

Le mercure dans les déchets et son devenir en incinération



**LE MERCURE DANS LES DECHETS
ET SON DEVENIR EN INCINERATION**

RAPPORT FINAL

juin 2014

**O. MEGRET, C. CANTOGREL, L. ANGER,
N.COTTAREL – SETEC Environnement
I. MOULIN – LERM**

 **setec environnement**


les preuves du temps

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Le mercure dans les déchets et son devenir en incinération, 2014, 121 p, n°12-0238/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2014

RESUME

Aujourd'hui, le mercure représente un enjeu majeur des politiques environnementales et sanitaires mondiales. En effet, du fait de sa toxicité, son usage doit être particulièrement surveillé et maîtrisé. La prise de conscience à l'échelle européenne a permis une nette réduction des émissions de mercure.

Les sources de mercure dans les déchets incinérés sont principalement dues aux amalgames dentaires et les piles boutons usagées.

Le mercure est une espèce chimique très volatile, dont les mécanismes diffèrent des autres métaux lourds. La spéciation du mercure dans les flux sortants qu'ils soient solides ou gazeux dépend directement des conditions d'oxydo-réduction, de la température, de la présence de certaines espèces réactives ou oxydantes et des temps de séjour au sein des différents compartiments de l'incinérateur.

L'injection d'adsorbants couplée à d'autres dispositifs de traitement permet un abattement du mercure efficace.

Les fournisseurs d'analyseurs offrent actuellement des produits permettant de garantir une mesure en continu avec distinction des formes de mercure en présence.

Plusieurs retours d'expériences indiquent la présence de pics d'émission du mercure apparaissant de manière aléatoire tant en phase transitoire de démarrage et d'arrêt qu'en fonctionnement continu. Plusieurs exemples d'incinérateurs à l'étranger, notamment en Allemagne, disposent de systèmes d'instrumentation, permettant une régulation performante de l'injection d'adsorbants pour éliminer ces pics.

MOTS CLES

Spéciation – oxydo-réduction – adsorbants – analyseurs - régulation

ABSTRACT

Today, use and disposal of mercury is a major issue in terms of global environmental and health policies. In fact, due to its toxicity, use of mercury must be carefully controlled. However, awareness within Europe has enabled a clear reduction in mercury emissions.

Mercury is a very volatile chemical element, different from other heavy metals. Mercury speciation in solid or gaseous effluents depends on the redox conditions, temperature, the presence of certain reactive species or oxidants and the residence time in the different compartments of the incinerator. The sources of mercury in incinerated waste are principally from dental amalgam and batteries. An efficient reduction in mercury content can be achieved by injection of adsorbents together with other treatment methods. Equipment exists which guarantee continuous analysis where the measurement can also distinguish the forms of mercury present.

Feedback from incinerator operators indicates that peaks in mercury emissions appear randomly in the start-up and shut-down phases as well as during normal running of their incinerators. However, there are examples of incinerators in other countries, notably in Germany, which have instrumentation systems, enabling an accurate control of the injection of adsorbents to eliminate these peaks.

KEY WORDS

Speciation - redox - adsorbents – analyzers - monitoring

Sommaire

1	Préambule.....	7
1.1	Toxicité du mercure.....	7
1.2	Les enjeux.....	8
1.3	Objet de l'étude.....	8
2	Evaluation des flux entrants de mercure.....	9
2.1	Généralités.....	9
2.1.1	Propriétés physiques, physico-chimiques et thermochimiques du mercure et de ces composés.....	9
2.1.2	Le cycle du mercure.....	16
2.2	Réglementation sur le mercure.....	17
2.2.1	Mise sur le marché de produits de consommation.....	17
2.2.2	Déchets.....	21
2.2.3	Rejets dans l'air et dans l'eau.....	24
2.2.4	Emissions de mercure.....	27
2.2.5	Protection de la santé et des travailleurs.....	27
2.2.6	Qualité des milieux et consommation humaine.....	28
2.2.7	Législation des exportations.....	29
2.3	Production du mercure.....	30
2.3.1	Production primaire du mercure.....	30
2.3.2	Production secondaire du mercure à partir du recyclage.....	31
2.4	Utilisation du mercure.....	31
2.4.1	Industries du chlore.....	32
2.4.2	Amalgames dentaires.....	32
2.4.3	Piles et accumulateurs.....	35
2.4.4	Fabrication d'appareils de mesure : thermomètres, baromètres, manomètres, tensiomètres.....	35
2.4.5	Sources de lumière.....	35
2.4.6	Produits Phytosanitaires.....	36
2.4.7	Métallurgie du Zinc et du Plomb.....	37
2.5	Rejet et présence du mercure dans l'environnement.....	37
2.5.1	Sources anthropiques.....	37
2.5.2	Emissions dans le sol.....	37
2.5.3	Emissions dans l'eau.....	38
2.5.4	Emissions atmosphériques.....	38
2.5.5	Evolution des émissions.....	41
2.5.6	Emissions liées au traitement des déchets contenant du mercure.....	42
2.5.7	Facteurs d'émission par type de traitement.....	49
2.6	Emissions de mercure dues aux incinérateurs.....	49
3	Réactions et spéciation du mercure au sein de l'incinérateur.....	50
3.1	Découpage d'un incinérateur en unités fonctionnelles.....	50

3.1.1	Composant d'un incinérateur.....	50
3.1.2	Spécificités du procédé humide.....	50
3.1.3	Spécificités des procédés sec et semi-sec	51
3.2	Réactions du mercure au sein de l'incinérateur.....	52
3.2.1	Composition chimique des Ordures Ménagères	52
3.2.2	Composition chimique des éléments constitutifs de l'incinérateur.....	52
3.2.3	Réactions au sein de l'incinérateur.....	53
3.3	Répartition et spéciation possible du mercure dans les mâchefers, les résidus d'épuration et les fumées	66
3.3.1	Bilan matière du mercure sur un incinérateur de déchets ménagers	66
3.3.2	Spéciation du mercure dans les mâchefers.....	68
3.3.3	Spéciation du mercure dans les cendres volantes (électrofiltre)	69
3.3.4	Spéciation du mercure dans les résidus d'épuration des fumées	70
3.3.5	Spéciation du mercure dans les émissions gazeuses.....	72
4	Méthodes d'abattement du mercure dans les fumées	75
4.1	Les traitements secs	75
4.1.1	Abattement par filtration	75
4.1.2	Abattement par adsorption sur adsorbant sec	75
4.1.3	Spécificité du charbon actif.....	76
4.1.4	Comparaison des procédés d'adsorption du mercure.....	81
4.2	Traitements humides et semi-humides	86
4.3	Abattement hybride :	86
4.4	L'élimination du mercure par injection d'une solution de bromures dans le flux de déchets entrants	88
4.5	Le procédé MercOx : oxydation et élimination du mercure	92
4.6	Autres pistes de traitement du mercure indiquées dans la littérature.....	95
5	Méthodes de mesure en continu du mercure dans les fumées.....	97
5.1	Méthodes et fournisseurs	97
5.1.1	Convertisseur.....	97
5.1.2	Préconcentration.....	97
5.1.3	Méthodes de mesure du mercure.....	98
5.1.4	Synthèse des fournisseurs et produits du marché	100
5.2	Conclusions du rapport ADEME 2004 « Test d'un système de mesure en continu du mercure sur une UIOM »	101
5.3	Remarques générales sur l'analyse	103
6	Retour d'expériences : prélèvements, mesures du mercure et gestion des pics	104
6.1	Focus sur une UVE française.....	104
6.2	Identification des usines équipées d'analyseur continu du mercure en Allemagne. 105	
6.3	Retour d'expérience aux Pays-Bas	107
6.4	Retour d'expérience en Suède	107
6.5	Retour d'expérience général en Allemagne.....	107

6.6	Retour d'expérience de l'UVE « Energieversorgung Offenbach AG »	108
6.7	Retour d'expérience sur un établissement public de valorisation des déchets ménagers en Bavière :	109
7	Conclusion :	116
	Source bibliographique	117
	Glossaire	120
	Annexes	120

1 Préambule

1.1 Toxicité du mercure

La toxicité du mercure dépend de la forme et de la concentration de ce dernier, ainsi que de la voie d'exposition (inhalation, ingestion ou exposition cutanée).

Les intoxications chroniques par le mercure organique, qui sont les plus fréquentes, sont celles provoquées par les dérivées du méthyl mercure, et qui sont dénommées « maladie de Minamata ». Cette maladie résulte d'une intoxication massive au méthylmercure causée par l'ingestion de poissons et de fruits de mer. Ces produits pêchés dans la baie se sont avérés contaminés par les rejets en mercure d'une usine proche du village japonais de Minamata.

Le méthylmercure (MeHg) est particulièrement préoccupant car il peut se concentrer par bioaccumulation et bioamplification dans les tissus de nombreux poissons comestibles ainsi que dans les tissus des mammifères marins. L'agence pour la protection de l'environnement aux Etats-Unis a classé cette substance comme étant potentiellement cancérigène.

Les rejets anthropiques contribuent indirectement à la présence de méthylmercure dans l'environnement, par transformation d'autres formes de mercure en méthylmercure.

*Source : I N E R I S - **Mercur**e et ses dérivés J-M. VINCENT – N. HOUEIX - R. DIDERICH - H. MAGAUD (Version N°4-septembre 2010)*

La Commission européenne a confié à l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) la rédaction d'un argumentaire pour la révision de la classification du Mercure dans le cadre de la Directive 67/548/CEE (sur la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses). Une classification CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique) des formes inorganique, élémentaire et organique ont été classifiées. Les composés les plus dangereux sont le Méthylmercure et le Chlorure de méthylmercure : très toxique, mutagène (cat.3), cancérigène (cat.3), reprotoxique (cat.3).

Par ailleurs, l'Union Européenne classé le potentiel génotoxique du chlorure mercurique suivant la catégorie 3. Cette toxicité a été mis en évidence chez l'animal mais pas suffisant pour conclure à le caractère génotoxique du mercure chez l'homme

Toxicologie aiguë :

« Chez l'homme, l'exposition unique à de fortes concentrations en mercure élémentaire peut provoquer des céphalées, des convulsions, un électroencéphalogramme anormal, et des troubles respiratoires, pouvant conduire à la mort par asphyxie. L'intoxication aiguë par les sels de mercures inorganiques se traduit surtout par un choc hémodynamique, ainsi que par des insuffisances cardio-vasculaires et rénales, des dommages gastro-intestinaux pouvant aller jusqu'à la mort ainsi que des effets respiratoires (œdème pulmonaire). Le mercure sous forme de sels organiques peut également provoquer la mort. Les mêmes organes cibles sont observés chez l'animal.»

Toxicologie chronique :

« Les deux principaux organes cibles du mercure élémentaire et du mercure inorganique sont le système nerveux central et le rein. Ainsi, les principaux symptômes d'hydrargyrisme chronique (intoxication par le mercure) sont d'ordre neurologique comme des troubles de la psychomotricité, des troubles cognitifs et des modifications de la personnalité (comme de l'irritabilité, de l'anxiété). Le mercure atteint également les reins (lésions glomérulaires et

tubulaires) et induit une protéinurie. Enfin, il est également observé des troubles cardiovasculaires (tachycardie, hypertension artérielle), respiratoires, hépatiques et immunologiques. Le mercure organique atteint essentiellement le cerveau, avec des paresthésies, un malaise général, des modifications et des troubles sensoriels. Le méthylmercure induit la maladie de Minamata avec l'apparition de troubles neurologiques sévères. Le mercure organique provoque également des atteintes rénales. Les mêmes observations sont faites chez l'animal, et les organes cibles sont les mêmes. »

1.2 Les enjeux

Le mercure représente donc aujourd'hui un enjeu majeur des politiques environnementales et sanitaires mondiales : après le drame de Minamata et une prise de conscience grandissante des impacts planétaires des émissions de mercure, des décisions et mesures ont été prises pour réduire les émissions industrielles de mercure et celles liées aux déchets.

Parmi celles-ci, on peut citer l'initiative prise par la Commission Européenne qui a adopté une stratégie communautaire en matière de mercure en 2005, à savoir :

- Réduire les émissions de mercure ;
- Réduire la mise en circulation du mercure dans la société en jugulant l'offre et la demande ;
- Déterminer le devenir à long terme des excédents de mercure et des réservoirs de mercure de la société (produits encore en usage ou stockés contenant du mercure) ;
- Prévenir l'exposition au mercure ;
- Améliorer la compréhension de la problématique du mercure et de ses solutions ;
- Soutenir et encourager les initiatives internationales dans le domaine du mercure.

A l'échelle internationale, l'évaluation globale du Programme des Nations Unies pour l'Environnement sur le mercure est une première étape vers une stratégie mondiale.

Ces orientations ont des conséquences sur le gisement de certains déchets mercuriels.

Une partie de ces déchets est constituée de produits en fin de vie contenant du mercure, d'autres apparaissent avec le démantèlement d'installations de production utilisant le mercure, et d'autres encore résultent du traitement d'effluents gazeux contenant du mercure.

1.3 Objet de l'étude

La présente étude a pour objet de recenser l'origine de la présence de mercure dans les déchets en France, puis d'établir une revue des flux et réactions actuellement constatés dans les usines d'incinération. Par ailleurs, il a été réalisé un état des techniques d'abattement ainsi que de l'instrumentation et la régulation associées au travers de retours d'expériences à l'échelle mondiale.

2 Evaluation des flux entrants de mercure

2.1 Généralités

2.1.1 Propriétés physiques, physico-chimiques et thermochimiques du mercure et de ces composés

Le mercure fait partie de la série des métaux de transition (au sens large). De couleur argentée, il se trouve à l'état liquide dans les conditions normales de pression et de température et présente une pression de vapeur élevée. Le tableau 1 rappelle ses principales propriétés atomiques et physiques :

Symbole chimique	Hg
Numéro atomique	80
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Masse atomique	200,59 g.mol ⁻¹
Etats d'oxydation	0, +I, +II
Volume molaire	14,09 10 ⁻⁶ m ³ .mol ⁻¹

Tableau 1 : Propriétés atomiques et physique du mercure

La configuration électronique du mercure lui permet d'adopter trois degrés d'oxydation (0, +I et +II), ce qui conduit à la formation de sels mercurieux (+I) et mercuriques (+II) par association aux halogènes (notamment au chlore) et au soufre.

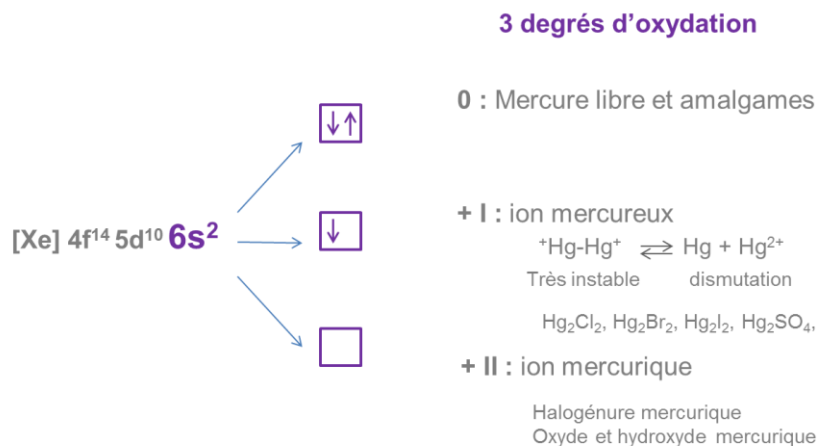


Figure 1 : Les différents degrés d'oxydation du mercure

Oxydant	Réducteur	E° (V)
$\text{Cl}_{2(g)} + 2 e^-$	2Cl^-	1,39
$2 \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	Hg_2^{2+}	0,91
$\text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	$\text{Hg}_{(l)}$	0,85
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4 e^-$	$2 \text{H}_2\text{O}$	0,815
$\text{Hg}_2^{2+} + 2 e^-$	$\text{Hg}_{(l)}$	0,80
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2 e^-$	$2\text{Hg}_{(l)} + \text{SO}_4^{2-}$	0,61
$\text{Cu}^+ + e^-$	$\text{Cu}_{(s)}$	0,52
$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + 2 e^-$	$2\text{Hg}_{(l)} + \text{Cl}^-$	0,27
$\text{Sb}^{3+} + 3 e^-$	$\text{Sb}_{(s)}$	0,10
$2\text{H}^+ + 2 e^-$	$\text{H}_{2(g)}$	0,00
$\text{Fe}^{3+} + 3 e^-$	$\text{Fe}_{(s)}$	-0,04
$\text{Pb}^{2+} + 2 e^-$	$\text{Pb}_{(s)}$	-0,13
$\text{Ni}^{2+} + 2 e^-$	$\text{Ni}_{(s)}$	-0,25
$\text{Co}^{2+} + 2 e^-$	$\text{Co}_{(s)}$	-0,28
$\text{Cd}^{2+} + 2 e^-$	$\text{Cd}_{(s)}$	-0,40
$\text{Fe}^{2+} + 2 e^-$	$\text{Fe}_{(s)}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + 3 e^-$	$\text{Cr}_{(s)}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2 e^-$	$\text{Zn}_{(s)}$	-0,76
$\text{Al}^{3+} + 3 e^-$	$\text{Al}_{(s)}$	-1,67
$\text{Mg}^{2+} + 2 e^-$	$\text{Mg}_{(s)}$	-2,36
$\text{Na}^+ + e^-$	$\text{Na}_{(s)}$	-2,71
$\text{K}^+ + e^-$	$\text{K}_{(s)}$	-2,92

Tableau 2 : Potentiel d'oxydations standard de quelques couples oxydant/Réducteur à 25°C et p de 101kPa

Les sels mercuriques sont facilement réduits à l'état mercureux mais également à l'état de métal par une grande majorité des métaux y compris le cuivre dont le potentiel d'oxydoréduction est le plus proche de celui du mercure.

