluation pour chaque type de besoin</p> <p>Ne peut pas traiter de forte concentration</p>	Dégradation des polluants par des micro-organismes (le plus souvent des bactéries)

<sup>22</sup> Les trois premières colonnes du tableau sont extraites de l'article de Dash, R. R., A. Gaur, *et al.* (2009). "Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment." *Journal of Hazardous Materials* **163**(1): 1-11.. Concernant la dernière colonne, les références sont indiquées à la fin de chaque paragraphe.

# CYANURES

Méthodes de traitement	Avantages	Inconvénients	Principe
Chloration alcaline en cyanate	Technologie bien maîtrisée Les cyanates obtenus sont moins toxiques que les cyanures Précipitation des métaux à pH élevé	Le chlore peut réagir avec des substances organiques pour former des composés chlorés Faible contrôle sur la formation d'intermédiaire toxique Réagit préférentiellement avec les thiocyanates L'excès d'hypochlorite est toxique	Le cyanure est décomposé en hydrogénocarbonate et en azote à l'aide d'hypochlorite de sodium (OCDE, 1992).
Peroxyde d'hydrogène	Réactif en excès se décompose en eau et oxygène Relativement simple à utiliser	Réactif couteux Nécessite une mesure précise de la dose de réactif	Utilisation du peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant pour convertir le cyanure en cyanate (OCDE, 1992)
Procédé SO <sub>2</sub> /air (INCO)	Réactifs très peu chers Pour le traitement de solutions aqueuses et des boues de résidus miniers (or) Utilisation sur une large gamme de pH	Paiement d'une licence/redevance Ajout de sulfates dans les eaux traitées	Oxydation sélective des ions cyanures. Le cuivre est utilisé comme catalyseur dans le processus (OCDE, 1992)
Ozonation	Régénération possible des cyanures	Production d'ammoniac Equipement et réactifs couteux	Oxydation en hydrogénocarbonate et en azote à l'aide d'ozone (LPSPD, 2008)
Oxydation Anodique	Traite tous les bains de cyanure indépendamment de leur concentration	Nécessite un post-traitement pour un meilleur abattement des cyanures	Oxydation contrôlée du substrat en milieu acide.

# CYANURES

Méthodes de traitement	Avantages	Inconvénients	Principe
Electrodialyse	Efficacité	Couteux Application à certains types d'effluents	L'électrodialyse est un procédé de nature électrochimique. Il permet d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans une solution, en conservant des substances pas ou très peu ionisées (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 2010)
Osmose inverse	Efficacité	Couteux Energie consommée Application à certains types d'effluents	Procédé de séparation physique par technique membranaire (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 2010)
Electrorécupération (Electrowinning)	Fonctionne bien pour des solutions concentrées Utilisé dans le secteur de l'extraction de l'or	Pas utilisable pour les faibles concentrations Ne pas être utilisé directement (prétraitement ?) Technologie encore en cours de développement	Récupération des cyanures par électrodéposition utilisant des anodes insolubles (Blais <i>et al.</i> , 1999)
Hydrolyse/ distillation	Méthodologie simple	Nécessite le contrôle des conditions de température (haute), pression et air Production de cyanure d'hydrogène (gaz)	Hydrolyse en $\text{NH}_4^+$ (haute température) (LPSPD, 2008)  Méthode citée par la Commission Européenne (2003c)
AVR - acidification- vaporisation et reneutralisation	Consommation d'énergie réduite	Forte consommation d'acide Nécessite un réacteur spécialement conçu	Après acidification à $\text{pH} < 3$ , HCN est vaporisé et adsorbé sur NaOH puis recyclé (LPSPD, 2008)

# CYANURES

Méthodes de traitement	Avantages	Inconvénients	Principe
Flottation	Sépare les cyanures fortement complexés par précipitation naturelle	Éventualité de redissolution ou décomposition des précipités	Décantation inversée qui consiste à amener les substances solides en suspension (généralement finement dispersées dans l'eau) dans un complexe plus léger, qui flotte à la surface de l'eau et que l'on sépare soit par débordement soit par raclage mécanique (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 2010)
Élimination par précipitation des complexes de cyanure de fer	Largement utilisé comme procédé de polissage Utilisé par l'industrie minière	Pas applicable pour certaines situations Fonctionne uniquement avec de faibles concentrations en cyanure Maintien du pH difficile Élimination du précipité problématique	Précipitation de $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$ par addition de $FeSO_4$ (LPSDP, 2008)
Charbon actif	Méthode efficace Utilisé comme procédé de polissage	Coût encore élevé Utilisé uniquement pour de faibles concentrations en cyanure Prétraitement quelquefois nécessaire	Oxydation en cyanates puis partiellement en carbonates et ammonium à l'aide de charbon actif et de cuivre comme catalyseur (LPSDP, 2008)



# CYANURES

Méthodes de traitement	Avantages	Inconvénients	Principe
Résine échangeuse d'ions	Efficace	Prétraitement nécessaire Résine appropriée difficile à trouver	Les résines échangeuses d'ions sont des polyélectrolytes solides et insolubles se présentant sous forme de billes ou de poudre. Elles ont pour caractéristiques de pouvoir échanger leurs ions mobiles avec des ions de même charge, par l'intermédiaire d'un milieu, généralement l'eau, dans lequel les ions échangeables sont dissous (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 2010)
Oxydation catalytique	Efficace en présence de cuivre ou d'autres catalyseurs	Nécessite un traitement complémentaire	Oxydation en $\text{CO}_2$ , $\text{N}_2$ et $\text{NH}_4^+$ en présence d'air à une température supérieure à $130^\circ\text{C}$ , une pression de 500 kPa et d'un catalyseur (LPSPD, 2008)
Oxydation - acide de Caro	Utilisé lorsque le processus $\text{SO}_2$ /air n'est pas adapté	Difficile à manipuler car décomposition facile en oxygène et acide sulfurique	Oxydation des cyanures par l'acide de Caro (acide peroxymonosulfurique) pour former des ions cyanates (LPSPD, 2008)
Photolyse- Oxydation photocatalytique	Méthode efficace Pas de produit indésirable Processus d'élimination complet	Nécessite beaucoup d'énergie Cout encore élevé	Oxydation en cyanates puis en $\text{NO}_3^-$ et $\text{CO}_3^{2-}$ à l'aide de la lumière UV / visible et d'un semi-conducteur type $\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO}$ ... (LPSPD, 2008)

Remarques :

- Dans le rapport de la Commission Européenne (2003c) sur les meilleures techniques disponibles pour les systèmes communs de traitement des eaux et gaz résiduaux, les techniques d'élimination des cyanures référencées sont l'oxydation chimique, l'hydrolyse et le traitement aérobie des effluents ;

# CYANURES

- concernant plus particulièrement la biodégradation des cyanures, Dash et *al.* (2009) ont établi une comparaison des traitements des différents cyanures en fonction des différents microorganismes.

Une étude financée par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse en 2010 avait pour objectif principal l'établissement d'un référentiel des coûts unitaires des actions à mener pour la réduction des rejets de substances toxiques (dans le contexte de la directive cadre eau). Ainsi, il a été établi une synthèse des traitements et des coûts associés applicables par secteurs d'activité ainsi qu'une synthèse des traitements par substances. Bien que les cyanures n'appartiennent pas à la liste des substances étudiées dans le cadre de cette étude, les auteurs ont identifiés 4 secteurs d'activités concernés par les émissions de cyanures.

Dans le Tableau 16 ci-après sont mis en parallèle les différents traitements applicables aux cyanures en phase aqueuse (cf. Tableau 15 ci-dessus) et les résultats de cette étude (méthode de traitement et coût associés par secteur d'activité).

# CYANURES

Tableau 16. Traitements des cyanures en phase aqueuse préconisés en fonction du secteur d'activité (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 2010).

Traitement préconisé	Débit	Investissements (keuros)	Secteur d'activité concerné
Charbon actif*	1 à 10 m <sup>3</sup> /h	10 - 20	Fonderie de métaux ferreux
	10 à 20 m <sup>3</sup> /h	20 - 40	Fonderie de métaux non ferreux
	20 à 60 m <sup>3</sup> /h	40 - 60	Raffinage
	Electricité instrumentation	5 - 10	Industrie du traitement et revêtement de surface
Résines échangeuses d'ions	< 1 m <sup>3</sup> /h	15 - 30 + régénération 4€/L	Fonderie de métaux ferreux
	1-10 m <sup>3</sup> /h	50 - 150	Fonderie de métaux non ferreux
	10 à 20 m <sup>3</sup> /h	150 - 250	
	20 à 40 m <sup>3</sup> /h	250 - 400	
	40 à 60 m <sup>3</sup> /h	400 - 600	
Osmose Inverse	< 10 m <sup>3</sup> /j	60-90	Industrie du traitement et revêtement de surface
	10-30 m <sup>3</sup> /j	90-130	
	30-50 m <sup>3</sup> /j	130-180	
	50-100 m <sup>3</sup> /j	180-250	
	100-200 m <sup>3</sup> /j	250-350	
	200-300 m <sup>3</sup> /j	350-450	
	300-400 m <sup>3</sup> /j	450-650	

\*Dans le cas du charbon actif, il faut ajouter 3 à 4 €/kg de charbon

## Remarques :

- Ces coûts sont estimatifs et correspondent à une approche d'avant-projet sommaire. Ils sont hors taxes et hors honoraires ;
- On notera que dans ce rapport, un couplage - charbon actif et résines échangeuses d'ions- est préconisé pour le secteur de la fonderie des métaux ferreux et non ferreux. De la même façon, un couplage -charbon actif et osmose inverse- est recommandé pour le secteur du traitement et revêtement de surface.

# CYANURES

## 5.2 LE TRAITEMENT DES DECHETS

Les déchets cyanurés proviennent généralement de solutions qui ont été utilisées pour diverses opérations dans l'industrie des métaux et de la galvanoplastie, telles que des solutions de nettoyage, de déternissage, pour impression et de dépôt électrolytique. En règle générale, les déchets sont constitués par des sels de cyanure liquides ou solides. Les déchets cyanurés proviennent également des solides fusionnés à l'intérieur d'un conteneur ou sous forme de blocs lorsque des sels en fusion ont été utilisés à des fins de traitement thermique (Commission Européenne, 2006c).

Le volume des déchets cyanurés produits a considérablement diminué ces dernières années, principalement en raison du remplacement des nettoyeurs à base de cyanure par des agents tensio-actifs et de l'emploi de solutions d'électrodéposition à base de pyrophosphate de cuivre à la place du cyanure de cuivre (Commission Européenne, 2006c).

Les cyanures peuvent être détruits en utilisant différents types d'agents oxydants tels que l'hypochlorite, le chlore, l'ozone, les peroxydes et les peroxydes avec radiation UV. L'oxydation électrochimique ou l'oxydation avec de l'air (moyenne et haute pression) sont d'autres techniques envisageables. Des températures élevées détruisent également les cyanures dans les déchets solides (Commission Européenne, 2006c).

Concernant l'incinération des déchets contenant des cyanures, il est recommandé de séparer les cyanures des acides (Commission Européenne, 2006b).

## 5.3 REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DU TRAITEMENT DE SURFACE

### 5.3.1 LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT ET DE PREVENTION

Le Tableau 17 ci-après, est extrait du rapport de Touil et Gaucher, 2010) sur les apports des MTD (Meilleures Techniques Disponibles) pour respecter les objectifs de réduction des rejets de substances dangereuses dans le milieu aquatique et l'atteinte du bon état des masses d'eau, dans le secteur du traitement de surface.

Il présente les différentes techniques applicables pour la réduction des rejets des différentes substances dangereuses concernées par ce secteur (et notamment pour les cyanures). Il a été réalisé à partir des données disponibles dans le BREF Traitement de surface des métaux et des matières plastiques (Commission Européenne, 2006d) et d'une recherche bibliographique.

# CYANURES

Tableau 17. Meilleures techniques disponibles pour la réduction des rejets des cyanures en phase aqueuse dans le secteur du traitement de surface.

les MTD	CN libre	Commentaires
<b>Techniques de traitements des rejets (STEP)</b>		
Déchromatation	--	l'effluent pour la déchromatation doit être exempt de cyanure
Décyanuration	++	La décyanuration consiste à oxyder l'effluent pour le transformer les cyanures (CN-) très toxiques en cyanates (CNO-) qui sont beaucoup moins. Comme inconvénients : risque de formation de produits organo-chlorés, et l'excès de chlore actif dans les eaux.
Techniques physico-chimiques classiques (neutralisation, floculation, coagulation et filtre presse etc.)	++	-
Résine échangeuse d'ions	++	Il est nécessaire de ne jamais mélanger des eaux contenant des chromes et des cyanures. Cette technique est très efficace pour le plomb, le chrome et le cadmium. Utilisation d'un échangeur fortement basique est obligatoire dans le cas d'une eau cyanurée.
Osmose inverse	++	L'osmose inverse peut être performante pour éliminer les métaux lourds en faible concentration, bien que dans des conditions aérobies, les oxydes métalliques peuvent boucher les membranes
Traitement par charbon actif		-
Ultrafiltration		-
Centrifugation		-
Electrolyse		-
Electrodialyse	+	les membranes doivent être protégées, les solides de diamètre supérieur à 10 mm doivent être éliminés à l'aide d'une étape de pré-filtration.