Les sels mercuriques peuvent également former des composés organométalliques par méthylation généralement en milieu aqueux.

Les conditions d'équilibre des différents états d'oxydation du mercure en milieu aqueux à 25°C et 1bar sont présentées dans la figure 1 :

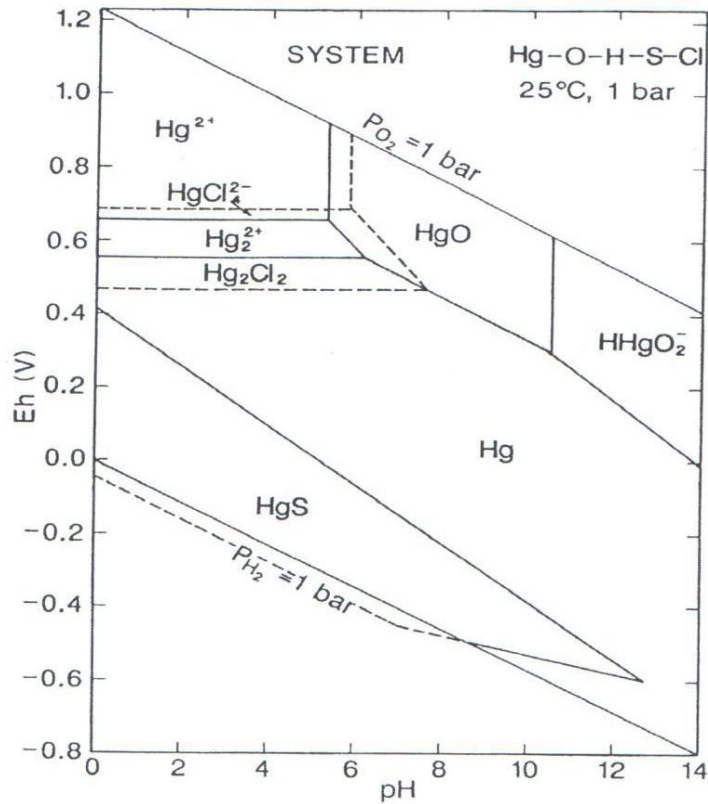


Figure 2 : Diagramme d'équilibre Eh-pH de Hg-O-H-S-Cl en milieux aqueux selon Brookins et al. 1988

Les différentes formes du mercure se répartissent dans les principaux groupes d'espèces : le mercure élémentaire et les amalgames, les composés mercuriels, les composés mercuriques et les composés organo-mercuriels. Les caractéristiques physico-chimiques de ces principaux composés sont présentées dans le tableau 2.

Substance chimique	Mercure	Oxyde mercurique	Chlorure mercurique	Chlorure mercureux	Iodure mercurique	Bromure mercurique	Bromure mercureux	Sulfure mercurique	Sulfate mercurique	Chlorure de methyl-mercure	Dimethyl-mercure
Formule	Hg	HgO	HgCl ₂	Hg ₂ Cl ₂	HgI ₂	HgBr ₂	Hg ₂ Br ₂	HgS	HgSO ₄	CH ₃ HgCl	C ₂ H ₆ Hg
Forme physique*	liquide	Poudre cristalline jaune orange ou rouge	Cristaux blanc ou poudre	Solide cristallisé	cristaux rouge (sous la forme α)	Solide blanc	Cristaux blanc à jaune	Solide cristallisé	Poudre cristalline blanche	Solide cristallisé	Liquide incolore volatil
Facteur de conversion dans l'air à 20°C	1ppm = 8,34 mg.m ⁻³	-	-	-	-	-	-	-	-	1 ppm = 10,44 mg.m ⁻³	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	200,59	216,61	271,52	472,09	454,29	360,39	560,99	232,65	296,68	251,1	230,66
Point de fusion (°C)	-38,9	Se décompose à 500°C	276	Sublimation à 385°C	259	237	405	Sublimation à 580°C	Se décompose avant 550°C		
Point d'ébullition (°C) à patm	356,7		302	384	354	322	390	584			
Densité	13,55	11,14	5,44	7,15	6,36	5,73	7,31	8,1	6,47	4,06	3,19
Densité de vapeur (par rapport à l'air)	6,94		9,8					5,39			
Pression de vapeur (Pa)	0,17 à 20°C 1,69 à 50°C 11,84 à 80°C	0,01 à 20°C 12 000 à 360°C	0,009 à 20°C 13 à 100°C 347 à 150°C 3 200 à 200°C	0,0003 à 50°C	0,6 à 80°C	300 à 150°C				1,76 à 20°C	
Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)	56,7 10 ⁻³ à 20°C	52	69 10 ³ à 20°C 48 10 ⁴ à 100°C	2	60 à 25°C	600 à 25°C	0,39	0,01	hydrolysé	6 000 à 25°C	1 000

Constante de Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	729,36 à 20°C		3,6 10 ⁻⁵ à 20°C							6,6 10 ⁻² à 25°C	
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² .s ⁻¹)	3,07 10 ⁻²									5,4 10 ⁻²	
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² .s ⁻¹)	6,3 10 ⁻⁶										
Tension superficielle (N.m ⁻¹)	485 10 ⁻³ à 25°C										
Viscosité dynamique (Pa.s)	1,55 10 ⁻³ à 20°C										

*dans les conditions ambiantes habituelles

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques des principales espèces du mercure

2.1.1.1 Le mercure et les amalgames

La notion d'amalgames est ici à considérer dans son sens large comme le mélange (alliage) du mercure avec un autre métal.

En effet, de nombreux métaux se dissolvent dans le mercure, mais leur solubilité reste généralement faible sauf pour le plomb, le zinc, le cadmium, le gallium, le thallium, l'indium (métaux avoisinant le mercure dans la classification périodique) et les métaux alcalins et alcalino-terreux (Tableau 1).

Amalgame	Pourcentage massique de mercure dans l'amalgame à 20°C
Amalgames dentaires	45 à 75
Hg-Na	0,62
Hg-Au	0,131
Hg-Zn	1,99
Hg-Pb	1,47
Hg-Cd	5,0
Hg-Ag	0,035
Hg-Al	0,002

Tableau 4 : Solubilité de certains métaux dans le mercure selon Habshi et al. 1997

2.1.1.2 Les composés mercureux

La structure de l'ion mercureux est particulière dans le sens où il n'existe que sous la forme de deux atomes de mercure liés par une liaison covalente et devrait s'appeler plus justement l'ion dimercure et s'écrire $(\text{Hg-Hg})^{2+}$ ou Hg_2^{2+} . Ils se forment lors de la réaction d'un acide sur du mercure en excès.

Les composés mercureux sont relativement instables et se dismutent facilement en mercure et composés mercuriques. Ils peuvent former des complexes peu stables également.

2.1.1.3 Les composés mercuriques

Les composés mercuriques forment des espèces stables avec l'azote, le chlore, le brome, l'iode et le soufre. Ils peuvent également former des espèces avec l'oxygène et le fluor mais les liaisons Hg-O et Hg-F restent faibles et se rompent aisément.

<p>Halogénures mercuriques</p>	<p>HgCl₂ :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hydrolysé en solution aqueuse • Essentiellement ionique • Mercure corrosif <p>Autres halogénures :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Caractère covalent très marqué (notamment pour HgCl₂) • Solubilité dans l'eau élevée pour HgCl₂, faible pour HgBr₂ et HgI₂ • solubilité relativement importante dans d'autres solvants organiques
<p>Oxyde et hydroxyde mercurique</p>	<p>HgO :</p> <ul style="list-style-type: none"> • obtenu par action de l'oxygène (ou air) sur le mercure pour T < 300°C • se décompose en mercure et oxygène sous l'effet de la lumière et à hautes températures <p>Hg(OH)₂ :</p> <ul style="list-style-type: none"> • existe a priori en solution aqueuse
<p>Sulfure mercurique</p>	<p>HgS :</p> <ul style="list-style-type: none"> • pratiquement insoluble dans l'eau • de couleur noire • se transforme en cinabre par chauffage (rouge)
<p>Sulfate mercurique</p>	<p>HgSO₄ :</p> <ul style="list-style-type: none"> • hydrolysé en présence d'eau
<p>Autres sels</p>	<p>Nitrate et perchlorate mercurique :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hydrolysé en solution aqueuse • Stable en milieu acide <p>Cyanure, oxalate et phosphate mercurique :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Peu ou pas dissociés en solution aqueuse

2.1.1.4 Les composés organométalliques

Les composés organiques du mercure sont de la forme $\text{CH}_3\text{-Hg-X}$. La liaison covalente entre le mercure et le carbone est très forte. Ils peuvent être d'origine anthropique ou naturelle.

2.1.2 Le cycle du mercure

Trois principales étapes gouvernent le cycle du mercure :

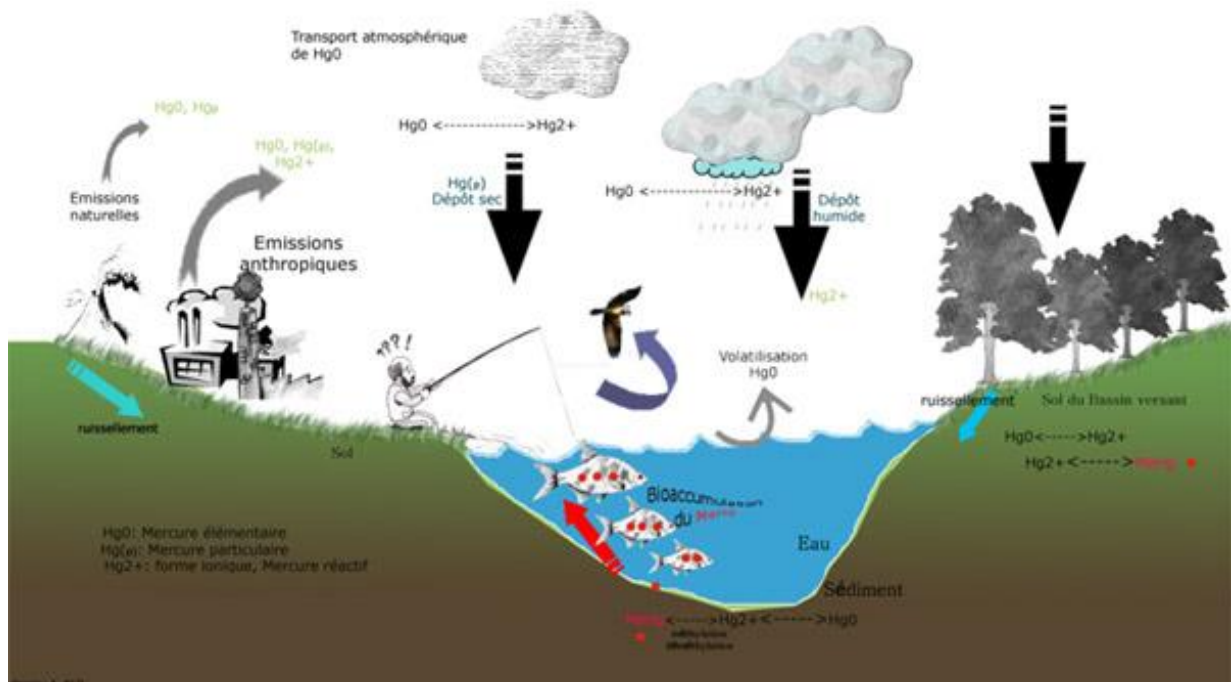
- son émission à partir de sources naturelles et/ou anthropiques ;
- son transport et son dépôt vers les environnements terrestres et aquatiques ;
- sa conversion biologique et son absorption par les organismes vivants.

Les sources naturelles d'émission dans l'atmosphère du mercure élémentaire gazeux (Hg^0) sont par exemple les émissions atmosphériques des volcans, les sols, les conduits volcaniques sous-marins, les zones géologiques riches en mercure, le dégazage des eaux de surface, les plantes, les feux de forêt. Les autres sources d'émission du mercure sont dues aux activités humaines (CNRS, 2010).

D'après la Commission Mixte Internationale USA/Canada, environ 20% des émissions de mercure proviennent de sources naturelles, 40% proviennent des retombées à l'échelle mondiale des émissions produites par les activités anthropiques passées et 40% proviennent des activités anthropiques actuelles (US EPA, 2011 ; INERIS, 2010).

Une fois relâché, le mercure peut voyager sur une longue distance et persister dans l'environnement, entre l'air, l'eau, les sédiments, le sol et les organismes vivants.

Les émissions de mercure dans l'air sont extrêmement mobiles, alors que les émissions de mercure dans l'eau sont plus localisées (PNUE, 2013).



Source ISIGE ENSMP - 2007

2.2 Réglementation sur le mercure

2.2.1 Mise sur le marché de produits de consommation

2.2.1.1 Cosmétiques

La **directive européenne 76/768/CEE du 27 juillet 1976** sur les produits cosmétiques indique que le mercure et ses composés ne doivent pas être présent en tant qu'ingrédient dans les cosmétiques (savons, lotions, shampoings, crèmes, produits pour blanchir la peau, etc.). Ce texte attribue une dérogation aux sels phénylmercuriques en tant que conservateurs pour le maquillage des yeux ainsi que les produits démaquillants dédiés à ce type de maquillage, si les concentrations n'excèdent pas 0.007% en masse de mercure.

Cette directive a été remplacée à partir du 11 juillet 2013 par le **règlement 1223/2009**. Les dispositions du règlement visent à assurer la protection de la santé et l'information des consommateurs en veillant à la composition et à l'étiquetage des produits. Le règlement prévoit également l'évaluation de la sécurité des produits et l'interdiction des expérimentations sur les animaux. L'annexe II nomme le mercure et ses composés en tant que substances interdites dans les cosmétiques, sauf exception reprise dans l'annexe V, à savoir : le thiosalicylate d'éthylmercure sodique (Thiomersal) et le Phénylmercure et ses sels (y compris le borate) sont autorisés dans les produits pour les yeux, si la concentration n'excède pas 0.007% d'Hg.

2.2.1.2 Peintures et autres produits

La **directive européenne 76/769/CE du 27 juillet 1976** interdit l'utilisation du mercure dans les peintures marines antisalissures, conservateur du bois, traitement des textiles, traitement de l'eau.

La **directive 89/677/CE du 21 décembre 1989** la modifiant indique que les composés du mercure ne sont pas admis comme substances et composants de préparations destinées à être utilisées pour:

- a) empêcher la salissure par micro-organismes, plantes ou animaux sur les coques de bateaux, les cages, flotteurs, filets ainsi que tout autre appareillage ou équipement utilisé en pisciculture et conchyliculture, et tout appareillage ou équipement totalement ou partiellement immergé;
- b) protéger le bois;
- c) imprégner des textiles lourds industriels et des fils destinés à leur fabrication;
- d) traiter les eaux industrielles, indépendamment de leur utilisation.

Le **règlement (UE) n°848/2012 de la Commission du 19 septembre 2012** concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne les composés du phénylmercure, introduit une restriction concernant cinq composés du phénylmercure, connus pour servir notamment de catalyseurs dans des systèmes de polyuréthane utilisés pour des revêtements, des adhésifs, des mastics d'étanchéité et des applications élastomères. Ces composés ne pourront plus être fabriqués, mis sur le marché ou utilisés en tant que substances ou dans des mélanges après le 10 octobre 2017 si la concentration de mercure dans les mélanges est égale ou supérieure à 0,01%. Les articles contenant une ou

plusieurs de ces substances ne pourront plus non plus être mis sur le marché après cette date si la concentration de mercure est égale ou supérieure à cette même proportion.

Le décret 2007-1467 du 16 octobre 2007 transpose en droit français la directive 89/677/CE du 21 décembre 1989 et interdit de mettre sur le marché, détenir en vue de la vente, céder à titre onéreux ou gratuit, acquérir ou utiliser :

- des produits antisalissures contenant des composés du mercure,
- des produits de protection du bois contenant des composés du mercure,

Il est également interdit par ce même décret d'utiliser des composés du mercure pour l'imprégnation des textiles lourds industriels et des fils destinés à leur fabrication.

2.2.1.3 Produits phytosanitaires

Le **Règlement n°1107/2009 du 21 octobre 2009** concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil prohibe la vente et l'utilisation de produits phytosanitaire contenant certaines substances actives.

2.2.1.4 Thermomètres et autres dispositifs de mesure

L'Arrêté du 24 décembre 1998 interdit la mise sur le marché des thermomètres médicaux à mercure destinés à mesurer la température interne de l'homme depuis le 1^{er} mars 1999.

La **Directive 2007/51/CE modifiant la directive 76/769/CEE** prend des dispositions de manière à éliminer le mercure des dispositifs de mesure chaque fois que cela est techniquement et économiquement réalisable. Elle indique ainsi que le mercure ne peut être mis sur le marché, dans des thermomètres médicaux ni dans d'autres dispositifs de mesure destinés à la vente au grand public (par exemple: manomètres, baromètres, sphymomanomètres, thermomètres autres que les thermomètres médicaux). Cette restriction ne s'applique pas aux dispositifs de mesure datant de plus de cinquante ans au 3 octobre 2007.

Le Règlement (UE) n°847/2012 de la Commission du 19 septembre 2012 modifiant l'annexe XVII du règlement (CE) n 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne le mercure, prévoit que les dispositifs de mesure suivants contenant du mercure et destinés à des usages industriels et professionnels ne pourront plus être mis sur le marché après le 10 avril 2014 :

- baromètres,
- hygromètres,
- manomètres,
- sphymomanomètres,
- jauges de contrainte utilisées avec pléthysmographes,
- tensiomètres,
- thermomètres et autres applications thermométriques non électriques,
- pycnomètres à mercure,
- dispositifs de mesure contenant du mercure pour la détermination du point de ramollissement.