# CYANURES

les MTD	CN libre	Commentaires
<b>Techniques de prévention</b>		
Récupération par injection de l'eau de rinçage provenant du premier rinçage (a priori le rinçage mort) dans la solution de traitement	++	-
Traitement sur support (montage)	++	-
Positionnement des pièces sur support	++	Le bon positionnement des pièces sur le support permet l'écoulement de la solution et évite les rétentions sur les pièces qui demandent plus de rinçage.
Augmentation du temps d'égouttage	++	-
Traitement au tonneau	+	Peut avoir des bons résultats en maîtrisant le diamètre des trous, bien adapter le nombre et le temps de rotation, appliquer un soufflage des tonneaux sur le bain (attention aux dégagements dans l'air ambiant)
Changement de propriété des solutions de traitement	++	température, concentration, ajout d'agents mouillants : - L'augmentation de la température du bain réduit la viscosité ce qui implique une réduction d'entraînement. - La diminution de la concentration joue sur l'entraînement en réduisant la quantité du matériau contenu dans la solution perdu, réduisant également la tension superficielle et la viscosité des solutions - L'ajout d'un agent mouillant permet de réduire la tension superficielle.
Aspiration ou soufflage	++	Applicable dans le cas de traitement sur support ou tonneau.
Utilisation des eaux de rinçages pour composer les pertes par évaporation		-
Utilisation des Eco-rinçages ou pré trempé	++	Dans certains traitements, cette technique peut poser des problèmes.

# CYANURES

les MTD	CN libre	Commentaires
Rinçage par pulvérisation	+	Cette technique peut être appliquée soit au dessus du bain ou dans une cuve vide. La plus efficace est de l'appliquer au-dessus du bain de traitement. -
Rinçage chimique	++	L'application de cette technique nécessite une réaction chimique appropriée qui peut facilement être réalisée dans la première cuve de récupération des pertes.
Techniques de rinçage unique (statiques ou morts)	+	-
Rinçages multiple statique (un triple rinçage)	+	-
Double rinçage statique suivi d'un rinçage recyclé en continu)	+	-
Rinçage cascade	++	-
<b>Substitution</b>		
La substitution	+	les solutions cyanurées peuvent être remplacées par solutions alcalines sans cyanure, ou solutions acides sans cyanure.
<b>Valeurs de référence</b>		
BATAEL (Best Available Techniques Associated Emission Levels) en mg/l	0,01 à 0,2	-
VLE fixées par l'arrêté du 30/06/06 relatif aux installations de traitement de surface soumise à autorisation au titre de la rubrique 2565 (en mg/l)	0,1	-

++	très efficace
+	efficace
--	n'est pas efficace
	pas d'information ou en cours d'étude (vis-à-vis de l'efficacité ou technique nouvelle)

Des éléments sur les coûts d'investissements pour certains types de traitements sont proposés dans le Tableau 16 ci-avant.

# CYANURES

## 5.3.2 LA SUBSTITUTION

Le cyanure a été largement utilisé dans de nombreux traitements électrolytiques tels que le zingage, le cuivrage, de cadmiage, l'argenture et la dorure. Il est également massivement utilisé dans d'autres procédés de traitement de surface, tel que les traitements de dégraissage et le décapage du nickel (Commission Européenne, 2006d).

Selon le rapport de la Commission Européenne (2006d), il n'est pas possible de remplacer le cyanure dans toutes les applications, mais le dégraissage au cyanure ne fait pas partie des MTD. Les substituts de cyanure de zinc conformes aux MTD sont le zinc acide ou basique sans cyanure, et pour le cyanure de cuivre, les produits acides ou à base de pyrophosphates, à quelques exceptions près. Ces différentes alternatives sont détaillées dans le document de la Commission Européenne (2006d).

## 5.4 REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DE LA SIDERURGIE

### 5.4.1 LES COKERIES

Les eaux usées émises par une cokerie contiennent un mélange d'hydrocarbures, de composés cyanurés et de composés azotés dans des concentrations relativement élevées. Les eaux usées peuvent être épurées selon des procédés biologiques et chimiques. La technique biologique la plus communément appliquée pour le traitement des eaux usées des fours à coke est le dispositif biologique aérobie avec boues activées. Dans certains cas, on a recours à un dispositif biologique qui repose sur un lit fluidisé pour épurer les eaux usées. Au Royaume-Uni, il existe une installation dans laquelle les eaux usées sont traitées dans des roselières<sup>23</sup> (Commission Européenne, 2001b).

On notera également que tout procédé oxydatif par voie humide utilisé pour désulfurer le gaz de cokerie enlèvera également la majeure partie du cyanure d'hydrogène du gaz de cokerie et formera du thiocyanure de sodium (Commission Européenne, 2001b).

<sup>23</sup> Les roselières deviennent de plus en plus répandues pour le traitement des effluents à la fois industriels et domestiques. Le traitement des effluents est réalisé par l'effet conjugué des micro-organismes et des propriétés physico-chimiques du milieu et des roseaux, à l'intérieur même de la roselière.



# CYANURES

## 5.4.2 LES HAUTS-FOURNEAUX

Selon la Commission Européenne (2001b), les gaz de haut fourneau contiennent, entre autre, des composés de cyanure. Les émissions de cyanure peuvent être particulièrement élevées durant la mise à l'arrêt du haut-fourneau. Toutefois, cette opération reste occasionnelle et des additions permettent de maintenir la formation de cyanure au plus bas.

Pour le traitement des gaz de haut-fourneau, on procède généralement à un prétraitement pour retirer les grosses particules, puis à une épuration par voie humide pour ôter les particules fines (et par conséquent les métaux lourds), le SO<sub>2</sub> et les composés de cyanure. Certaines installations ont recours à la précipitation électrostatique.

Ainsi, le gaz de haut-fourneau est habituellement lavé dans des dépoussiéreurs conçus à cet effet : dépoussiéreur à chicanes, épurateur de Venturi ou dépoussiéreur à col annulaire. Cela génère un flux d'eau contenant des matières en suspension y compris des métaux (lourds), du cyanure et du phénol. Le traitement des eaux de lavage est habituellement réalisé dans des cuves de décantation circulaires. Les propriétés de sédimentation de la boue sont souvent améliorées par le dosage de flocculants (polyélectrolytes anioniques, polymères mixtes ou acides siliciques activés) ou dans des installations de traitement des boues par contact.

De plus, selon les conditions opérationnelles du haut-fourneau, un traitement du cyanure peut être nécessaire, en particulier pendant les mises à l'arrêt. En attendant, cela est principalement réalisé par l'addition de formaldéhyde au circuit d'eau de lavage.

Dans le rapport de la Commission Européenne (Commission Européenne, 2001b), est présenté un exemple de processus de traitement du cyanure du circuit d'eau de lavage dans les hauts fourneaux. Ce schéma est reporté sur la Figure 10 ci-après.

# CYANURES

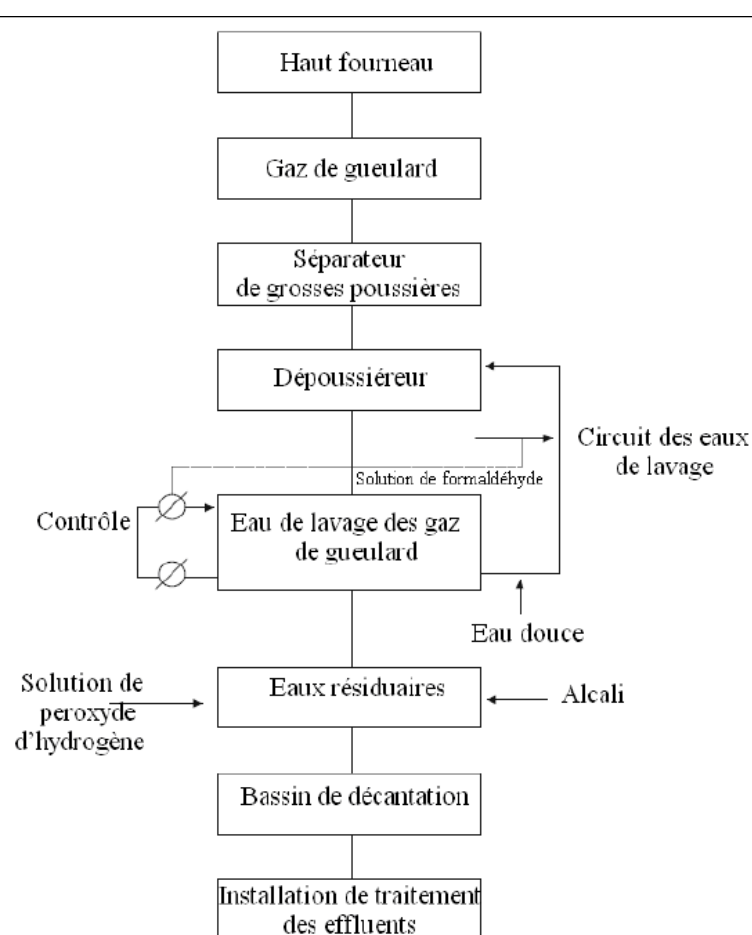


Figure 10. Exemple de processus de traitement du cyanure du circuit d'eau de lavage dans les hauts fourneaux (Commission Européenne, 2001b).

On notera que le site d'Arcelor à Dunkerque utilise un traitement biologique et des circuits fermés pour éliminer les cyanures (Arcelor (site de Dunkerque), 2011).

# CYANURES

## 5.5 REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DE LA CHIMIE ORGANIQUE

### 5.5.1 LES PRODUITS ORGANIQUES FABRIQUES EN GRAND VOLUME - ACRYLONITRILE

L'acrylonitrile est un monomère intermédiaire utilisé dans le monde entier pour plusieurs applications. La majorité de l'acrylonitrile produit en Europe sert à la production de fibre acrylique, l'ABS représentant la seconde application en importance. L'Union Européenne compte sept installations de production opérationnelles, qui représentent une capacité théorique de 1165 kt/an. Lors de certains process, des co-produits sont générés dont le cyanure d'hydrogène. Ce dernier peut être transformé sur place en d'autres produits, ou vendu comme produit (si une utilisation lui est trouvée), ou éliminé par incinération, ou traité par une combinaison de ces trois options (Commission Européenne, 2003b).

### 5.5.2 LES PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE FINE

Les différentes méthodes de destruction des cyanures libres reportées dans le rapport de la Commission Européenne (2006a) dans ce secteur industriel sont présentées :

- Destruction des cyanures libres à l'aide de NaOCl (L'emploi de NaOCl pour le prétraitement n'est pas considéré comme MTD (meilleure technique disponible), en raison du potentiel de formation d'AOX (composés organohalogénés extractibles)) ;
- Destruction des cyanures libres à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Le traitement en station d'épuration biologique est également une option pour le traitement des cyanures.

# CYANURES

## 5.6 REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DE LA CHIMIE INORGANIQUE - PRODUCTION DE CYANURE DE SODIUM ET DE POTASSIUM

### 5.6.1 LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS

Le document de la Commission Européenne datant de 2007 et présentant les meilleures techniques disponibles pour le secteur de la chimie inorganique de spécialité ne concerne que le cyanure de sodium (NaCN) et le cyanure de potassium (KCN) qui sont solubles dans l'eau. Les autres cyanures ne sont pas traités dans le document en raison de leur faible volume de production européenne.

La production de cyanures est surtout à l'origine d'émissions de HCN et de NH<sub>3</sub> dans l'air, ainsi que de rejets de cyanures dans les eaux réceptrices.

L'acide cyanhydrique (HCN) et l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) sont éliminés des gaz résiduels en utilisant un laveur basique avec une solution de NaOH et un laveur acide avec une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La solution utilisée chargée en cyanures est alors reconditionnée (le reconditionnement consiste principalement en un mélange de la solution utilisée afin d'obtenir une concentration relativement constante de CN<sup>-</sup>) pour remplacer les matières premières dans l'étape de neutralisation/cristallisation.

Le cyanure restant est abattu, pour de faibles teneurs en CN<sup>-</sup> en utilisant un ajustement du pH et une oxydation par l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Cette technique, du point de vue économique, permet une réduction des coûts pour le traitement des eaux usées en raison de l'absence de charge en AOX. L'utilisation d'hypochlorite fait également partie des MTD lorsque les effluents contenant des cyanures sont exempts de matières organiques et lorsqu'il ne reste plus d'hypochlorite libre dans les effluents après la réaction d'oxydation.