2.2.1.5 Emballages

La **Directive 94/62/CE du 20 décembre 1994** : l'article 10 indique des valeurs limites à ne pas dépasser pour les emballages. Sont concernés le plomb, le cadmium, le mercure et le chrome hexavalent, qui ne doivent pas dépasser les 600 ppm au 30 juin 1999, puis les 100 ppm après juin 2001.

Le **décret 2011-828 du 11 juillet 2011** indique que la somme des niveaux de concentration en plomb, cadmium, mercure et chrome hexavalent présents dans l'emballage ou dans ses éléments ne doit pas dépasser 600 parties par million (ppm) en masse s'ils ont été fabriqués après le 30 juin 1998, 250 ppm en masse s'ils ont été fabriqués après le 30 juin 1999 et, enfin, 100 ppm en masse s'ils ont été fabriqués après le 30 juin 2001.

2.2.1.6 Véhicules

La **directive européenne 2000/53/EC du 18 septembre 2000** tend à définir de bonnes pratiques afin d'encourager et de faciliter la valorisation et le recyclage des véhicules en fin de vie. Ainsi, les états membres se sont engagés à ce que les équipements automobiles mis sur le marché après le 1^{er} juillet 2003 ne contiennent plus de mercure, à l'exception des ampoules et de certains instruments d'affichage.

2.2.1.7 Piles et accumulateurs

La **Directive 2006/66/CE du 6 septembre 2006** relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs introduit l'interdiction de la mise sur le marché de toutes les piles et de tous les accumulateurs intégrés ou non dans des appareils, contenant plus de 5 ppm de mercure (ou 0.0005% de mercure en poids), à l'exception des piles boutons dont la teneur est inférieure à 2% en poids.

Au niveau français, le **décret n° 2009-1139 du 22 septembre 2009** indique que « Sans préjudice de l'article R. 318-10 du code de la route, les piles et les accumulateurs mis sur le marché ne contiennent pas plus de 0,0005 % de mercure en poids, à l'exception des piles bouton dont la teneur en mercure est inférieure à 2 % en poids, et pour les piles et accumulateurs portables pas plus de 0,002 % de cadmium en poids.

2.2.1.8 Les équipements électriques et électroniques

La **directive européenne 2011/65/UE** demande à ce que les Etats membres veillent à ce qu'à titre de prévention, les EEE mis sur le marché ne contiennent pas de mercure. Ceci s'applique aux dispositifs médicaux et aux instruments de contrôle et de surveillance qui sont mis sur le marché à compter du 22 juillet 2014, aux dispositifs médicaux de diagnostic in vitro qui sont mis sur le marché à compter du 22 juillet 2016 et aux instruments de contrôle et de surveillance industriels qui sont mis sur le marché à compter du 22 juillet 2017. Aux fins de cette directive, il n'est pas toléré que la valeur de la concentration maximale en poids dans les matériaux homogènes n'excède 0.1%. Quelques produits sont exemptés des dispositions de la présente directive, à savoir :

- Les détecteurs de rayonnements ionisants ;
- Les détecteurs à infrarouges ;

- Les électrodes de référence: électrode au chlorure de mercure à faible concentration de chlorure, électrode au sulfate de mercure et électrode à l'oxyde de mercure ;
- Les ponts de mesure de capacité et de facteur de perte de très haute précision et dans les commutateurs et relais RF haute fréquence des instruments de contrôle et de surveillance, sans excéder 20 mg de mercure par commutateur ou relais.

Le mercure est également autorisé :

- dans les lampes fluorescentes à simple culot (compactes) ne dépassant pas (par brûleur) :
 - o <30 W : 2.5 mg ;
 - o Entre 30 et 50 W : 3.5 mg ;
 - o Entre 50 et 150 W : 5 mg ;
 - o Supérieure à 150W :15mg ;
 - o Avec une structure de forme circulaire ou carrée et un tube d'un diamètre <= 17mm :7mg ;
 - o A usage spécial : 5 mg.
- Dans les lampes fluorescentes linéaires à double culot à usage général d'éclairage ne dépassant pas par lampe :
 - o Pour les lampes triphosphores de diamètre < 9mm : 4 mg ;
 - o Pour les lampes triphosphores de diamètre compris entre 9mm et 17 mm : 3 mg ;
 - o Pour les lampes triphosphores de diamètre > 17 mm: 3.5 mg ;
 - o Pour les lampes triphosphores à durée de vie longue (>) 25 000 h) : 5 mg.
- Dans d'autres lampes fluorescentes ne dépassant pas, par lampe :
 - o Pour les lampes halophosphate non linéaires : 15 mg (expire au 13 avril 2016) ;
 - o Pour les lampes triphosphores non linéaires, équipées d'un tube d'un diamètre >17 mm : 15mg ;
 - o Pour les lampes destinées à d'autres usages généraux d'éclairage et usages spéciaux (par exemple lampes à induction) : 15 mg ;
- Dans les lampes fluorescentes à cathode froide et les lampes fluorescentes à électrode externe à usage spécial ne dépassant pas par lampe :
 - o De petite taille : 3.5 mg ;
 - o De taille moyenne : 5 mg ;
 - o De grande taille : 13 mg.
- Le mercure dans les lampes à vapeur de sodium haute pression à usage général d'éclairage ne dépassant pas par brûleur :
 - o P<=155W : 30mg ;
 - o P>405W : 40 mg.
- Le mercure dans d'autres lampes à vapeur de sodium haute pression à usage général d'éclairage ne dépassant pas par brûleur :
 - o P<=155W : 25 mg ;
 - o P compris entre 155 et 405 W : 30 mg ;
 - o P>405W : 40 mg.

- Le mercure dans les lampes à vapeur de mercure haute pression (expire le 15 avril 2015) ;
- Le mercure dans les lampes aux halogénures métalliques ;
- Le mercure dans d'autres lampes à décharge à usage spécial.

L'**arrêté du 25 novembre 2005, modifié le 3 avril 2011**, transpose en droit français la directive européenne 2011/65/UE et fixe les cas et les conditions dans lesquels l'utilisation dans les équipements électriques et électroniques du mercure est autorisée.

Le **décret n° 2009-1139 du 22 septembre 2009** liste les équipements électriques et électroniques qui ne doivent pas contenir de plomb, de mercure, de cadmium, de chrome hexavalent, de polybromobiphényles (PBB) ou de polybromodiphényléthers (PBDE).

2.2.2 Déchets

2.2.2.1 Mise en décharge

La **directive 1999/31/CE du 26 avril 1999** concerne la mise en décharge des déchets : les états membres doivent s'assurer que certains déchets ne sont pas acceptés en décharge et en particulier les déchets pouvant entraîner la lixiviation du mercure. Les états membres disposaient d'un délai s'étendant jusqu'en juillet 2009 pour mettre aux normes leurs décharges.

Le **règlement (CE) n° 1102/2008 du Parlement européen et du Conseil du 22 octobre 2008** spécifie qu'à partir du 15 mars 2011, le mercure issu de certaines activités industrielles devra être stocké dans des conditions qui garantissent la sécurité de la santé humaine et de l'environnement. Les activités industrielles concernées sont :

- l'industrie du chlore et de la soude,
- l'épuration du gaz naturel,
- les opérations d'extraction et de fusion des métaux non ferreux,
- l'extraction du minerai de cinabre dans l'Union européenne.

Le mercure métallique émanant de ces sources est considéré comme un déchet et peut être stocké:

- temporairement ou de façon permanente dans une mine de sel souterraine adaptée, ou dans des formations profondes, souterraines et rocheuse; ou bien
- temporairement dans une installation de surface exclusivement consacrée au stockage du mercure métallique avant son élimination définitive.

Cette possibilité constitue une dérogation aux dispositions de la directive 1999/31/CE qui interdisent la mise en décharge des déchets liquides (le mercure métallique est une substance liquide dans des conditions normales de température et de pression).

La **directive n°2011/97/UE du 05/12/11** modifiant la directive 1999/31/CE spécifie des critères pour le stockage du mercure métallique considéré comme un déchet. En particulier, la directive indique qu'un système de surveillance continue des vapeurs de mercure, d'une sensibilité au moins égale à 0,02 mg d'Hg/m³, doit être installé sur le site de stockage.

L'**arrêté du 9 septembre 1997** relatif aux décharges existantes et aux nouvelles installations de stockage de déchets non dangereux traite de l'admission des déchets dans l'installation de stockage de déchets non dangereux, sans préciser de teneur en mercure des déchets

admis, de l'exploitation, de l'aménagement du site et du suivi des rejets. Les critères minimaux applicables aux rejets d'effluents liquides dans le milieu naturel précisent que ceux-ci ne doivent pas contenir plus de 0.5 mg/L de mercure.

L'**arrêté du 30 décembre 2002** (annexe 6) fixe les conditions d'admission des déchets dangereux en centre de stockage de classe 1, notamment la valeur seuil de 2 mg/kg de mercure sur sec (fraction extraite de l'éluat).

L'**arrêté du 15 mars 2006** fixant la liste des types de déchets inertes admissibles dans des installations de stockage de déchets inertes (classe 3) et les conditions d'exploitation de ces installations : l'annexe II précise les critères à respecter pour l'admission de terres provenant de sites contaminés. La valeur limite à respecter est de 0.01 mg d'Hg/kg de matière sèche.

2.2.2.2 Amalgames dentaires

Les amalgames dentaires sont constitués à 50% de mercure.

L'**arrêté du 30 mars 1998** relatif à l'élimination des déchets d'amalgame issus de cabinet dentaires, fixe le cadre au sein duquel ces opérations doivent être réalisées et impose la mise en place de séparateurs d'amalgames sur les eaux usées et le nettoyage des canalisations.

L'arrêté précise que les déchets secs d'amalgames dentaires (dépôts d'anciens plombages, excès de matière lors de la pose,...) doivent être conditionnés dans des emballages identifiés à usage unique, étanches à l'eau en toutes positions, résistant à la perforation, stables et présentant une fermeture provisoire et une inviolabilité complète lors du transport.

2.2.2.3 Piles et accumulateurs

La **directive n°2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 septembre 2006** relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs impose la collecte sélective pour l'ensemble des piles et accumulateurs et fixe pour chaque état membre des taux de collecte de 25% des piles et accumulateurs usagés en 2012 et 45% en 2016. Elle fixe de plus des rendements de recyclage basés sur les MTD, à savoir 50% du poids moyen des piles et accumulateurs.

2.2.2.4 Déchets d'équipements électriques et électroniques

L'**arrêté du 23 novembre 2005** relatif aux modalités de traitement des déchets d'équipements électriques et électroniques prévues à l'article 21 du décret du 20 juillet 2005. Les substances, préparations et composants ci-après notamment doivent être retirés de tout déchet d'équipements électriques et électroniques :

- Composants contenant du mercure, (ex : interrupteurs ou lampes à rétro éclairage),
- Piles et accumulateurs,
- Tubes cathodiques ;
- Lampes à décharge.

2.2.2.5 Véhicules Hors d'Usage (VHU)

La **directive européenne 2000/53/CE du 18 septembre 2000** tend à définir de bonnes pratiques afin d'encourager et de faciliter la valorisation et le recyclage des véhicules en fin de vie. Les états membres doivent s'assurer que les véhicules en fin de vie sont stockés et traités en respect des règles techniques en vigueur (y compris le démontage, dans la mesure du possible, de l'ensemble des équipements identifiés comme contenant du mercure). Ce texte est entré en vigueur en 2002. Lors du traitement des VHU, le retrait de tous les composants recensés comme contenant du mercure doit être effectués.

2.2.2.6 Epandage de boues

L'**arrêté du 8 janvier 1998** fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles. Il fixe des teneurs limites en éléments-traces (y compris le mercure) dans les boues, des valeurs limites de concentration en éléments-traces dans les sols et des flux cumulés maximaux en éléments-traces apportés par les boues pour les pâturages ou les sols de PH inférieurs à 6. Ces teneurs sont les suivantes :

Teneurs limites en éléments-traces dans les boues

Eléments-traces	Valeurs limites dans les boues (mg/kg MS)	Flux max cumulé, apporté par les boues en 10 ans (g/m ²)
Mercure	10	0.015

Valeurs limites de concentration en éléments-traces dans les sols

Eléments-traces dans les sols	Valeur limite en mg/kg/MS
Mercure	1

Flux cumulé maximum en éléments-traces apporté par les boues pour les pâturages ou les sols de pH inférieurs à 6 :

Eléments-traces	Flux max cumulé, apporté par les boues sur 10 ans (g/m ²)
Mercure	0.012

La **directive européenne 86/278/CEE du 12 juin 1986** traite de la même question. Dans le cas du mercure, les valeurs limites sont comprises entre 1 et 1.5mg/kg (matière sèche) pour les sols à pH supérieur à 6 et inférieur à 7. Cette directive indique que les états membres doivent réguler l'épandage des boues issues de stations d'épuration afin que l'accumulation de métaux lourds dans les sols n'entraîne pas de dépassement des valeurs limites. Pour cela, ils disposent de deux moyens :

- La diminution des quantités de boues qui peuvent être épandues par unité de surface et par an, tout en respectant les teneurs maximales en métaux lourds autorisées dans les boues (16 à 25 mg/kg de matière sèche pour le mercure),
- Le respect des valeurs limites de métaux lourds introduits dans les sols par unité de surface et de temps (0.1 kg/ha/an pour le mercure).

2.2.3 Rejets dans l'air et dans l'eau

2.2.3.1 Valeurs limites de rejet des ICPE

L'arrêté du 2 février 1998 et l'arrêté du 1^{er} juin 2010 le modifiant, relatifs aux prélèvements et à la consommation d'eau, ainsi qu'aux émissions de toute nature des ICPE soumises à autorisation, édictent des valeurs limites à ne pas dépasser :

- Pollution de l'air : pour le rejet de Cadmium, Mercure et Thallium, et de leurs composés : si le flux horaire total de Cadmium, Mercure et Thallium et de leurs composés dépasse 1 g/h, la valeur limite de concentration est de 0.05 mg/m³ par métal et de 0.1 mg/m³ pour la somme des métaux exprimés en (Cd+Hg+TI).
- Pollution des eaux superficielles : les eaux résiduaires rejetées au milieu naturel respectent, par ailleurs, des valeurs limites de concentration selon le flux journalier maximal autorisé. L'arrêté précise les secteurs d'activités pour lesquelles cette valeur limite de concentration est fixée. Lorsqu'un secteur d'activité ne dispose pas de valeur limite en flux spécifique, cette valeur limite est définie, le cas échéant, dans l'arrêté préfectoral autorisant l'installation et correspond à l'utilisation des MTD. Cet arrêté spécifie également une valeur limite d'émission en flux par unité de temps (en kg/an ou en kg/j ou g/j).

La **circulaire du 05/01/09** présente les éléments de mise en œuvre de la 2^{ème} phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des ICPE soumises à autorisation. Le mercure fait partie de la liste des substances dangereuses établie par secteur et par sous-secteur.

Sur cet aspect, la **note du 23 mars 2010** concerne des adaptations des conditions de mise en œuvre de la circulaire du 5 janvier 2009. Cette note exige une la surveillance des rejets généralisée à tous les sites autorisés, raccordés ou non. Le déroulement de ce contrôle se traduit par une surveillance initiale (campagne de 6 mesures), surveillance pérenne (une mesure par trimestre) et études de réduction (décrivant les possibilités de diminution des flux).

La **circulaire du 13/07/04** relative aux ICPE donne une stratégie de maîtrise et de réduction des émissions atmosphériques toxiques pour la santé. Elle indique en particulier pour le cas du mercure que « *l'efficacité des dispositifs de traitement sur les émissions de mercure dépend avant tout de la forme particulaire ou gazeuse sous laquelle il est émis. Les différents dispositifs de traitements (filtres, cyclones, laveurs, ...) s'avèrent d'une certaine efficacité sur la phase particulaire mais que pour la phase gazeuse, les réductions des émissions ne peuvent être réalisées que par la mise en œuvre de mesures primaires : substitution de combustibles, utilisation de certains minerais ou brûlage de combustibles moins riches en mercure.* ».

2.2.3.2 Secteur industriel

La **Directive 2008/105/CEE du 16 décembre 2008** (Cf. directive 2013/39/UE) établit des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau et identifie le mercure comme une substance dangereuse prioritaire dans le domaine de l'eau.

La **directive 2010/75/UE du 24 novembre 2010**, qui intègre la directive incinération 2000/60/CE, énonce des règles concernant la prévention et la réduction intégrées de la pollution due aux activités industrielles. En particulier, elle indique que dans le cas d'une installation de combustion alimentée au charbon ou au lignite, les émissions de mercure total sont mesurées au moins une fois par an,

L'**arrêté du 6 août 2007**, modifiant celui du 2 février 1998, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des ICPE soumises à autorisation, le modifie entre autres par la disposition suivante à l'article 72 : « *la mise en service de nouveaux ateliers d'électrolyse de chlorures alcalins utilisant le procédé à cathode de mercure est interdite. L'exploitation des ateliers d'électrolyse à cathode de mercure est interdite à compter du 31 décembre 2019.* »

L'**Arrêté du 3 avril 2000 relatif à l'industrie papetière**, réglemente les rejets de cadmium, mercure et thallium, et de leurs composés : si le flux horaire total de cadmium, mercure et thallium, et de leurs composés dépasse 1 g/h, la valeur limite de concentration est de 0.2 mg/m³ (exprimée en Cd + Hg + Tl).

Arrêté du 12 mars 2003 relatif à l'industrie du verre et de la fibre minérale indique que si le flux horaire total de cadmium, mercure, thallium et leurs composés, sous forme gazeuse et particulaire, dépasse 1 g/h, la valeur limite de concentration des rejets de cadmium, mercure et thallium et de leurs composés est de 0.05 mg/Nm³ par métal et de 0.1 mg/Nm³ pour la somme des métaux (exprimée en Cd + Hg + Tl), en ce qui concerne à la fois les rejets des unités de fusion et des autres activités annexes.

Arrêté du 20 juin 2002 relatif aux chaudières présentes dans une installation nouvelle ou modifiée d'une puissance supérieure à 20 MWth fixe des Valeurs Limites d'Emissions (VLE) dans l'air pour le Cadmium (Cd), le mercure (Hg) et le thallium (Tl) et ses composés : 0.05 mg/Nm³ par métal et 0.1 mg/Nm³ pour la somme exprimée en (Cd + Hg + Tl) et dans l'eau (0.05 mg/l pour le mercure).

L'**arrêté du 30 juillet 2003** relatif aux chaudières présentes dans des installations existantes de combustion d'une puissance supérieure à 20 MWth renvoie aux mêmes VLE. La **circulaire du 13/07/04** indique que pour les installations de combustion, l'ensemble des mesures à mettre en œuvre au titre de l'arrêté ministériel du 30 juillet 2003 permet de fixer un objectif de réduction de 25 % des émissions de mercure des Grandes Installations de Combustion en 2010.

Le Plan National Santé Environnement 2 prévu par le Grenelle de l'Environnement demande l'interdiction progressive des électrolyses à cathode de mercure entre 2013 et 2019 au profit du procédé à membrane et prévoit de diminuer les rejets aqueux et atmosphériques de mercure de 30% entre 2007 et 2013.

2.2.3.3 Incinération et co-incinération de déchets

La **directive 2010/75/UE du 24 novembre 2010, transposée par l'arrêté du 18 décembre 2012** énonce des règles concernant la prévention et la réduction intégrées de la pollution due aux activités industrielles. En particulier, elle donne :

- comme VLE dans l'air pour les installations d'incinération des déchets 0.05 mg Hg/Nm³, mesurés sur une période d'échantillonnage de trente minutes au minimum et de huit heures au maximum.
- comme VLE pour les rejets d'eaux usées résultant de l'épuration des gaz résiduaux la valeur de 0.03 mg Hg/l pour des échantillons non filtrés.

L'**Arrêté du 20 septembre 2002, modifié par l'AM du 3/8/2010**, relatif aux installations internes ou collectives d'incinération et de co-incinération et de vitrification traitant des déchets dangereux, est une transposition en droit français de la directive 2010/75/UE. Il indique que l'exploitant d'une telle installation doit faire réaliser par un organisme agréé au moins deux mesures par an du mercure et de ses composés dans les rejets atmosphériques et fixe :

- VLE pour le mercure et ses composés, en concentration massique de mercure : 0.05 mg/m³
- VLE pour les rejets des eaux usées résultant de l'épuration des gaz de combustion, exprimées en concentration massique de mercure : 0.03 mg/l.

L'**arrêté du 3 mai 1993 relatif aux cimenteries** indique que « les teneurs en métaux des émissions gazeuses en provenance du four, mesurées sur un échantillon représentatif d'une période de deux heures minimum, respectent les valeurs limites suivantes : 0.2 mg/m³ pour la somme Cd+ TI + Hg (gaz et particules).

2.2.3.4 Crématorium

L'**arrêté ministériel du 28 janvier 2010**, relatif à la hauteur de la cheminée des crématoriums et aux quantités maximales de polluants contenus dans les gaz rejetés à l'atmosphère, impose aux crématoriums de respecter de nouvelles normes, avant février 2018. Cette réglementation fixe de nouvelles valeurs maximales de rejets dans l'atmosphère, notamment pour les métaux lourds, les dioxines et furanes (annexe 1 de l'arrêté) et donne les quantités maximales de polluants contenus dans les gaz rejetés à l'atmosphère par les crématoriums suivantes :

- 20 mg/Nm³ de composés organiques (exprimés en carbone total),
- 500 mg/Nm³ d'oxydes d'azote (exprimés en équivalent dioxyde d'azote),
- 50 mg/Nm³ de monoxyde de carbone,
- 10 mg/Nm³ de poussières,
- 30 mg/Nm³ d'acide chlorhydrique,
- 120 mg/Nm³ de dioxyde de soufre,
- 0,1 ng I-TEQ¹ (1)/Nm³ de dioxines de furanes,
- 0,2 mg/Nm³ de mercure.

¹ (1) I-TEQ : international toxic equivalent quantity.

1. Le débit volumétrique des gaz résiduaux est exprimé en mètres cubes par heure rapportés à des conditions normalisées de température et de pression après déduction de la vapeur d'eau (gaz secs).
- 2.
3. Les valeurs d'émission de la présente annexe sont déterminées en masse par volume des gaz résiduaux et exprimées en milligramme par normal mètre cube sec (mg/Nm^3), sauf pour les dioxines pour lesquelles les valeurs d'émission sont exprimées en nanogramme par normal mètre cube sec (ng/Nm^3). Elles sont rapportées à une teneur en oxygène dans les gaz résiduaux de 11 % après déduction de la vapeur d'eau (gaz secs) ou à une teneur en dioxyde de carbone dans les gaz résiduaux de 9 % après déduction de la vapeur d'eau (gaz secs).

2.2.4 Emissions de mercure

2.2.4.1 *Mesure du mercure dans l'air ambiant en France*

La **directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004** préconise la mise en place dans les états membres d'une surveillance du mercure dans l'air ambiant.

Les travaux de normalisation CEN ont abouti en 2010 à la diffusion de normes décrivant les méthodes à employer pour la mesure du mercure gazeux total et des dépôts de mercure dans l'air ambiant.

2.2.4.2 *Déclaration annuelle des émissions*

L'**arrêté du 31 janvier 2008**, modifié le 1^{er} janvier 2013, relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions et de transferts de polluants et des déchets, spécifie pour le mercure les seuils de rejets suivants :

- Dans l'air : 10 kg/an ;
- Dans l'eau : 1 kg/an et 2 g/jour ;
- Dans le sol : 1 kg/an.

2.2.4.3 *TGAP Air : de nouvelles substances intégrées en 2013*

De nouvelles substances entrent dans le champ de la TGAP Air comme cela avait été prévu par la loi de finances pour 2013 (**loi n°2012-1509 du 29 décembre 2012**). Parmi les nouvelles substances polluantes, on compte le mercure, pour lequel il est fixé une taxe de 1€ par kilo.

2.2.5 Protection de la santé et des travailleurs

En France, dans l'atmosphère des lieux de travail, les Valeur Limite d'Exposition Professionnelle (VLEP) 8h sont préconisées (circulaire du 13 mai 1987 du ministère du travail et INRS) :

- Mercure vapeur : $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$
- Composés alkylés : $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$
- Composés arylés et inorganiques en Hg : $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$

Les indices biologiques d'exposition pour les travailleurs exposés sont :

- $15 \mu\text{g}/\text{l}$ de sang
- $35 \mu\text{g}/\text{g}$ de créatinine

La **Décret n° 2012-746 du 9 mai 2012 et le document INRS ED 984** fixent des valeurs limites d'exposition des travailleurs : 0.02 mg/m³ d'air pour une moyenne de huit heures de mise en contact ; 0.01 mg/L dans le sang et 0.03 mg/g de créatinine dans les urines.

2.2.6 Qualité des milieux et consommation humaine

La **directive 76/464/CEE du 4 mai 1976** relative à la pollution causée par certaines substances dangereuses rejetées dans l'environnement aquatique : les états membres prennent les mesures appropriées pour éliminer ou réduire la pollution des eaux (eaux intérieures de surface, eaux de mer territoriales, eaux intérieures du littoral, eaux souterraines) par les substances dangereuses, dont notamment le mercure et ses composés.

La directive sera abrogé à compter du 22 décembre 2013 par l'article 22 de la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000.

La **directive eau 2000/60/CE du 23 octobre 2000** établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau (eau de surface, eaux transitoires, eau côtière et eau souterraine). Le mercure est identifié en tant que substance dangereuse prioritaire. L'arrêt ou la suppression progressive des rejets, des émissions et des pertes de ces substances doivent se faire sur une période de 20 ans après l'adoption de ces propositions, soit 2020.

L'**arrêté du 20 avril 2005** pris en application du décret du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses donne les normes de qualité des eaux suivantes, exprimées en µg/l (concentration totale dans les eaux) :

Nom	Eaux de surface	Eaux de transition	Eaux marines intérieures et territoriales
Mercure	0.05	0.05	0.05

La **circulaire du 13 juillet 2006** relative à la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau) en application de la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 du Parlement et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau place le mercure dans la liste des 33 substances prioritaires à suivre sur tous les sites dans le cadre du contrôle de surveillance.

L'**arrêté du 17 juillet 2009** relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines classe le mercure dans la liste des substances dangereuses. Le programme de mesures défini à l'article R. 212-19 du code de l'environnement comprend toutes les mesures destinées à prévenir l'introduction de ces substances dans les eaux souterraines.

La **directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998** relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine régit les teneurs maximales en mercure total à 1µg/L.

Le **règlement (CE) n°221/2002 de la Commission du 6 février 2002** portant sur les teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires fixe, entre autres, la valeur est comprise entre 0,5 et 1 mg/kg poids frais de mercure dans les produits de la pêche recensés dans celui-ci (seuils fixés en fonction des espèces). Les méthodes de mesure de ces concentrations sont consignées dans la directive 2001/22/CE.

Le **décret 2001-1220 du 20 décembre 2001** relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles transpose la directive européenne du 3 novembre 1998 en droit français et reprend la valeur précédente.

Le **décret 2007-1467 du 16 octobre 2007** interdit d'utiliser des composés du mercure pour le traitement des eaux industrielles, indépendamment de leur usage.

L'**arrêté du 30 juin 2005** relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses, dont le mercure, prend des dispositions pour réduire voire éliminer la présence de ces substances des eaux nationales.

2.2.7 Législation des exportations

La **communication de la Commission Européenne du 28 janvier 2005 intitulée «Stratégie communautaire sur le mercure»** donne les axes de progression fixée par la communauté pour le mercure. La stratégie est orientée autour des six objectifs suivants :

- réduire les émissions de mercure;
- réduire son offre et sa demande;
- gérer les quantités de mercure actuellement existantes sous forme de stocks ou de produits;
- prévenir l'exposition des populations;
- améliorer la compréhension du problème et ses solutions;
- promouvoir les initiatives internationales dans ce domaine.

L'UE était à l'époque la première exportatrice de mercure du monde. La Commission prévoyait dans cette stratégie de proposer l'interdiction, à l'horizon 2011, de l'exportation du mercure au départ de l'Union européenne (UE).

Le **Règlement (CE) n°1102/2008 du Parlement européen et du Conseil du 22 octobre 2008** interdit les exportations de mercure métallique et de certains composés et mélanges de mercure. Cette interdiction s'applique à partir du 15 mars 2011 aux exportations de:

- mercure métallique (Hg),
- minerai de cinabre,
- chlorure de mercure (Hg_2Cl_2),
- oxyde de mercure (HgO),
- mélanges de mercure métallique avec d'autres substances dont la teneur atteint 95 % de la masse.

La directive n°2011/97/UE du Conseil du 5/12/2011 qui régleme les critères applicables au stockage du mercure métallique.

2.2.7.1 Amalgames dentaires

La Cour de Justice Européenne considère qu'un Etat membre ne peut interdire l'exportation d'amalgames dentaires au mercure portant le marquage CE pour des motifs de protection de l'environnement et de la santé, tel qu'elle l'a indiqué dans un arrêt rendu **le 19 novembre 2009** (ONCD, 2010).

2.2.7.2 Produits chimiques dangereux

Le **règlement 304/2003/CE du Parlement Européen et du Conseil du 28 janvier 2003**, entré en vigueur en mars 2003, concernant les exportations et les importations de produits chimiques dangereux, précise que le mercure et ses composés sont sujets à déclaration préalablement à toute exportation (y compris les composés du mercure utilisés en tant que pesticides).

2.2.7.3 Dispositifs de mesure contenant du mercure et datant de plus de 50 ans

La **Directive n° 2007/51/CE du 25/09/07** modifiant la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché de certains dispositifs de mesure contenant du mercure considère que l'importation de dispositifs de mesure contenant du mercure et datant de plus de cinquante ans concerne soit des antiquités soit des biens culturels, et que ce commerce, dont l'ampleur est limitée, ne semble présenter de risque ni pour la santé humaine ni pour l'environnement et il n'y a donc pas lieu de le restreindre.

2.3 Production du mercure

2.3.1 Production primaire du mercure

Le cinabre (HgS) est le minéral mercuriel le plus largement répandu et exploité. Il provient des gisements souterrains ou à ciel ouvert. Le minerai exploité se localise à des profondeurs comprises entre quelques mètres et 700 mètres. Celui-ci est extrait par des techniques minières classiques, puis broyé et grillé dans un four. Le mercure, libéré sous forme de vapeur, est recueilli par condensation.

En France, on ne recense aucune activité minière ni métallurgique concernant le mercure. La production mondiale, quant à elle, est en constante diminution depuis une vingtaine d'année, pour une quantité de 1100 t en 2005 (INERIS, 2008). Une autre source nous donne la valeur de 1393 t en 2006 (SCF, 2008, voir tableau ci-dessous).

La production primaire européenne, estimée à 500 tonnes en 2003, était principalement réalisée en Espagne sur le site d'Almaden (INERIS, 2008). La production sur ce site a néanmoins été stoppée en 2003, et les exportations de mercure ont donc été réduites de manière significative. En 2008, la seule production de mercure européenne (Europe des 27) provenait de Finlande, où 23 t de mercure étaient produites par an, à partir du traitement du minerai de Zinc.

L'Annuaire Statistique Mondial des Minerais et Métaux, mis à jour en 2007 et cité par la Société Chimique de France (SCF, 2008), donne le classement suivant pour les sites produisant du mercure par extraction minière dans le monde en 2006 :

Chine	800
Kirghizistan	400
Chili	50
Russie	50
Tadjikistan	30
Finlande	23
Mexique	15
Etats-Unis	15
Maroc	10
Total	1393

Figure 3 : Quantité de mercure produite par extraction minière dans le monde en 2006, en tonnes (Source : SCF, 2008)

2.3.2 Production secondaire du mercure à partir du recyclage

Il y a deux modes essentiels de production secondaire du mercure :

- La récupération du mercure liquide issu d'équipements démolis, (par exemple destruction d'installations de production de chlore, récupération dans les manomètres, les thermomètres, ou autres équipements)
- La récupération de mercure dans des matériaux de récupération à l'aide d'un procédé extractif. (par exemple déchets industriels et boues contenant du mercure)

La production secondaire est estimée à 70% de la production primaire (INERIS, 2008).

2.4 Utilisation du mercure

Les applications industrielles du mercure métal sont l'industrie électrique comme constituant de piles, de lampes, de tubes fluorescents..., l'industrie chimique comme cathode dans les cellules d'électrolyses de chlorure de sodium et la fabrication d'instruments de mesure dans les laboratoires (thermomètres, baromètres, densimètres...). Il sert également à la préparation d'amalgames dentaires. Ses dérivés minéraux sont utilisés dans les composants de piles sèches ou électrolyte pour accumulateur et comme catalyseurs en synthèse organique. Le cinabre, minéral contenant du sulfure de mercure, est pigment connu depuis l'antiquité, est encore employé comme tel pour certaines matières premières plastiques, le papier et la cire (RECORD, 2002).

La plupart des usages du mercure sont en voie de disparition (UNEP, 2013).

Le tableau ci-dessous reprend, en les classant, les principales sources de consommation de mercure en Europe, d'après des valeurs de la Commission Européenne datant de 2008 et 2012 :

Sources	EC 2008	EC 2012
Année	2007	2010
Industrie Chlor-alkali	160 – 190 t	NC
Amalgames dentaires	90-110 t	50 t
Produits chimiques	28-59 t	NC
Ampoules	11-15 t	NC
Batteries	7-25 t	1.4 - 8.8 t
Equipements de mesure et de contrôle	7-17 t	NC
Autres usages	15-114 t	NC
Total	320-530 t	NC

Consommation de mercure estimée en Europe
(Sources : EC 2008 ; EC 2012)

Sector	Emission (range), tonnes*	%**
<i>By-product or unintentional emissions</i>		
Fossil fuel burning		
Coal burning (all uses)	474 (304 - 678)	24
Oil and natural gas burning	9.9 (4.5 - 16.3)	1
Mining, smelting, & production of metals		
Primary production of ferrous metals	45.5 (20.5 - 241)	2
Primary production of non-ferrous metals (Al, Cu, Pb, Zn)	193 (82 - 660)	10
Large-scale gold production	97.3 (0.7 - 247)	5
Mine production of mercury	11.7 (6.9 - 17.8)	<1
Cement production	173 (65.5 - 646)	9
Oil refining	16 (7.3 - 26.4)	1
Contaminated sites	82.5 (70 - 95)	4
<i>Intentional uses</i>		
Artisanal and small-scale gold mining	727 (410 - 1040)	37
Chlor-alkali industry	28.4 (10.2 - 54.7)	1
Consumer product waste	95.6 (23.7 - 330)	5
Cremation (dental amalgam)	3.6 (0.9 - 11.9)	<1
Grand Total	1960 (1010 - 4070)	100

Les émissions provenant de divers secteurs, en tonnes par an avec la plage de l'estimation, et le pourcentage du total des émissions anthropiques (Source: UNEP Global Mercury Assessment 2013)

2.4.1 Industries du chlore

En 2002, plus de la moitié des 1.4 millions de tonnes de chlore par an produites en France utilisaient le procédé à cathode de mercure, sur 6 sites en France.