Selon la Commission européenne (2007), l'élimination électrochimique des cyanures dans les effluents étant une technique qui consomme beaucoup d'énergie, sa viabilité d'un point économique pour la production des cyanures est mise en doute. Cependant, la technique pourrait être applicable dans les cas où les traitements chimiques (c.-à-d. oxydation chimique) ne sont pas réalisables ou possibles (comme dans les applications à faible volume et d'utilisation finale, pour lesquelles une usine consacrée uniquement au traitement des eaux usées n'est pas économiquement viable).

# CYANURES

## 5.6.2 LES PROCÉDES ALTERNATIFS

Selon la Commission Européenne (2007), il existe des techniques émergentes de production de cyanure brevetées qui conduisent à la formation directe de cyanure dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant une solution basique et de l'HCN gazeux comme matière première.

D'autres procédés ont été brevetés pour sécher les cristaux de cyanure dans un réacteur à lit fluidisé (brevet Degussa).

Cependant, ces procédés ne sont actuellement pas appliqués industriellement et ne peuvent donc pas encore être considérés comme MTD, mais comme des techniques émergentes.

Tout procédé conduisant directement à un matériau solide transportable qui satisfait aux normes de qualité et de sécurité requises par le client peut idéalement être considéré comme une MTD. C'est le cas des procédés brevetés pour former des granulés de cyanure - mais ce procédé n'est pas encore utilisé pour des opérations à grand échelle et doit être considéré comme une technologie émergente.

## 5.7 REDUCTION DES EMISSIONS DANS L'INDUSTRIE MINIERE

### 5.7.1 LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX

A travers le monde, la dégradation naturelle reste la méthode la plus répandue pour traiter le cyanure présent dans les effluents de lixiviation de l'or, bien qu'on la complète souvent par d'autres procédés de traitement. Dans des climats secs et ensoleillés, par exemple en Afrique du Sud, la dégradation naturelle est généralement la seule méthode de traitement (Commission Européenne, 2009).

Selon la Commission Européenne (2009), les différentes solutions de traitement utilisées à l'heure actuelle pour ce secteur d'activités sont présentées dans le Tableau 18 ci-après.

# CYANURES

Tableau 18. Procédés de traitement des cyanures dans les résidus miniers (Commission Européenne, 2009).

Procédé de traitement	Stade	Application	Commentaires
<p><u>Dégradation naturelle</u></p> <p>Neutralisation par absorption de CO<sub>2</sub></p> <p>Volatilisation d'HCN</p> <p>Dissociation des complexes de cyanure métallique</p> <p>Précipitation du cyanure métallique</p>	Commercial	BR, ES	Application limitée par des facteurs propres au site (aridité, ensoleillement) et la réglementation.
<p><u>Procédés d'oxydation</u></p> <p>Chloration alcaline</p> <p>Procédé SO<sub>2</sub>/air</p> <p>Peroxyde d'hydrogène</p>	Commercial	BR, ES  BR, ES  ES	<p>Remplacé par SO<sub>2</sub>-air et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour des raisons de coût, incapacité à éliminer le fer.</p> <p>Application universelle, le traitement des boues peut conduire à une consommation élevée de réactifs.</p> <p>Le procédé SO<sub>2</sub>/air est utilisé sur tous les sites européens pour traiter les boues avant de les évacuer vers les installations de gestion des résidus.</p> <p>Ne peut s'appliquer à des boues à cause de la consommation de réactifs.</p>
<p><u>Adsorption</u></p> <p>Adsorption sur charbon actif</p>	Développement	ES	Limitée aux faibles concentrations en CN, dépend du site.
<p><u>Traitement biologique</u></p> <p>biodégradation</p>	Commercial	ES	Limitée aux faibles concentrations en CN, dépend du site, peut nécessiter un complément de chaleur.

# CYANURES

Procédé de traitement	Stade	Application	Commentaires
<p><u>Recyclage du cyanure</u></p> <p>Acidification, vaporisation et reneutralisation (AVR)</p>	Commercial	BR	<p>Peu applicable sur des boues.</p> <p>Coût d'investissement élevé.</p> <p>Nécessite une quantité suffisante de cyanure récupérable pour compenser les coûts de fonctionnement par rapport au cyanure récupéré. La récupération est facile pour le cyanure libre, mais de plus en plus difficile pour le cyanure de zinc, de cuivre, de nickel. La précipitation du CuCN abaisse le taux de récupération du cyanure.</p> <p>Le procédé devient trop cher lorsqu'on tente de récupérer moins de 30 mg/L de cyanure. Il faut donc toujours éliminer/détruire du cyanure après AVR.</p>

BR - Evacuation dans un bassin de résidus

ES - Evacuation dans les eaux de surface

Des éléments sur les coûts d'investissements pour certains types de traitements cités ci-dessus sont proposés dans le Tableau 16 ci-avant.

Dans le rapport du LPSDP (2008), plusieurs exemples de mise en place de traitement des cyanures dans le cadre des mines d'extraction d'or sont détaillés.

Plusieurs autres solutions pour la récupération du cyanure de ce secteur sont en cours de mise au point mais nécessitent un site pilote et une mise en œuvre à l'échelle industrielle. Le procédé "SART" utilise du sulfure de sodium en solution pour libérer le cyanure du zinc et du cuivre, ce qui conduit à la récupération d'un cyanure qui peut être directement recyclé. Le procédé "Hannah" utilise le même principe, mais consiste en un échange d'ions en solution pour éliminer le cyanure, une séparation du cyanure de la résine, puis une précipitation du zinc et du cuivre avec du sulfure de sodium. Il produit un flux de cyanure plus concentré pour le recyclage et offre la possibilité d'obtenir de meilleurs taux de récupération (Commission Européenne, 2009).

# CYANURES

Le recyclage du cyanure à l'aide de la technologie hybride entre une technique membranaire et l'électrorécupération, actuellement à l'étude, pourrait être appliqué au procédé d'extraction métallurgique de l'or, où l'efficacité du cyanure est entravée par la présence de cuivre (et de métaux similaires tels que le zinc ou l'argent). Cette technique permet simultanément de récupérer le cuivre métallique et de dégager du cyanure libre à partir des complexes de cuprocyanure (Commission Européenne, 2009).