La quantité de mercure produite par les six sites français a été estimée en 1996 à 20 tonnes de mercure dans les déchets traités en interne et 5 tonnes dans les déchets sortants des usines. Sur ces 5 tonnes, 3.4 tonnes étaient traitées et 1.6 tonnes étaient conditionnées et mis en centre de stockage (RECORD, 2002). Les cellules à cathode de mercure contenaient 3 à 4t de mercure par cellule. (SCF, 2008)

Le Plan National Santé Environnement 2 prévu par le Grenelle de l'Environnement a demandé l'interdiction progressive des électrolyses à cathode de mercure entre 2013 et 2019 au profit du procédé à membrane (LCSQA, 2010).

L'abandon total des exploitations est donc prévu pour 2020.

A titre d'exemple, l'usine de Loos a remplacé deux cellules à cathode de mercure par une cellule à membrane.

2.4.2 Amalgames dentaires

Les amalgames dentaires, également appelés plombages, sont composés de 50% de mercure métal en poids, et de 50% d'alliage constitué d'argent, d'étain et de cuivre. Cette proportion tend actuellement vers une diminution de la teneur en mercure (30%).

En 2007, il s'agissait de la deuxième plus grande source d'utilisation de mercure en Europe, derrière l'industrie du chlore-alkali. Il est attendu que cela devienne même la première

source d'utilisation du mercure, puisque l'utilisation du mercure va être supprimée progressivement dans les industries de chlore alcali d'ici 2020.

On notera qu'il existe des amalgames dentaires alternatifs, sans mercure. Ceux-ci sont néanmoins peu fréquemment utilisés, et notamment en France, entre autres pour les raisons suivantes :

- Les amalgames alternatifs sont plus coûteux,
- Beaucoup de dentistes ne maîtrisent pas ces techniques alternatives, et d'autres ne souhaitent pas changer de méthodes,
- Certains dentistes considèrent ces nouveaux amalgames comme moins durables,
- D'autres sont peu sensibilisés à la question environnementale.

Le 26 mars 2012 a eu lieu une réunion à la Commission Européenne au cours de laquelle a été présentée une étude préliminaire du cabinet Bio-intelligence Service sur l'impact environnemental de l'usage du mercure dans l'amalgame dentaire et dans les piles.

Cette réunion a rassemblé des membres de la Commission, des ministères nationaux (celui de l'environnement pour la France) ainsi que des parties prenantes, comme le Conseil Européen des chirurgiens-dentistes (CED), l'alliance mondiale pour une dentisterie sans mercure, l'ONG française Non au mercure dentaire et les auteurs de l'étude.

D'après le compte-rendu de l'analyse de Bio Intelligence Service (European Commission, 2012), les options s'ouvrant à la commission européenne concernant la législation des amalgames dentaires sont les suivantes :

- Renforcer la législation des déchets en Europe en ce qui concerne les amalgames dentaires, afin notamment de garantir une séparation du mercure à la source efficace à 95%,
- Encourager les états membres à prendre des mesures nationales afin de réduire l'utilisation d'amalgame dentaire au mercure, en promouvant les amalgames alternatifs,
- Interdire l'utilisation du mercure dans la dentisterie. Une des possibilités pourrait être d'ajouter l'utilisation du mercure dans la dentisterie à l'annexe XVII de la réglementation REACH.

A Bruxelles, certains pays et groupes d'intérêts demandent une réduction, voire l'arrêt total de l'usage du mercure dans les amalgames au nom de la protection de l'environnement. En 2008, une étude du Comité Scientifique des risques sanitaires émergents et nouveaux (SCENIHR) concluait sur le caractère inoffensif des amalgames dentaires sur la santé humaine. D'après cette étude, le point sensible serait donc uniquement basé sur le critère environnemental. A ce jour, seuls le Danemark et la Suède souhaitent une interdiction totale. Mais les substituts disponibles sur le marché seraient moins efficaces que les amalgames et leur coût s'avère significativement plus élevé (ONCD, 2012).

La mise en place effective d'une interdiction des amalgames dentaires au mercure n'est donc pas encore effective. Les autorités françaises, en réponse à l'étude menée par Bio Intelligence Service, ont demandé « un inventaire des pratiques », permettant d'avoir des solutions alternatives. Elles indiquent également que « la deuxième option est la plus adaptée dans l'état actuel des connaissances et des techniques disponibles », tout en affirmant que l'obligation pour les praticiens d'avoir un séparateur reste pertinente (Autorités Françaises, 2012).

Actuellement, le gisement de mercure présent dans la bouche des français est estimé à 100t (SCF, 2008), pour un nombre d'amalgame s'élevant à 240 t (CNAM, 2004).

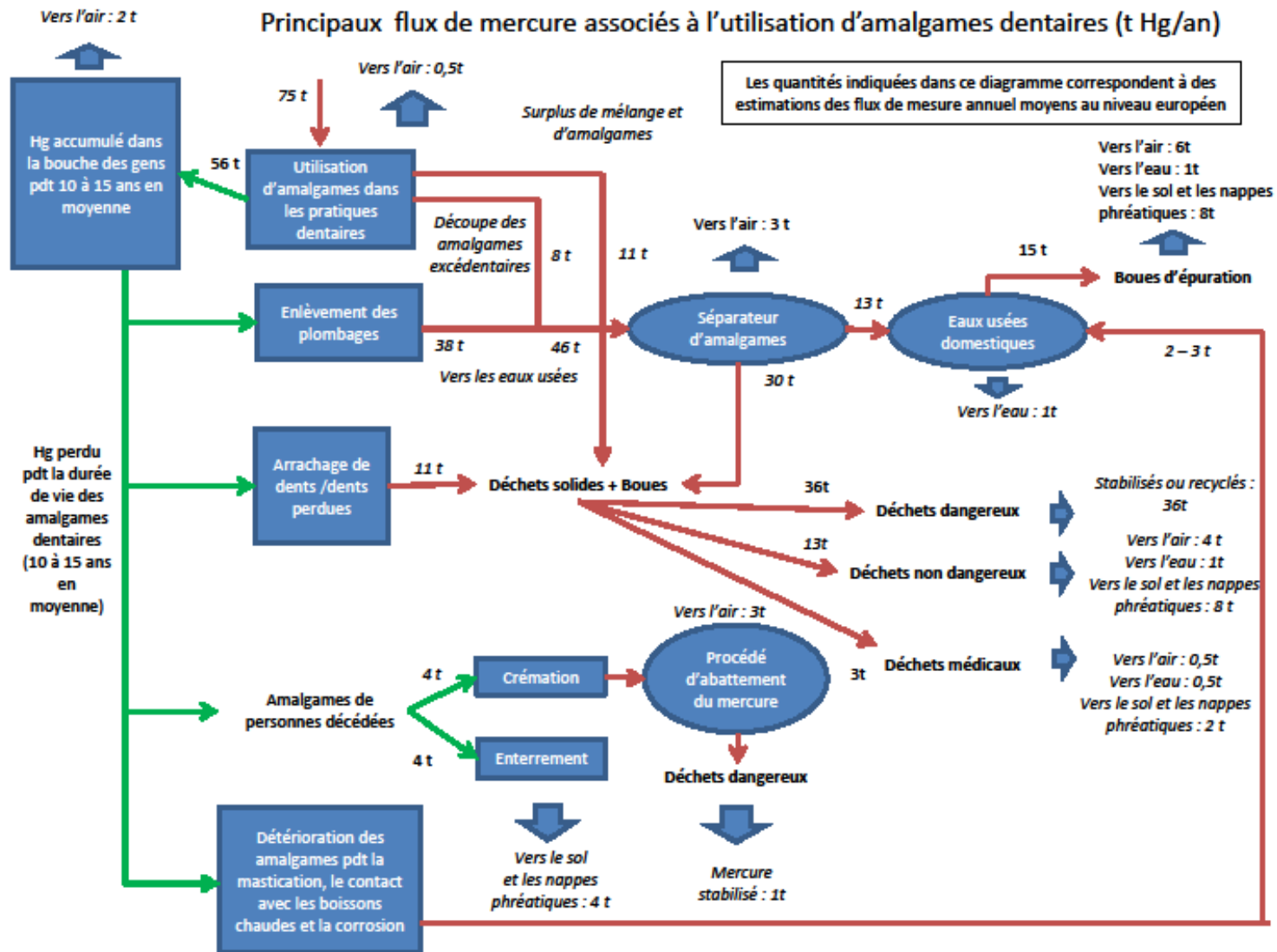


Figure 4 : Principaux flux de mercure associés à l'utilisation d'amalgames dentaires (t Hg/an) (European Commission, 2012)

2.4.3 Piles et accumulateurs

Le mercure est présent comme composé actif dans certains types de piles alcalines, les piles boutons à Oxyde de Mercure-Zinc (HgO-Zn). Il rentre également dans la composition des autres piles, en plus faible quantité (de l'ordre du ppm), en tant que simple additif, afin d'améliorer leurs propriétés. Seules les piles bouton ne contenant pas plus de 2% de mercure sont autorisées à être mise sur le marché depuis le décret du 12 mai 1999. Ces piles sont communément utilisées dans les montres, les appareils auditifs, les calculatrices et autres objets électroniques.

En Europe, en 2010, la quantité de piles bouton était estimée à environ 1.080 millions d'unités. Parmi celles-ci, environ 61% contiennent du mercure. La quantité de mercure contenue dans celle-ci est estimée entre 1.4 et 8.8 tonnes de mercure (European Commission, 2012).

Par ailleurs, on trouve dans la littérature les quantités de mercure suivantes pour les piles et les batteries (Madagascar, 2008) :

Type de piles consommées	Teneur en Hg en kg/ t.
Piles et batteries de piles électriques au bioxyde de manganèse	0.25 kg/t
Piles et batteries de piles électriques à l'oxyde de mercure	320 kg/t
Piles et batteries de piles électriques à l'oxyde d'argent	4 kg/t
Piles et batteries de piles électriques au lithium	5 kg/t
Piles et batteries de piles électriques à l'air-zinc	12 kg/t
Autres piles et batteries de piles électriques	0.25 kg/t

2.4.4 Fabrication d'appareils de mesure : thermomètres, baromètres, manomètres, tensiomètres...

Le mercure a en particulier été utilisé dans la fabrication de thermomètres médicaux. Ils contenaient en moyenne en France 0.1 ml, soit 2 g de mercure (Hg°) par unité (Madagascar, 2008 ; RECORD, 2002). Leur mise sur le marché est interdite par l'application de l'arrêté du 24/12/98. Néanmoins, il en existe un important stock en circulation. Avant 1998, on estime qu'il s'en cassait environ 5 millions par an, soit 10 tonnes de mercure par an (RECORD, 2002).

En 2008, la quantité de mercure contenue dans les thermomètres est considérée comme étant « négligeable », tendant vers 0.

Certains indicateurs de pression sanguine, manomètres industriels et météorologiques, et soupapes de pressions contiennent du mercure.

L'UNEP fixe l'objectif de réduire la production en appareils de mesure contenant du mercure d'au moins 70% d'ici 2017. (UNEP, 2013)

2.4.5 Sources de lumière

Le mercure est utilisé sur une variété de lampes, aussi bien dans les lampes à tubes fluorescents que dans les lampes fluorescentes compactes (CFLs). D'autres sources de lumières qui contiendraient du mercure sont les lampes spéciales pour photographes, lampes pour analyses chimiques (lampes spectrométriques pour absorption atomique),

lampes pour stérilisation ultraviolet, et les lampes de signalisation pour écrans plats d'ordinateurs et de téléviseurs (Madagascar, 2008).

En France, le Grenelle de l'environnement (GRENELLE, 2008) a établi une convention entre l'Etat, la Fédération des Entreprises du Commerce et de la Distribution (FCD), la fédération des magasins de Bricolage (FMB), RECYLUM, EDF, l'ADEME et les Enseignes de la distribution et du bricolage, afin de retirer progressivement les ampoules à incandescence, jugées fortement énergivores et à la durée de vie limitée. En remplacement, il est prévu de répandre l'utilisation de lampes fluo-compactes, dites « basse consommation ».

Les lampes fluo-compactes sont donc de plus en plus demandées dans la quête à l'énergie efficiente. En France, en 2010, il a été mis sur le marché 144 millions de lampes, réparties en (RECYLUM, 2010) :

- 83 millions de lampes fluo-compactes (contre 12 millions en 1998 (RECORD, 2002)),
- 45 millions de tubes fluorescents,
- 7.5 millions de lampes à LED,
- 8.5 millions d'autres lampes.

Les lampes fluorescentes sont composées de mercure en petite quantité (0.005% du poids de la lampe d'après RECYLUM, 2011), en mélange avec un gaz non toxique : l'argon. C'est le mercure qui procure à ces lampes une bonne efficacité énergétique.

D'après la directive européenne 2002/95/EC, sur la restriction des substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, les lampes contenant moins de 5 mg de mercure par ampoules sont autorisées.

En moyenne, les lampes à économies d'énergie contiennent entre 1 et 3.5 mg de Mercure par ampoule (OFSP, 2012).

Malgré les efforts continuels de l'industrie de réduire les quantités de mercure contenues dans chaque ampoule, et les techniques de recyclage en fin de vie de ces produits, la demande élevée d'ampoule de ce type va à l'encontre des actions mises en œuvre pour diminuer la quantité de mercure présente dans l'environnement (PNUE, 2013).

Selon le Syndicat de l'Eclairage, 180 millions d'ampoules à incandescence sont achetées par an. La durée de vie des lampes basse consommation étant supposée être 6 fois plus élevée que celle des lampes à incandescence, à termes 30 millions de LBC devraient donc être achetées.

2.4.6 Produits Phytosanitaires

Par le passé, les composés du mercure étaient employés dans les produits phytosanitaires. (OFSP, 2012). Les produits phytosanitaires désignent les préparations contenant une ou plusieurs substances actives, ayant pour action de :

- Protéger les végétaux ou produits végétaux contre tout organisme nuisible,
- Exercer une action sur les processus vitaux des végétaux,
- Assurer la conservation des végétaux,
- Détruire les végétaux ou parties de végétaux indésirables.

Leur utilisation est pratiquée pour la protection des cultures (grandes cultures, maraichage, pépinières,...) mais aussi dans l'entretien des espaces publics (Espaces verts, voiries, terrains de sports...).

En 1994, le marché français des produits phytosanitaires contenant du mercure a été estimé auprès des exploitants agricoles : entre 1 à 5 % des 7875 t de Produits Phytosanitaires Non Utilisés contenaient du mercure (CNAM, 2004).

2.4.7 Métallurgie du Zinc et du Plomb

Le Zinc et le Plomb sont obtenus à partir de la première fusion de la blende (sulfure de Zinc (ZnS)) et de la galène (minéral composé de sulfure de plomb (PbS)). Lors de ce grillage, le mercure, naturellement associé au Zinc et au Plomb sous forme d'amalgame, est évaporé en même temps que le dioxyde de soufre.

En France, la production de mercure total issu de la métallurgie du Zinc et du Plomb a été estimée en 1993 à 18t/an (RECORD, 2002 ; RECORD, 2008 ; INERIS, 2008).

Selon le CITEPA, cité par l'INERIS (INERIS, 2008), les émissions de mercure liées à la production de métaux non-ferreux en France sont nulles depuis 2003, suite à la fermeture du site de METALEUROPE à Noyelles-Godault.

2.5 Rejet et présence du mercure dans l'environnement

2.5.1 Sources anthropiques

Différents secteurs d'activités, étudiés dans le chapitre sur les utilisations du mercure, génèrent des déchets contenant du mercure, ainsi que des rejets de mercure dans l'air et dans les eaux qui sont limités par des dispositifs de traitement. Ces derniers dispositifs produisent eux-mêmes des résidus concentrés en mercure.

D'après la littérature, 80% des rejets se trouvent dans l'atmosphère, 15% s'accumulent dans les sols, et 5% se déposent à la surface de l'eau (RECORD, 2002).

Par ailleurs, il a été estimé par modélisation que 20% du mercure anthropogénique déposé en Europe est originaire d'un autre continent. Il s'agit donc bien d'un problème global à envisager au niveau mondial (INERIS, 2010).

L'Europe est responsable de 4.5% des émissions de mercure du monde en 2010 (PNUE, 2013).

2.5.2 Emissions dans le sol

Les résidus de mercure des mines et des processus industriels, comme des déchets, provoquent un large nombre de sites contaminés dans le monde entier.

La plupart des sites contaminés par le mercure sont concentrés en Amérique du nord, en Europe et en Asie.

Il est indispensable d'avoir un stockage sécurisé des déchets contenant du mercure.

L'union européenne a banni toutes les exportations de mercure en 2011. Sous la législation européenne, le mercure qui n'est plus utilisé dans l'industrie du chlor-alkali et celui qui est produit dans certaines autres opérations industrielles doit être mis dans des stockages sécurisés (PNUE, 2013).

Manager le surplus de mercure inclut des mesures de collecte, de stabilisation, et de sécurisation pour l'isoler de la biosphère. Stabiliser le mercure offre de nombreux bénéfices. En particulier la stabilisation du mercure le rend non toxique, et permet de le stocker en ISDND (US EPA, 2011).

2.5.3 Emissions dans l'eau

Les plus importants facteurs déterminant les rejets de mercure issus des eaux usées sont la quantité de mercure contenant des déchets qui sont évacués dans l'eau et la concentration de mercure dans ces déchets. La teneur en mercure dans les eaux usées provient généralement de deux sources :

- 1) Le mercure délibérément utilisé dans les produits et traitements (comme les amalgames dentaires, les déversements issus des thermomètres et autres appareils et les décharges industrielles) ;
- 2) le mercure atmosphérique capté par la précipitation qui va vers les systèmes des eaux usées (de sources anthropiques et naturelles).

Ainsi le traitement des eaux usées est une source intermédiaire de rejet où les facteurs de productions de mercure issus des contaminations originelles de mercure sont répartis sur des voies de sortie d'eau (avec de l'eau traitée), le sol (à travers l'utilisation des boues comme engrais) et l'air (à travers l'incinération des boues et l'utilisation des boues). (Madagascar, 2008).

2.5.4 Emissions atmosphériques

Le tableau ci-dessous présente la quantité de mercure émis dans l'atmosphère de manière anthropique, en France, d'après différentes sources :

Source CITEPA / format SECTEN - avril 2013						Secten_niv_1_ML-d/Hg.xls		
Mg = t	Transfor- mation énergie	Industrie manufac- turière	Rési- dentiel / tertiaire	Agricul- ture/syl- viculture	Transport routier	Autres transports (*)	TOTAL	Hors total (*)
1990	8,2	15,6	0,9	0,01	0	0,004	24,7	0,2
1995	7,2	12,4	0,7	0,01	0	0,004	20,4	0,2
2000	2,9	8,4	0,4	0,01	0	0,003	11,7	0,2
2001	2,5	7,3	0,4	0,01	0	0,003	10,2	0,2
2002	2,3	6,8	0,3	0,01	0	0,003	9,4	0,2
2003	2,1	4,5	0,2	0,00	0	0,003	6,8	0,2
2004	1,9	4,3	0,2	0,00	0	0,002	6,4	0,2
2005	2,2	4,0	0,2	0,00	0	0,001	6,4	0,2
2006	1,6	4,7	0,2	0,00	0	0,001	6,5	0,2
2007	1,0	3,5	0,3	0,00	0	0,001	4,8	0,2
2008	1,1	3,4	0,2	0,00	0	0,002	4,6	0,2
2009	1,0	3,1	0,2	0,00	0	0,001	4,2	0,2
2010	1,0	3,4	0,2	0,00	0	0,002	4,6	0,2
2011	1,1	3,4	0,2	0,00	0	0,002	4,7	0,2
2012 (e)	1,1	3,2	0,2	0,00	0	0,002	4,5	0,2

(*) Relativement aux périmètres de la CEE - NU / NEC - les émissions répertoriées hors total national sont les suivantes : les émissions maritimes internationales, les émissions de la phase croisière (≥ 1000 m) des trafics aériens domestique et international, ainsi que les émissions des sources biotiques de l'agriculture et des forêts et les émissions des sources non-anthropiques.

(e) estimation préliminaire

Tableau 5 : Evolution de la quantité de mercure émise en France par les activités humaines dans l'atmosphère (source : CITEPA)

Ces valeurs sont à mettre en parallèle avec la quantité de mercure émise dans l'atmosphère en Europe (186t/an) et dans le monde (1500 t/an) (SCF, 2008).

En France, en 2009, les émissions atmosphériques de mercure proviendraient de deux contributions majeures (LCSQA, 2010) :

- L'industrie manufacturière à 71.2%, avec :
 - o Le sous-secteur de la chimie (31.8% des émissions du secteur) dont celui de la production de chlore (19% des émissions du secteur),
 - o Le sous-secteur des minéraux non métalliques et matériaux de construction (23%) et en particulier les cimenteries (11.6%),
 - o Le sous-secteur du traitement des déchets (18.8% des émissions du secteur) en particulier les déchets industriels et les crématoriums.

- La transformation d'énergie (23.4%) avec :
 - o Près de 57% provenant de l'incinération des ordures ménagères avec récupération d'énergie.

Près de 14% du mercure émis dans l'atmosphère est lié à l'incinération des déchets non dangereux.

On observe une baisse importante de la quantité de mercure émise dans l'atmosphère en France, du fait de la mise en conformité des UIOM, l'interdiction d'emploi des thermomètres médicaux, l'optimisation du tri sélectif et enfin l'amélioration des procédés de la production de chlore.

On trouve également dans la littérature la répartition suivante en termes d'émetteurs de mercure (CITEPA, 2012) :

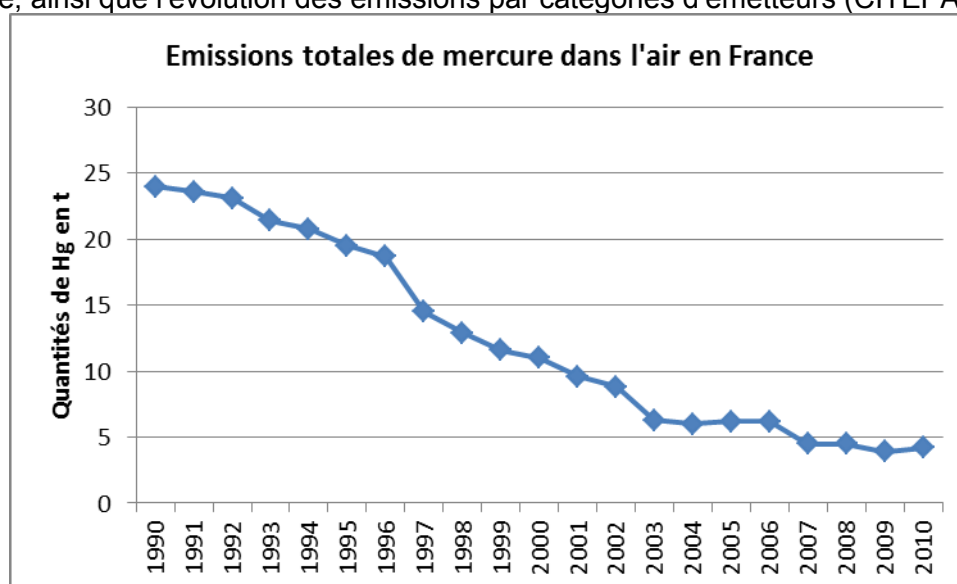
Rang	Catégories	Part des émissions	Qtés de mercure émises par an
1	Incinération des déchets	20.4%	0.9 t/an
2	Electricité publique et production de chaleur	20.3%	0.8 t/an
3	Industrie de la combustion - autres	15.4%	0.6 t/an
4	Industries chimiques - autres	11.6%	0.5 t/an
5	Production de métal	8.4%	0.3 t/an
6	Industries de la combustion – Fer et acier	7.8%	0.3 t/an

Par ailleurs, le CITEPA classe également les secteurs ayant le plus évolués en termes de diminution des émissions entre 1990 et 2010 (CITEPA, 2012) :

Rang	Catégories	Pourcentage de diminution des émissions entre 1990 et 2010
1	Electricité publique et production de chaleur (dont incinération)	27.2%
2	Industries de la combustion - métaux non ferreux	18.5%
3	Production de métal	15.4%
4	Industries de la combustion - Fer et acier	13.3%
5	Industrie de la combustion – industries chimiques	7.7%

Sur la période 1990-2011, les émissions de la France métropolitaine sont en baisse constante (-81%, soit -20 t). Cette baisse s'explique en grande partie par l'amélioration des performances de l'incinération des déchets ainsi qu'à l'interdiction de l'utilisation du mercure et l'amélioration des filières de tri.

Le graphique ci-dessous représente l'évolution des émissions totales de mercure dans l'air en France, ainsi que l'évolution des émissions par catégories d'émetteurs (CITEPA, 2012) :



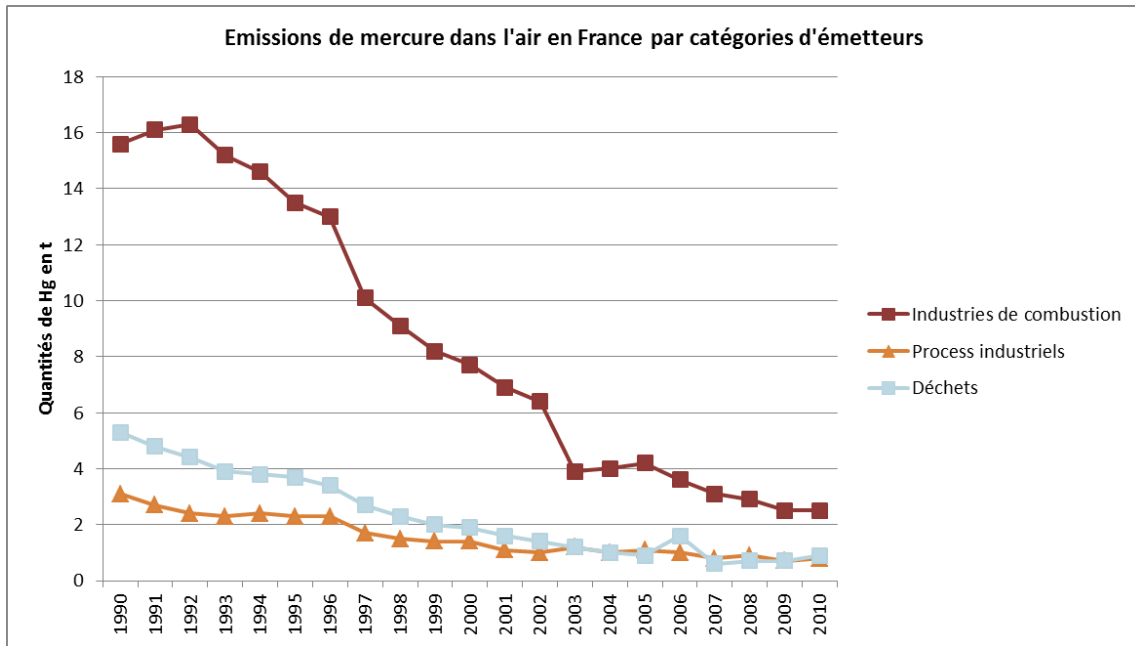


Figure 5 : Evolution des émissions atmosphériques de mercure en France (Source : CITEPA, 2012)

D'après le CITEPA, les émissions atmosphériques de mercure relatives aux déchets sont dues aux incinérateurs de tous types, qui sont responsables de l'émission de 0.9 tonnes de mercure sur l'année 2010. (CITEPA, 2012).

2.5.5 Evolution des émissions

L'étude RECORD 2002 fait état, dans un contexte Français et Européen, de la diminution des émissions du mercure, qui décroissent d'une manière importante au cours des dernières années, avec l'amélioration des performances de l'incinération des déchets, mais aussi sans doute des actions préventives en amont telles que la limitation ou l'interdiction d'emploi de ce métal dans les piles, les thermomètres médicaux, le tri sélectif, etc... (RECORD, 2002).

Au niveau mondial cependant, le PNUE a publié le 9 janvier 2013 les résultats d'une étude démontrant une augmentation des émissions de mercure dans les pays en développement. D'après le rapport, cette hausse proviendrait de l'utilisation de la substance toxique dans les activités d'orpaillage et dans la combustion du charbon dans la production d'électricité. Par ailleurs, les émissions du mercure liées à l'extraction minière artisanale auraient doublé depuis 2005. L'Asie serait le principal émetteur de ce métal toxique, avec près de 50% des rejets mondiaux (PNUE, 2013 ; SCF, 2008).

2.5.6 Emissions liées au traitement des déchets contenant du mercure

Une partie des déchets mercuriels est aujourd'hui recyclée par un procédé permettant de séparer le mercure qu'ils contiennent pour le réutiliser dans l'industrie.

Le procédé principalement utilisé par les sociétés de valorisation est la distillation sous vide, avec broyage préalable pour certains déchets (principalement les amalgames, piles, lampes et tubes). Ils sont ensuite placés dans des fours fonctionnant sous vide : une montée progressive en température va permettre d'évaporer le mercure, celui-ci étant récupéré sous forme liquide après condensation sous vide et décantation.

Les résidus de valorisation sont soit recyclés (métaux, verre....) soit stockés en décharge de classe 1, résidus minéraux contenant seulement une faible teneur en mercure

(Source et détails sur les procédés : Etude de comportement des déchets mercuriels en scénario de stockage de classe 1, RECORD, 2008).

En Europe, les activités utilisant le mercure sont largement alimentées par le recyclage du mercure usagé.

Pour ce qui est des émissions de mercure résiduel dues au traitement des déchets, on compte :

- Les émissions dans l'air par l'incinération et les crématoriums,
- Les émissions dans l'eau en cas de rejets liquides (tout type d'installations de traitement de déchets).

Les niveaux d'émission de mercure sont strictement contrôlés grâce à la fixation de Valeurs Limite d'Emission dans l'air et dans l'eau et à la surveillance des rejets.

Il est important que les déchets mercuriels soient traités dans des filières adaptées. Dans les déchets ménagers, l'étude Modecom fait ressortir que la part de mercure est plus importante dans les plastiques et les composites.

Le mercure dans les déchets et son devenir en incinération

Le tableau ci-dessous reprend les différents déchets mercuriels provenant de produits de consommation en fin de vie.

déchet	spéciation Hg	formule/ symbole	Etat	gisement potentiel de déchets (t)	quantité Hg (t)	modalité d'élimination	Evolution du gisement	
Déchets d'amalgames dentaires	mercure métallique et mercure amalgamé	Hg°	Solide	40	15 à 20 t/an (375 à 500 g/kg)	Distillation sous vide	→	faible diminution liée aux nouvelles technologies
Lampes à décharge et tubes fluorescents usagés	mercure métallique	Hg°	Liquide	14 000 t/an	0,5 t/an (35 mg/kg)	Distillation sous vide ; poudres résiduelles en stockage classe 1	↗	augmentation liée au développement de la technologie et à la politique européenne
Piles boutons usagées	oxyde de mercure	HgO	Solide	45 t/an	7 à 9 t/an (150 à 200 g/kg)	Distillation sous vide	↘	tend vers 0
Produits phytosanitaires non utilisés	silicate de méthoxy-éthylmercure, oxyde de mercure principalement	-	Solide	30 à 90	3 à 9 (100 g/kg)	incinération et stockage classe 1	↘	tend vers 0
Appareils de mesures usagés (tensiomètres, baromètres)	mercure métallique	Hg°	Liquide	négligeable	négligeable	Distillation sous vide	↘	tend vers 0
Thermomètres usagés	mercure métallique	Hg°	Liquide	négligeable	négligeable	Distillation sous vide	↘	tend vers 0
Déchets de laboratoires d'analyse	sulfate mercurique	HgSO ₄	Solide	négligeable	négligeable	Distillation sous vide	?	?
Charbons actifs soufrés issus du traitement des produits en fin de vie	sulfure mercurique	HgS	Solide	qq tonnes	qq kg	Distillation sous vide ou stockage classe 1	→ ou ↘	diminution globale du gisement des produits mercuriels ; mais traitement des terres

Figure 6 : Inventaire et évolution des déchets mercuriels provenant de produits de consommation en fin de vie (Record, 2008)

D'après la littérature, l'évolution de la quantité de mercure contenue dans les ordures ménagères est la suivante :

Année	Quantité de mercure contenue dans les OM	Source
1988	5 g Hg/ t d'OM	Rousseaux 1988
1993	3 g Hg/t d'OM	ADEME 1998
1999	1.2 à 1.7 g d'Hg/t d'OM	AGHTM 2000 p. 29
2007	0,1 à 7,8 g Hg/t sec d'OM	Ademe Modecom 2007

Figure 7 : Evolution de la quantité de mercure contenue dans les ordures ménagères (Source : CNAM, 2004)

La quantité de déchets de mercure produits en France est estimée quant à elle entre 68.5 et 81.5 t/an au vue des différentes données issues de la littérature. (CNAM, 2004 ; RECORD, 2008 ; RECYLUM, 2010).

L'étude MODECOM nous indique les teneurs moyennes en mercure pour les différentes catégories de déchets suivantes :

- Papier: 0,02 mg/kg sec
- Composites: 0,53 mg/kg sec
- Textiles sanitaires: 0,048 mg/kg sec
- Plastiques: **0,574 mg/kg sec**
- Combustibles NC: 0,009 mg/kg sec
- Métaux: 0,027 mg/kg sec
- Eléments fins <8mm: 0,039 mg/kg sec
- Autres catégories: n.d.

Nous pouvons par conséquent en déduire une forte teneur de mercure dans les plastiques.

2.5.6.1 Déchets issus du démantèlement des industries du chlore

Le démantèlement des installations industrielles de production du chlore est rendu obligatoire par la réglementation d'ici 2020.

Le rapport final 2006 de l'étude « Identification de gisement de déchets industriels non traités ou posant des problèmes de traitement » menée par ALCIMED pour l'ADEME, estime que le démantèlement d'un bâtiment produit en moyenne 40 000 tonnes de bétons et gravats.

Le gisement de gravats de démolition potentiellement pollués par le mercure peut être estimé à

- 240 000 tonnes (nombre de sites de production de chlore par électrolyse à cathode de mercure restant en activité)
- 400 000 tonnes (nombre de salles d'électrolyse à cathode de mercure restant en activité)

En Europe, les quantités de mercure stockées dans ces installations d'électrolyse sont en 2008 de 9600 t, réparties dans 43 unités qui devront être démantelées (SCF, 2008).

Un accord a été passé avec la société exploitant de la mine d'Almaden en Espagne, pour le recyclage de ce mercure, qui se substituera ainsi à l'extraction de mercure primaire.

2.5.6.2 Vers une meilleure gestion des déchets mercuriels d'amalgames dentaires

La quantité totale de déchets d'amalgames produits, par année, par la dentisterie en France a été estimée en 2008 à près de 40 t/an, ce qui représenterait entre 15 et 20 tonnes de mercure (RECORD, 2008). La France est ainsi le premier pays européen producteur de déchets d'amalgames dentaires au mercure, largement devant la Pologne, (10 t/an), et devant la Roumanie (5 t/an). Au niveau de l'Europe des 27, on compte au total (en 2010) 50 tonnes de déchets de mercure (European Commission, 2012).