Une des solutions permettant de réduire les incidences sur l'environnement des rejets miniers peut éventuellement consister à traiter les eaux usées par l'aménagement de zones humides, c'est la technique de phytoremédiation par zones humides. La phytoremédiation consiste à utiliser des plantes vertes pour stabiliser ou éliminer les polluants contenus dans les sols, les sédiments ou l'eau. Des études préalables sur la phytoremédiation des métaux lourds et des polluants organiques ont prouvé que les plantes étaient généralement aptes à assimiler les substances provenant des sols et de l'eau. Un projet de recherche<sup>24</sup> en cours a pour objectif de trouver des plantes à haute biomasse qui conjuguent une assimilation suffisamment élevée du cyanure et une faible susceptibilité au cyanure ainsi qu'aux métaux toxiques.

De plus amples renseignements sur la gestion du cyanure sont également disponibles sur le site Internet du code international de gestion du cyanure pour la fabrication, le transport et l'utilisation du cyanure dans la production de l'or : [www.cyanidecode.org](http://www.cyanidecode.org). Ce dernier est développé par un comité à parties prenantes multiples formé sous l'auspice du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) et du Conseil International des Métaux et de l'Environnement (CIME). C'est un programme volontaire de l'industrie minière de l'or, qui opère au niveau mondial.

## 5.7.2 LES SUBSTITUTIONS

Selon McNulty (2001), bien qu'il existe un large éventail de techniques pour séparer l'or et les autres métaux précieux à partir de minerai, les alternatives ne sont pas encore tout à fait attractives aussi bien du point de vue économique que technique. Ces techniques qui dissolvent l'or dans le minerai utilisent le brome, le chlore ou l'iode, les thiosulfates ou les thiourées. Une comparaison de ces techniques est présentée dans l'article.

---

<sup>24</sup> Ebel, M., M. Evangelou, et al. (2007). "Cyanide phytoremediation by water hyacinths (Eichhornia crassipes)." *Chemosphere* **66**(5): 816-823.



# CYANURES

Selon le LPSDP (2008), actuellement de nombreuses mines seraient techniquement et/ou économiquement incapables de fonctionner sans cyanure.

Selon la Commission Européenne, aucune alternative adéquate à l'utilisation des cyanures n'est disponible dans l'industrie minière (cf. paragraphe 1.2.4). Toujours selon cette même source, une interdiction de l'usage des cyanures dans ce secteur aurait pour conséquence soit l'arrêt des activités extractives en Europe, soit l'exportation des minerais extraits aux fins de leur traitement dans des pays tiers où des standards environnementaux inférieurs s'appliquent. D'autre part, il existe un cadre réglementaire complet permettant d'assurer une activité minière sûre dans l'Union européenne. La réponse du Commissaire européen en charge de l'environnement (Monsieur Potočník) indique, en particulier, que les valeurs limites de concentration de cyanure prévues dans la directive de l'UE concernant la gestion des déchets de l'industrie extractive, sont, à sa connaissance, les plus strictes du monde (Commission Européenne, 2011b).

## 5.8 REDUCTION DES EMISSIONS DANS L'INDUSTRIE DES METAUX NON FERREUX

Dans ce secteur, les cyanures sont susceptibles d'être présents dans différents types d'industries (Commission Européenne, 2001a<sup>25</sup>):

- L'industrie de l'aluminium (voir techniques décrites au paragraphe 5.1) ;
- La production de métaux précieux (voir techniques décrites au paragraphe 5.7) ;
- L'industrie du ferroalliage (voir techniques décrites au paragraphe 5.1) ;
- La production d'électrodes en carbone ou graphite.

Concernant la production de fibres de carbone, les cyanures sont produits pendant la décomposition de l'acrylonitrile utilisé pour la production des fibres de carbone. Une post-combustion est employée pour décomposer le cyanure d'hydrogène.

Du cyanure de sodium peut également se former si du thiocyanate de sodium est utilisé comme solvant pour l'acrylonitrile. Dans ce cas, le sodium est éliminé de la fibre de carbone pendant la phase de traitement à haute température et du cyanure de sodium solide est formé pendant le refroidissement. En présence de CO<sub>2</sub> à hautes températures, il est principalement converti en carbonate de sodium.

<sup>25</sup> On notera que ce document est en cours de révision (voir DRAFT : [ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm\\_2d\\_07-2009\\_public.pdf](ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm_2d_07-2009_public.pdf)).

# CYANURES

## 5.9 REDUCTION DES EMISSIONS DANS LES RAFINERIES DE PETROLE

Les cyanures font partie des principaux polluants de l'eau générés par les raffineries. Leurs sources d'émissions sont les étapes de craquage catalytique<sup>26</sup> et de viscoréduction<sup>27</sup>, les solutions caustiques usées et les eaux de ballastage (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 2010 ; Commission Européenne, 2003a).

On retrouve également des cyanures dans les déchets solides (boues) des raffineries (issues des unités de cokéfaction, de reformage catalytique...) (Commission Européenne, 2003a).

Selon le document de la Commission européenne (2003a), le principe de traitement des eaux usées est basé sur (1) des techniques de séparation dédiées pour les huiles flottantes et dispersées et les solides en suspension dans les eaux usées et (2) sur la suppression des composants dissous par des traitements biologiques (lits bactériens ou boues activées) ou d'autres traitements. Toutefois, dans ce document, les traitements spécifiques pour les cyanures ne sont pas explicités.

Quelques éléments sur les coûts d'investissements pour certains types de traitements dans le secteur du raffinage sont proposés dans le Tableau 16 ci-avant.

---

<sup>26</sup> Les eaux usées générées à ce niveau proviennent généralement des drains d'eaux acides et des déversements provenant de la colonne de fractionnement contenant certains hydrocarbures, des phénols, des cyanures, entre autres produits (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 2010).

<sup>27</sup> Le gaz de distillats de tête de la colonne de fractionnement est partiellement condensé et accumulé dans le fût de distillats de tête pour être séparé en trois phases, un flux gazeux d'hydrocarbures, un flux liquide d'hydrocarbures et un flux d'eau acide (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 2010).

# CYANURES

## 6 CONCLUSION

Le terme cyanure désigne le radical anionique  $-C\equiv N$ . Il existe plusieurs dérivés du cyanure notamment le cyanogène, le chlorure de cyanogène, le cyanure d'hydrogène ou les cyanures de calcium, de potassium, de sodium et d'ammonium, ...

Ces différents dérivés sont utilisés principalement en synthèse chimique et dans plusieurs domaines industriels comme la métallurgie, le traitement des minerais ou le traitement de surface. Dans une moindre mesure, ces substances sont ou ont été utilisées dans le secteur de la photographie, des produits pharmaceutiques ou comme fongicide, raticide et insecticide.

Dans l'environnement, les plantes, les algues, les champignons, les bactéries ainsi que les arthropodes (insectes, arachnides, crustacés) produisent des cyanures, notamment du cyanure d'hydrogène. Les feux de biomasse sont également une source de cyanure non anthropique dans l'environnement.