La moitié de ces déchets de mercure reste potentiellement bioaccumulables, avec en particulier le risque de contaminer les poissons, et l'autre moitié est « séquestrée » à long terme, c'est-à-dire que les déchets sont entreposés dans des installations de stockage de déchets dangereux, ou recyclés pour de nouveaux usages. (European Commission, 2012)

Certaines des émissions de mercure résultant des amalgames dentaires, telles les émissions dues par les enterrements, les crémations ou résultant des détériorations des amalgames en bouche sont difficiles à comptabiliser à cause de leur nature diffuse.

Néanmoins, une part importante de ces émissions peut être minimisée grâce à une gestion à la source des déchets et des eaux usées issues des dentisteries appropriées, et l'utilisation de méthodes de récupération du mercure dans les fumées de crématorium.

La séparation à la source dépend toutefois de l'investissement des dentistes, qui doivent supporter le coût de l'installation et de la maintenance des techniques de séparation du mercure.

A terme, les rejets de mercure dus aux pratiques des dentistes peuvent décroître, grâce d'une part à la modernisation des cabinets dentaires, qui sont de plus en plus équipés de séparateurs de mercure, et d'autre part à l'utilisation dans certains pays d'amalgames dentaires alternatifs, dépourvus de mercure. Néanmoins, une baisse conséquente du rejet de mercure dans l'environnement ne pourra pas avoir lieu sans le renforcement des actions de la part des autorités publiques.

Suite au constat fait en 2002 de la difficulté pratique à tracer les déchets de mercure sortant des cabinets dentaires, l'ASTEE est saisi, et un groupe de travail est mis en place, avec des représentants des professions dentaires comme le CNSD et l'ONDE (ASTEE, 2005).

Les déchets mercuriels secs ou humides émanant des cabinets de dentiste étant des déchets toxiques, ceux-ci doivent être collectés séparément pour permettre un traitement approprié.

L'ASTEE liste trois grandes familles de déchets mercuriels :

- Les déchets secs : de 0.1 à 0.2 kg/an ;
- Les déchets humides de séparateurs : environ 1 kg/an de boues à 60% d'humidité, et dont la teneur en mercure sur les boues humides avoisine les 6%,
- Les emballages et les capsules de prédosés, pour la plupart vides : de 1 à 1.5 kg/unité/an.

Le groupement de travail note qu'en plus de ces trois types de déchets, il faut compter le contenu des préfiltres, situés à l'amont des séparateurs, souvent oubliés et évacués au réseau lors du nettoyage journalier.

Au niveau de la réglementation, l'arrêté du 30 mars 1998 oblige à séparer les déchets mercuriels d'amalgames des autres déchets, demande de recueillir les déchets mercuriels d'amalgames secs en emballages identifiés à usage unique, et de séparer à au moins 95% les déchets d'amalgames dans les liquides. Les déchets d'amalgames doivent ensuite être remis à un prestataire, avec lequel le praticien doit signer une convention. Chaque opération fait l'objet de la remise d'un bordereau. Le Conseil National de l'Ordre des chirurgiens-dentistes mène des actions de contrôle dans les cabinets en matière de dispositions relatives à l'élimination des déchets mercuriels.

L'ASTEE note qu'en 2002, environ 36 000 séparateurs étaient installés, soit sensiblement le nombre de fauteuils mis en œuvre en France, ce que confirme les autorités françaises dans leur note relative à l'étude préliminaire du cabinet Bio-Intelligence Service sur le mercure dans les amalgames dentaires et les piles, présentée le 26 mars 2012. Celles-ci affirment que « à l'heure actuelle, le pourcentage de cabinets dentaires équipés de séparateurs d'amalgames avoisine les 100%. La présence d'un séparateur d'amalgame fait partie des éléments contrôlés par les Conseils départementaux de l'Ordre des Chirurgiens-dentistes (Article R. 4127-269 du Code de la Santé Publique, 5ème alinéa.) » (Autorités Françaises, 2012).

Par contre, les dispositions relatives à la collecte et au traitement des déchets d'amalgames dentaires sont beaucoup plus ambiguës. En matière de traitement en particulier, la destination des déchets d'amalgames n'est pas portée à la connaissance des praticiens, les bordereaux remis n'identifiant que le destinataire final, et ne prenant pas en compte les étapes intermédiaires (ASTEE, 2005).

L'ASTEE indique qu'il existe aujourd'hui 1 unité de traitement/valorisation en France détenue par la société MBM (Rassemblement de MBM et Duclos environnement), et 4 dans les autres pays de la Communauté.

Ces déchets sont traités comme des déchets dangereux en accord avec la législation européenne.

Concernant le rejet de mercure lié à la production, à l'utilisation et à l'élimination des amalgames dentaires, il est donné les valeurs suivantes (Madagascar, 2008) :

	Air	Eau	Terre	Déchets	Traitement/Élimination
Phase de préparation d'obturation dentaire au niveau des cliniques dentaires	2%	14%	NC	12%	12%

Figure 8 : Facteurs préliminaires de distribution de mercure par défaut relatifs à l'utilisation et l'élimination des amalgames dentaires

L'étude de Madagascar donne pour les amalgames dentaires les quantités de mercure suivantes :

	Facteurs d'absorption : gramme de mercure consommé par habitant et par an
Mercure utilisé annuellement dans la confection d'amalgame dentaire	0.05 – 2 (g/an, valeur haute – valeur basse)

2.5.6.3 Piles et batteries

En France, le gisement potentiel de déchets de piles et de batteries était évalué à 45 t/an en 2008, soit une quantité de mercure de 7 à 9 t/an.

Bien que les piles et les batteries soient considérées comme des déchets dangereux, il n'est pas rare qu'elles échappent à la collecte sélective et se retrouvent dans les ordures ménagères résiduelles, pour être mises en ISDND ou envoyées à l'incinérateur. En 2009, on compte ainsi approximativement 88% des piles boutons qui échappent à la collecte sélective (European Commission, 2012).

Le traitement des piles boutons contenant du mercure en ISDND ou en incinérateur provoque le rejet de mercure dans l'air, l'eau ou le sol. Ce mercure devient ensuite bioaccumulable et facteur de risque pour la santé humaine.

Le problème pourrait être solutionné grâce à l'utilisation de piles boutons sans mercure. D'après l'étude menée par Bio Intelligence Service pour la commission européenne (European Commission, 2012), il existe pour chaque type de piles bouton un équivalent sans mercure, ayant les mêmes capacités que leurs équivalents avec mercure. Ces piles bouton alternatives sont pour le moment environ 10% plus chères que les autres, mais l'ouverture du marché à la concurrence devrait pouvoir contribuer à la diminution des prix.

Concernant le rejet de mercure lié à la production, à l'utilisation et à l'élimination des piles et batteries, il est donné les valeurs suivantes :

	Air	Eau	Terre	Déchets	Produits
Part d'absorption du mercure	13%	13%	26%	0.5%	47.5%

Figure 9 : Facteurs préliminaires de distribution de mercure par défaut relatifs à la production et l'élimination des piles et batteries (Madagascar, 2008)

2.5.6.4 Thermomètres

Concernant le rejet des déchets de mercure liés aux thermomètres, il est donné les valeurs suivantes (Madagascar, 2008) :

	Air	Eau	Terre	Déchets banals
Part d'absorption du mercure	20%	30%	20%	30%

Figure 10 : Facteurs préliminaires de distribution de mercure par défaut relatifs à l'utilisation et l'élimination des thermomètres

2.5.6.5 Collecte, recyclage et traitement des lampes à basse consommation

La présence de mercure dans les lampes basse consommation impose de nouvelles habitudes en matière de manipulation, de stockage et de recyclage des déchets. Ces lampes font partie des Déchets Ménagers Spéciaux (DMS) et font l'objet d'un traitement particulier.

Créé en mai 2005 et agréé par les pouvoirs publics, RECYLUM est l'éco-organisme chargé du financement et de l'organisation en France de la collecte et du recyclage des lampes usagées détenues par les particuliers et les professionnels.

La filière des lampes à basse consommation (LBC) repose sur le principe de l'apport volontaire des détenteurs et des utilisateurs de lampes (professionnels et particuliers) à un

point de collecte. Les lampes y sont alors valorisées, et le mercure en particulier est extrait et recyclé.

Si le taux de recyclage est de 30%, le mercure des LBC envoyé vers le circuit classique des déchets ménagers sera de 63 kg par an. (CNRS, 2010). Le mercure est neutralisé en centre de stockage des déchets ultimes de classe 1, ce qui empêche son rejet dans l'atmosphère ou dans les sous-sols (RECYLUM).

En 2005, en France, 47 millions de lampes fluorescentes ont été jetées (SCF, 2008) ce qui représente près de 0.140 t/an de déchets de mercure d'après la même source.

L'étude RECORD 2008 mentionne quant à elle un potentiel de déchets de lampes à décharge et de tubes fluorescents usagés s'élevant à 14 000 t/an, soit une quantité de 0.5 t/an de mercure pour des lampes contenant 35 mg de mercure par kg (RECORD, 2008)

Concernant le rejet des déchets de mercure liés aux sources de lumière, il est donné les valeurs suivantes (Madagascar, 2008) :

	Air	Eau	Terre	Déchets banals
Part d'absorption du mercure	30%	0%	30%	40%

Figure 11 : Facteurs préliminaires de distribution de mercure par défaut relatifs à la production, la consommation et l'élimination des sources de lumière.

2.5.6.6 Produits Phytosanitaires Non Utilisés (PPNU)

Les PPNU désignent l'ensemble des produits phytosanitaires qui ne sont plus utilisables par leur détenteur pour les raisons suivantes :

- altérations physico-chimiques due(s) à un entreposage trop long ou réalisé dans des conditions inappropriées (gel, humidité...),
- interdiction d'emploi suite à un changement de réglementation,
- changement d'itinéraire technique ou de programme culturel de l'entreprise.

Ceux-ci doivent alors être traités comme déchets dangereux.

Depuis 2003, la société ADIVALOR a pour mission d'organiser et de gérer de façon durable l'élimination des déchets phytosanitaires professionnels au niveau national, suite à la signature d'un accord-cadre conclu le 1er octobre 2003 avec le Ministère de l'Ecologie et du développement durable.

Après la collecte, les PPNU sont transportés vers des centres de traitement spécialisés dans l'élimination des déchets dangereux. Les produits sont alors triés et la plupart d'entre eux sont incinérés à plus de 1100°C. L'énergie issue de la combustion est utilisée pour générer de l'électricité. Les fumées issues de la combustion quant à elles sont traitées afin de limiter leur nocivité.

En 2008, le gisement potentiel de PPNU est évalué entre 3 et 9 t/an (RECORD, 2008).

2.5.7 Facteurs d'émission par type de traitement

Le tableau suivant nous donne les facteurs d'émission du mercure par type de méthode de traitement, ainsi que les compartiments de rejets du mercure :

	Quantité de mercure rejetée en grammes par tonnes de déchets	Compartiment de rejet du mercure
Déchets		
Incinération de déchets ménagers	1	Air
Incinération de déchets médicaux	8	Air
Incinération des déchets dangereux/industriels	8	Air
Enfouissement des déchets ménagers	1	Air, eau, sol
Enfouissement des déchets médicaux	8	Air, eau, sol
Enfouissement des déchets dangereux	8	Air, eau, sol
Eaux		
	Quantité de mercure rejetée en µg par litres d'eaux usées	
Système de traitement des eaux usées	0,5 - 10	Eau
Cadavres		
	Quantité de mercure rejetée en grammes par cadavres	
Crématorium et Cimetière	1 à 4	Air
Inhumation	1 à 4	Sol

Figure 12 : Les facteurs d'émission par type de traitement (Source : MADAGASCAR, 2008)

2.6 Emissions de mercure dues aux incinérateurs

D'après l'ADEME, la quasi-totalité du mercure contenu dans les déchets passe dans les fumées. Moins de 5% du mercure se retrouve dans les mâchefers. (ADEME, 2004)

On trouve la répartition du mercure suivante, après incinération des ordures ménagères (CNAM, 2004) :

Sous-produits	Répartition massique en %	Teneurs en mercure
Mâchefers	25	3 mg/kg
Cendres volantes	11	23.5 mg/kg
Gaz de combustion (avant traitement)	64	0.42 mg/Nm ³

La quantité de mercure rejetée dans l'atmosphère à partir de l'incinération des Ordures Ménagères a évolué de la manière suivante en 20 ans (CNAM, 2004 ; AMORCE, 2013) :

Année	1992	1996	2010
Quantité de mercure rejeté dans l'atmosphère à partir de l'incinération des Ordures Ménagères.	5.2-16 t	5-7 t/an	0.58 t

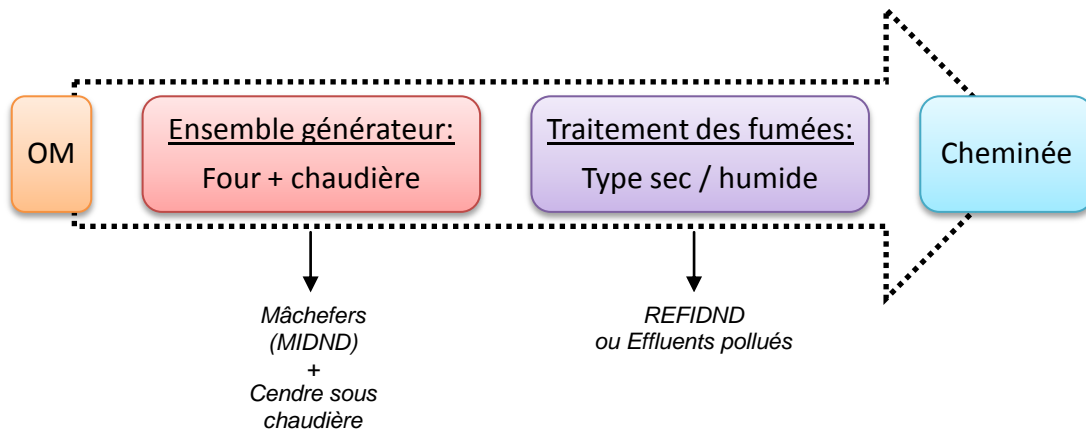
3 Réactions et spéciation du mercure au sein de l'incinérateur

3.1 Découpage d'un incinérateur en unités fonctionnelles

3.1.1 Composant d'un incinérateur

Il existe plusieurs types de CVE en fonction des procédés de traitements des fumées utilisés. Les traitements les plus utilisés en France, sont les procédés humide, sec et semi-sec. Il existe toutefois les procédés semi-humides et combinés.

Il est possible de diviser un incinérateur en plusieurs unités fonctionnelles décomposées de la manière suivante :



Le traitement des fumées d'incinération se divise en plusieurs grandes étapes :

- Refroidissement des fumées
- Traitement des poussières et particules
- Neutralisation des gaz acides
- Traitement du mercure
- Traitement des PCDD/F (dioxines et furanes)
- Traitement des NOx

3.1.2 Spécificités du procédé humide

Ce procédé est basé sur le principe de captation des polluants en favorisant un contact intime entre les gaz et une solution de lavage pulvérisée à l'intérieur de la tour de réaction. Le procédé humide comporte plusieurs modules représentés sur le schéma ci-dessous.

Pour traiter les polluants en phase particulaire et éviter l'encrassement du système de lavage, les gaz doivent être préalablement dépoussiérés par un électrofiltre complété éventuellement par un cyclone en amont. Les cyclones étant minoritaires sur les installations nous ne considérerons que les électrofiltres. Ensuite, les gaz sont saturés par pulvérisation d'eau en grande quantité, cette étape de saturation s'effectue dans un conduit « quench » (refroidisseur/saturateur).

(Source : Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usine d'Incinération des Ordures Ménagères, Cédric VERWILGHEN, 2006)

Les travaux menés pour cette thèse, financée par SOLVAY, ont pour objectif d'étudier l'influence de l'ajout de phosphate de calcium à des adsorbants conventionnels (chaux et bicarbonate de sodium), pour améliorer le piégeage des métaux lourds dans les fumées d'usines d'incinération d'ordures ménagères.)

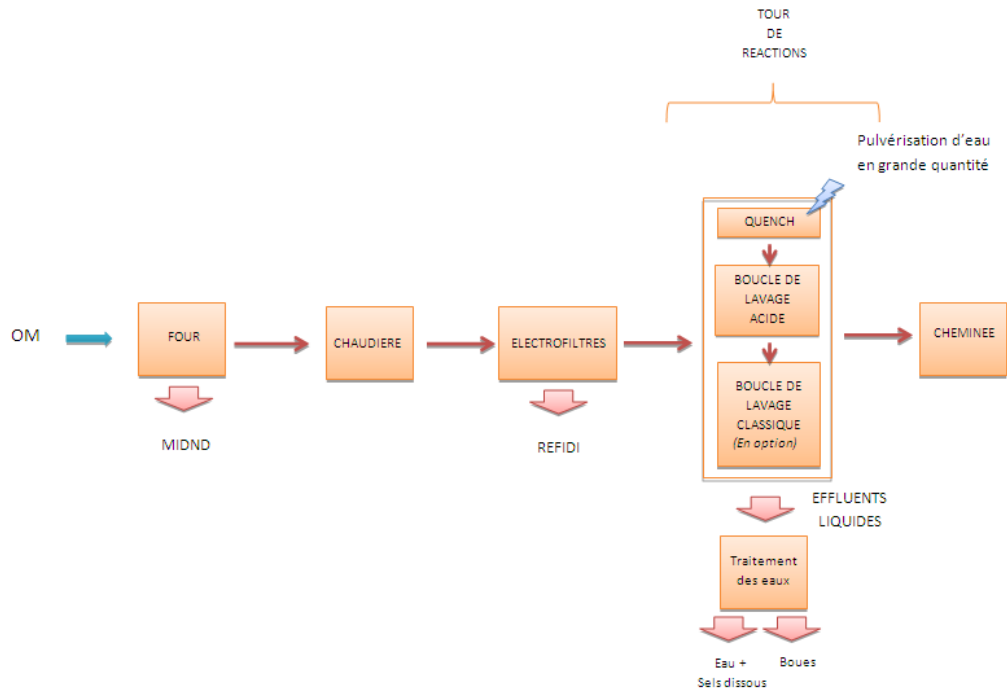


Schéma du procédé humide de traitement des fumées

(Source : Les polluants et les techniques d'épuration des fumées. Cas des unités de traitement et de valorisation des déchets. État de l'art (RECORD) 2° Éd., BIOCCHI S)

3.1.3 Spécificités des procédés sec et semi-sec

Le procédé sec refroidi (avec tour d'atomisation) ou sec classique consiste, éventuellement après un refroidissement des fumées à l'air, à injecter un réactif associé à de l'adsorbant carboné ou non (charbon actif, coke de lignite, argile, ...). Sous forme sèche et pulvérulente l'injection s'effectue dans une gaine ou un réacteur placée en amont d'un filtre à manches.