Les émissions anthropiques de cyanures proviennent principalement des échappements du transport routier, des industries chimiques, des industries métallurgiques (fer, acier, extraction de l'or et de l'argent, galvanoplastie), des raffineries de pétrole, des incinérateurs d'ordures ménagères....

Afin de réduire les émissions de cyanures dans l'environnement, nous avons identifié des substituts ou des techniques alternatives en fonction des différents secteurs d'utilisation (solutions alcalines ou acides sans cyanures pour le traitement de surface, alternatives à base de chlore, de brome pour l'exploitation des mines d'or...).

Enfin, s'il est impossible de substituer les cyanures ou de mettre en place des procédés alternatifs, le traitement des effluents industriels ou domestiques peut être une solution (traitement biologique/biodégradation, oxydation chimique, charbon actif, osmose inverse...).

# CYANURES

## 7 LISTE DES ABREVIATIONS ET CONTACTS

### Liste des abréviations

ACTA	Institut des filières animales et végétales
ARIA (base de données)	Analyse, Recherche et Information sur les Accidents
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
AVR	Acidification-vaporisation et reneutralisation
BARPI	Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels
BASOL	Base de données des sites faisant l'objet d'une action de la part des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif
BDRep	Base de données du registre des émissions polluantes
BREF	Bat (best available techniques)- REFerence documents
BRGM	Bureau de Recherche Géologique et Minière
CLP	Classification, Labelling, Packaging
DCE	Directive Cadre Eau
EEA	European Environment Agency
EPER	European Pollutant Emission Register (E-PRTR)
HSDB	Hazardous Substances Data Bank
ICPE	Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IREP	Registre français des Emissions Polluantes
LPSPDP	Leading Practice Sustainable Development Program (Programme australien)
MTD	Meilleures Techniques Disponibles
NQE	Norme de Qualité Environnementale
OECD ou OCDE	Organization for Economic Co-operation and Development
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement

# CYANURES

REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances REACH est le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre.
RSDE	Action Nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux
SGH	Système Général Harmonisé Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et étiquetages des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) à été crée. Il est rentré en vigueur en France (et dans tout les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009.
STEP	STation d'EPuration
STORET	Base de données américaine : <a href="http://www.epa.gov/storet/dbtop.html">http://www.epa.gov/storet/dbtop.html</a>
VLCT	Valeur Limite Professionnelle à Court Terme
VME	Valeur limite d'exposition
WHO ou OMS	Organisation Mondiale de la Santé

## Nombre de professionnels contactés :

- Nombre de fédérations : 12
- Nombre d'entreprises : 9
- Autres (instituts ...) : 4

# CYANURES

## 8 BIBLIOGRAPHIE

- ACTA (2011). "Index Phytosanitaire".
- Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse (2010). Etude sur les coûts de réduction des rejets des substances toxiques. MTO/CDL/FGO/10-0573.
- Arcelor (site de Dunkerque) (2011). Informations relatives aux cyanures. INERIS.
- ATSDR. (2006). "Toxicological Profiles for Cyanide." Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA ; U.S department of Health and Human Services, Public Health Services, 2011, from <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp8.pdf>.
- BARPI. (2011). "Consultation de la base de données ARIA." Retrieved novembre, 2011, from [http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/recherche\\_accident.jsp](http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/recherche_accident.jsp).
- BASOL. (2011). "Base de données BASOL sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif", from <http://basol.ecologie.gouv.fr/resultat.php>.
- Bernardin, F. E. (1973). "Cyanide detoxification using adsorption and catalytic oxidation on granular activated carbon." Journal of the Water Pollution Control Federation **45**(2).
- Blais, J. F., S. Dufresne, et al. (1999). "Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels." Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science **12**(4): 687-711.
- Bodzek, M., J. Bohdziewicz, et al. (1996). "Immobilized enzyme membranes for phenol and cyanide decomposition." Journal of Membrane Science **113**(2): 373-384.
- Boening, D. W. and C. M. Chew (1999). "A critical review: general toxicity and environmental fate of three aqueous cyanide ions and associated ligands." Water, Air, & Soil Pollution **109**(1): 67-79.
- CCI de la Côte d'Opale. (2012). "La Métallurgie - l'élaboration de l'acier." Retrieved janvier, 2012, from [http://www.opaliavenir.fr/img/fiches\\_pedago/fiches/metal\\_eleve.pdf](http://www.opaliavenir.fr/img/fiches_pedago/fiches/metal_eleve.pdf).
- CMR. (2001). "Chemical profile: Hydrogen cyanide." Chemical Market Reporter, 2004, from <http://www.the-innovation-group.com/chemprofile.htm>.
- Commissariat général au développement durable. (2010). "L'environnement en France (édition 2010)." from <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/>.
- Commission Européenne. (2001a). "BREF- Industries des métaux non ferreux." from [http://aida.ineris.fr/bref/bref\\_pdf/BREF%20NFM%20-%20traduction%20FR%20valid%C3%A9e.pdf](http://aida.ineris.fr/bref/bref_pdf/BREF%20NFM%20-%20traduction%20FR%20valid%C3%A9e.pdf).
- Commission Européenne. (2001b). "BREF- Production sidérurgique." 2011, from <http://eippcb.jrc.es/reference/>.
- Commission Européenne. (2003a). "BREF- Raffineries de pétrole et de gaz." from <http://eippcb.jrc.es/reference/>.
- Commission Européenne. (2003b). "BREF-Industrie des composés organiques à grand volume de production." from [http://aida.ineris.fr/bref/bref\\_pdf/BREF%20LVO\\_fr\\_relec\\_ETa\\_080408\\_97.pdf](http://aida.ineris.fr/bref/bref_pdf/BREF%20LVO_fr_relec_ETa_080408_97.pdf).
- Commission Européenne. (2003c). "BREF-Systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique." from <http://aida.ineris.fr/bref/index.htm>.

# CYANURES

- Commission Européenne. (2006a). "BREF- fabrication des produits de chimie organique fine." from [http://aida.ineris.fr/bref/bref\\_pdf/BREF\\_OFC\\_fr.pdf](http://aida.ineris.fr/bref/bref_pdf/BREF_OFC_fr.pdf).
- Commission Européenne. (2006b, Août 2006). "BREF- Incinération des déchets." from <http://www.ineris.fr/ippc/node/10>.
- Commission Européenne. (2006c, Août 2006). "BREF- Traitement des déchets." from <http://www.ineris.fr/ippc/node/10>.
- Commission Européenne. (2006d). "BREF-Traitement de surface des métaux et matières plastiques." from [http://aida.ineris.fr/bref/bref\\_cadres.htm](http://aida.ineris.fr/bref/bref_cadres.htm).
- Commission Européenne. (2007). "BREF- Chimie inorganique de spécialités." from [http://aida.ineris.fr/bref/bref\\_pdf/sic\\_bref\\_projetfr1006.pdf](http://aida.ineris.fr/bref/bref_pdf/sic_bref_projetfr1006.pdf).
- Commission Européenne. (2009). "BREF- Gestion des résidus et stériles des activités minières." 2011, from <http://eippcb.jrc.es/reference/>.
- Commission Européenne. (2011a). "ESIS." European chemical Substances Information System from <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.
- Commission Européenne. (2011b). "Parliamentary questions - Ban on cyanide mining technologies in the EU ", from <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?type=WQ&reference=P-2011-009615&language=EN>.
- Concawe, Cefic, et al. (2011). Cyanide in nature.
- Curry, S. (1992). Hydrogen cyanide and inorganic cyanide salts. Hazardous materials toxicology: Clinical principles of environmental health. K. G. Sullivan JB, eds. Baltimore, MD, Williams & Wilkins: 698-710.
- Dash, R. R., A. Gaur, et al. (2009). "Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment." Journal of Hazardous Materials **163**(1): 1-11.
- Dupont Solutions (France) (2011). Informations concernant les usages des nonylphénols et cyanures - Communication personnelle. INERIS.
- Dzombak, D. A., R. S. Ghosh, et al. (2006). Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management, CRC/Taylor & Francis.
- Easton, J. K. (1967). "Electrolytic decomposition of concentrated cyanide plating wastes." Journal of the Water Pollution Control Federation **39**(10): 1621-1625.
- Ebel, M., M. Evangelou, et al. (2007). "Cyanide phytoremediation by water hyacinths (Eichhornia crassipes)." Chemosphere **66**(5): 816-823.
- EEA. (2012). "Waterbase - Rivers " Retrieved janvier, 2012, from <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/waterbase-rivers-7>.
- Environnement Canada (1997). Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine - Cyanure (libre).
- Euromines. (2010). "Fiche d'information - L'Utilisation du cyanure dans l'Union Européenne." from <http://www.euromines.org/>.
- Fiksel, J., C. Cooper, et al. (1981). Exposure and risk assessment for cyanide. EPA-440/4-85/008- NTIS PB85-220572, U.S. Environmental Protection Agency . .
- HSBD. (2011). "Cyanogen " Hazardous Substances Data Bank, from <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/-7Swbco:9>.

# CYANURES

- HSDB. (2011). "FORMAMIDE." Hazardous Substances Data Bank Retrieved janvier, 2011, from <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/-O6ziKQ:1>.
- INERIS (2011a). base BDREP (Registre Français des Emissions polluantes) - acide cyanhydrique.
- INERIS (2011b). base BDREP (Registre Français des Emissions polluantes) - cyanures (sous forme de CN totaux).
- INERIS. (2011c). "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Cyanures et ses dérivés." INERIS-DRC-03-47020-00DR054.d.
- INRS. (2006). "Cyanure de sodium, Cyanure de potassium - FT 111." Fiche Toxicologique.
- INRS. (2008). "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France." ED 984 - Aide Mémoire Technique, from [http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/ED%20984/\\$File/ed984.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/ED%20984/$File/ed984.pdf).
- INRS. (2011a). "Classification et étiquetage des produits chimiques." from <http://www.inrs.fr/accueil/risques/chimiques/classification-produits.html>.
- INRS. (2011b). "Cyanure d'hydrogène et solutions aqueuses- FT4." Fiche Toxicologique.
- Kelada, N. P. (1989). "Automated direct measurements of total cyanide species and thiocyanate, and their distribution in wastewater and sludge." Journal of the Water Pollution Control Federation 61(3).
- Kjeldsen, P. (1999). "Behaviour of Cyanides in Soil and Groundwater: A Review." Water, Air, & Soil Pollution 115(1): 279-308.
- Klenk, H., A. Griffiths, et al. (2000). Cyano Compounds, Inorganic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- LPSDP (2008). Cyanide Management. Australian Government Department of Resources, Energy and Tourism, Leading Practice Sustainable Development Program.
- Luthy, R. G. and S. G. Bruce (1979). "Kinetics of reaction of cyanide and reduced sulfur species in aqueous solution." Environmental Science & Technology 13(12): 1481-1487.
- McNulty, T. (2001). "Alternatives to cyanide for processing precious metal ores." Mining Environmental Management Journal May.
- Netherlands National Water Board. (2008). "Effluents from wastewater treatment plants and sewer systems." from <http://www.emissieregistratie.nl/ERPUBLIEK/misc/Documenten.aspx?ROOT=Water\Factsheets\English>.
- Nota, G. and C. Improta (1979). "Determination of CN<sup>-</sup> in coke-oven wastewater." Water Research 13(2): 177-179.
- OCDE (1992). Monographie sur l'Environnement n°53 - gestion des déchets cyanures (documentation d'orientation). O. d. c. e. d. d. économiques.
- Patil, Y. B. and K. M. Paknikar (2000). "Development of a process for biodegradation of metal cyanides from waste waters." Process Biochemistry 35(10): 1139-1151.
- Peterson, J. W. (1985). Industrial Wastewater Treatment Technology, Butterworth, Boston.
- Reca Paint (2011). Informations concernant les nonylphénols, les paraffines chlorées à moyenne chaîne et les cyanures. INERIS.
- RIWA-Maas/Meuse. (2011). "Données relatives à la qualité de l'eau - Paramètres importants." 2011, from [http://www.riwa-maas.org/index\\_fr.php](http://www.riwa-maas.org/index_fr.php).



# CYANURES

- Santé Canada. (1979). "Le cyanure." 2011, from <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/cyanide-cyanure/index-fra.php>.
- Techniques de l'ingénieur (1994). Acide cyanhydrique HCN. J 6 070.
- Touil, H. and R. Gaucher (2010). Apport des MTD pour respecter les objectifs de réduction des rejets de substances dangereuses dans le milieu aquatique et l'atteinte du bon état des masses d'eau : étude de cas appliquée au traitement de surface. Rapport d'étude INERIS n° DRC-10-109429-08790A.
- Wild, S. R., T. Rudd, et al. (1994). "Fate and effects of cyanide during wastewater treatment processes." Science of the Total Environment **156**(2): 93-107.