Dans ce procédé par voie sèche, deux types de réactifs peuvent être utilisés : la chaux ou le bicarbonate de sodium.

De plus en plus d'UVE utilisent le procédé sec d'épuration des fumées à cause de la directive européenne (2000/76) relative aux effluents liquide et parce que ce procédé est plus évolutif que les autres.

La valeur limite d'émission de mercure pour les rejets des eaux usées résultant de l'épuration des gaz de combustion est de 0.03 mg/l.

(Source : Journal officiel des communautés européennes, 2000)

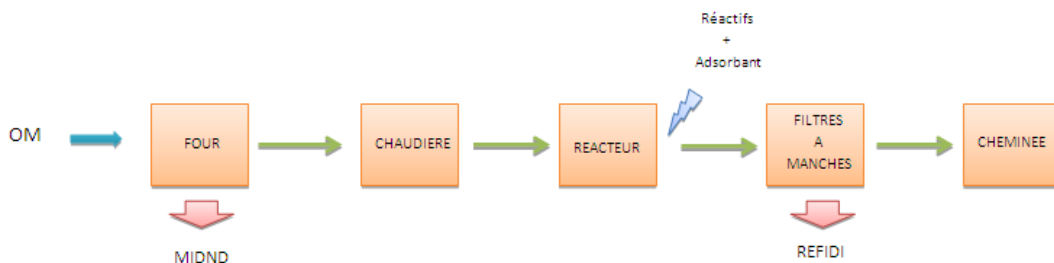


Schéma du procédé sec de traitement des fumées

Le procédé semi-sec consiste à refroidir les fumées par vaporisation d'eau. La neutralisation se fait par injection de chaux pulvérulente dans l'enceinte d'un réacteur.

(Source : Les polluants et les techniques d'épuration des fumées. Cas des unités de traitement et de valorisation des déchets. État de l'art (RECORD) 2° Éd., BIOCCHI S)

3.2 Réactions du mercure au sein de l'incinérateur.

3.2.1 Composition chimique des Ordures Ménagères

Selon la campagne de mesure MODECOM publiée en 2009, voici la composition des ordures ménagères, en mg/kg de matière sèche :

Ordures ménagères	Teneur moyenne (mg/kg MS)
Chlore	2 878
Fluor	100
Cuivre	56
Cadmium	1.3
Chrome	87
Nickel	20
Zinc	301
Mercure	0.1
Arsenic	2.5
Sélénium	0.22

D'après une étude réalisée sur l'UVE de Burnaby (Vancouver, Canada), et cité par Ménard (MENARD 2008), les flux de mercure en entrée d'incinérateur proviennent majoritairement des déchets organiques et des plastiques, faiblement concentrés en espèces métalliques mais présents en quantités importantes dans les Ordures Ménagères.

3.2.2 Composition chimique des éléments constitutifs de l'incinérateur

Le mercure parcourt l'ensemble des équipements de la ligne d'incinération. La majorité de ces équipements sont d'une structure de type acier ou dérivé. Les tableaux ci-dessous identifient la composition de ces différents matériaux afin d'en dégager de possibles réactions issues du contact avec le mercure.

Type de matériaux standards des équipements de la ligne d'incinération (Source : Setec)

Lieu	Matériaux classiquement utilisés
Alim four à grille	R-St 37-2
Chaudière	P 355 GH
	P 235 GH
	TP 316 L
Dénox Catalytique	DC 04
	S 235 JR
	INOX 316 L
Electrofiltres	S 235 JR
Réacteurs secs	S 235 JR
Casing FAM	S 235 JR
Evacuation des fumées - Enveloppe	Fe 360 B
Cheminée - Conduit intérieur	CORTEN

Plus spécifiquement, pour les procédés humides, des matériaux composites ou en matières plastiques peuvent être utilisés pour les laveurs, gaines, dévésiculeurs. Nous pouvons par exemple citer les matériaux suivants : SVR, Derakan, Polypropylène,...

Composition chimique des aciers présents - pourcentage en masse																		
	P 355 GH		P 235 GH		TP 316 L		S 235 JR		INOX 316 L		Fe 360 B		Cor-ten A		RSt 37-2		DC04	
	min.	max.	min.	max.			min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
Fe		96,358		97,18		61,145		97,758		66,09	100	98,168	98,73	96		98,34		99,46
C	0,1	0,22		0,16		0,035		0,2		0,03		0,23		0,12		0,17		0,08
Si		0,6		0,35		0,75				0,75			0,25	0,75				
Mn	1,1	1,7	0,6	1,2		2		1,4		2		1,5	0,2	0,5		1,4		0,4
P		0,025		0,025		0,04		0,04				0,045	0,07	0,15		0,045		0,03
S		0,015		0		0,03		0,04		0,03		0,045		0,03		0,045		0,03
N		0,012		0,015				0,012		0,1		0,012						
Al		0,02		0,02														
Cu		0,3		0,3				0,55					0,25	0,55				
Cr		0,3		0,3	16	18			16	18			0,5	1,25				
Ni		0,3		0,3	10	15				10				0,65				
Nb		0,02		0,02														
V		0,02		0,02														
Ti		0,03		0,03														
Mo		0,08		0,08	2	3			2	3								

Nous pouvons remarquer tout d'abord qu'aucun de ces matériaux ne contient du mercure.

Par ailleurs, le phénomène de création d'amalgame de mercure ne semble pas réalisable dans le circuit parcouru par les fumées. En effet, il ne peut pas y avoir de solubilité du mercure au niveau des matériaux. Par contre, le mercure sous forme ionique Hg^{2+} dispose de cette capacité à réagir par oxydation avec beaucoup de métaux et donc redevenir sous forme réduite élémentaire (Hg^0).

3.2.3 Réactions au sein de l'incinérateur

3.2.3.1 Généralités sur les mécanismes de réactions des métaux lourds :

Une espèce métallique est susceptible de subir différentes transformations au cours de sa progression dans un incinérateur. En fonction de sa forme chimique, elle peut :

- Ne pas subir de transformation,
- Se vaporiser,
- Réagir avec d'autres espèces pour former un nouveau composé.

Dans le cas où l'espèce métallique ne subit pas de transformation physico-chimique, elle se retrouve majoritairement dans les mâchefers, mais une fraction des fines particules peut être entraînée dans l'écoulement gazeux.

Lors du refroidissement des fumées d'incinération, les vapeurs métalliques sont amenées à se condenser pour former un aérosol (taille de l'ordre de 0.01 à 0.02 ppm), et ceci lorsque la pression partielle de l'espèce métallique considérée devient supérieure à sa pression de vapeur saturante. On assiste alors à deux mécanismes simultanés :

- Une condensation homogène qui conduit à la formation de nouvelles particules par germination,
- Une condensation hétérogène

Le deuxième mode est favorisé, car un grand nombre de particules de petites tailles sont présentes, ce qui offre une surface d'adsorption très importante. Ces particules peuvent se

déposer sur les parois de la chaudière ou être captées par les différents systèmes d'épuration des gaz. La majeure partie des particules, cependant, est de taille submicronique ($<1\mu\text{m}$) et les dispositifs de capture n'étant pas assez efficaces pour piéger les fines particules, celles-ci sont émises dans l'atmosphère. Dans l'air ambiant, le seul paramètre réglementé à ce jour est la concentration en masse : PM10, et depuis 2008, PM2,5. Il est important de noter que la méthode de mesure de mercure lors des contrôles (cf. NF EN 13211) met en évidence que la phase « gazeuse » est largement majoritaire. La phase particulaire est la fraction arrêtée par le filtre qui a une efficacité de 99,5% à $0,3\mu\text{m}$ (cf. NF 13284-1).

Pour empêcher la formation d'aérosols métalliques de taille submicronique, et pour favoriser la formation de grosses particules chargées en métaux lourds, plus facilement piégeables par les systèmes d'épuration des fumées, des recherches sont actuellement menées pour développer des adsorbants, tels que la chaux, l'alumine ou les aluminosilicates (kaolinite, bauxite), pouvant être injectés dans les fumées.

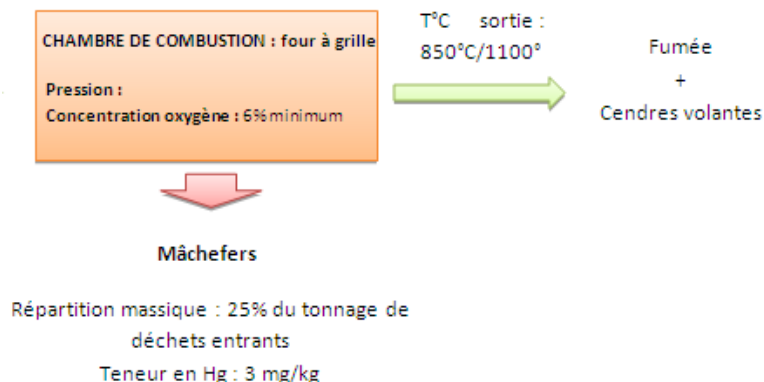
Le mercure dispose de propriétés physico-chimiques particulières, qui ne permettent pas d'évaluer son comportement par similitude aux autres métaux lourds.

Nous allons présenter dans les parties suivantes les réactions du mercure au niveau des différentes unités fonctionnelles d'une ligne d'incinération. Ces éléments sont présents de manière approfondie avec les références bibliographiques correspondantes en annexe de ce rapport.

3.2.3.2 Unité fonctionnelle n°1 : Ensemble générateur

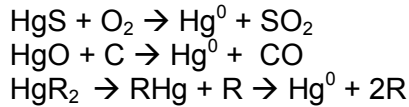
3.2.3.2.1 Chambre de combustion : Four à grille

La température est comprise entre 850°C et 1000°C . Si les OM renferment plus de 1% de composés organiques halogénés, exprimé en chlore, la température de post-combustion peut être supérieure à 1100°C .



*Caractéristiques des flux en chambre de combustion
(Source : setec)*

Parmi les métaux lourds en présence dans un incinérateur, le mercure est le plus volatil. Porté à plus de 850°C , une partie mercure contenue dans les déchets sous forme oxydée est réduite et le mercure organique subit une décomposition thermique. Le mercure gazeux ainsi produit s'échappe sous forme de gaz métallique Hg^0 (g) (mercure élémentaire).



Seul 3% du mercure total reste piégé dans les mâchefers.

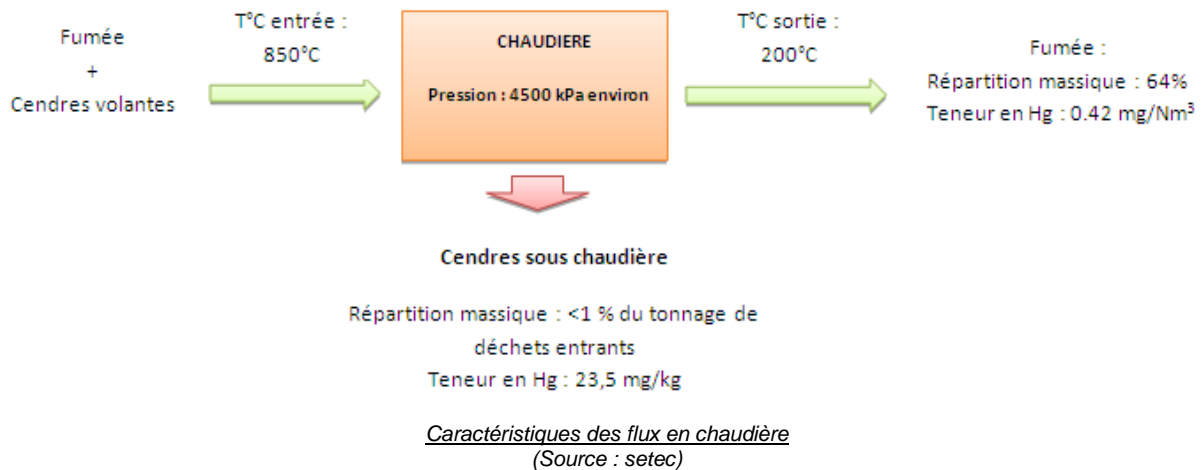
3.2.3.2.2 Chaudière

En entrée de chaudière, la température est de l'ordre de 850°C. En sortie, elle est comprise entre 180°C et 220°C.

Ces températures sont approximatives car elles varient selon la ligne d'incinération en présence.

Selon l'incinérateur et le dimensionnement de la chaudière, les températures d'entrée et de sortie sont très variables d'une UVE à l'autre.

La concentration en oxygène est en général de 6% minimum et homogène après la dernière injection d'air de combustion.

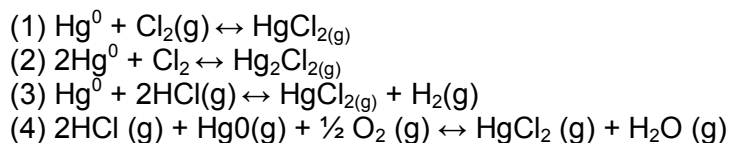


En passant dans la chaudière, la température des gaz chute. La spéciation du mercure gazeux est alors modifiée, par l'intermédiaire de plusieurs réactions oxydo-réductions..

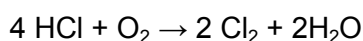
Réactions d'oxydation du Hg⁰ au sein de la chaudière

Formation de HgCl₂ :

En refroidissant le gaz au niveau d'un domaine de température inférieure à 530°C, le mercure élémentaire est oxydé. En majorité, du chlorure de mercure (HgCl₂) se forme, par la réaction avec du chlore.

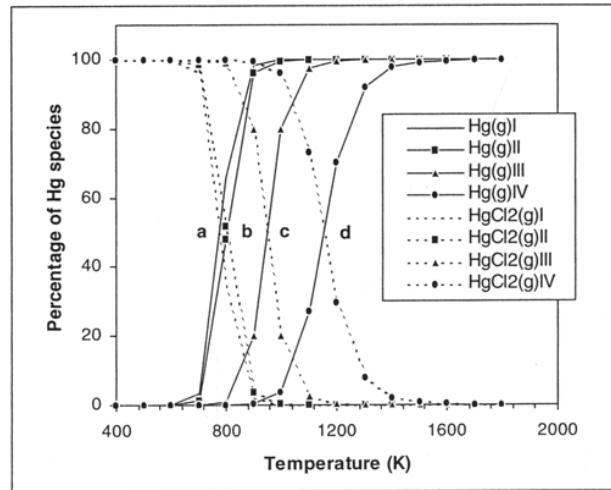


La proportion entre le mercure élémentaire et le HgCl₂ dépend fortement de la présence de Cl₂ dans les fumées. Le Cl₂ se produit avec l'oxydation d'HCl en présence d'O₂ par la réaction de Deacon ci-après :



La réaction d'oxydation du mercure prépondérante est la réaction (1), conduisant à la formation de $\text{HgCl}_{2(g)}$.

La concentration de chlore dans les gaz de combustions ainsi que la température déterminent l'équilibre de la réaction :



Equilibrium concentration of mercury species: 4 initial chlorine contents in coal: 0,0792 $\mu\text{g/g}$ (I), 0,1585 $\mu\text{g/g}$ (II), 15,85 $\mu\text{g/g}$ (III), 585 $\mu\text{g/g}$ (IV), and mercury 0,1 $\mu\text{g/g}$.

D'autres produits d'oxydation du mercure (HgO , Hg_2Cl_2) sont obtenus mais en quantités beaucoup moins importantes.

En effet, de manière générale, la cinétique chimique indique que le taux de réaction de $\text{Hg}^0(\text{g})$ avec $\text{Cl}_2(\text{g})$ et $\text{HCl}(\text{g})$ est beaucoup plus élevé que celui de $\text{Hg}^0(\text{g})$ avec O_2 . Par conséquent, l'oxydation du Hg forme en majeure partie du $\text{HgCl}_2(\text{g})$.

Influence des cendres volantes : (Impact of fly ash composition on mercury speciation in simulated flue gas, Ravi Bhardwaj, 2009)

Une partie de mercure élémentaire Hg^0 et du mercure oxydé HgCl_2 est adsorbée par les cendres volantes.

De plus, les cendres volantes jouent une fonction catalytique sur l'oxydation du mercure élémentaire.

La capacité d'adsorption du mercure par les cendres volantes dépend des propriétés physiques, telles que la porosité ou la surface spécifique d'adsorption, ainsi que des propriétés chimiques des cendres, telles que leur teneur en oxyde métallique ou en carbone imbrulé.

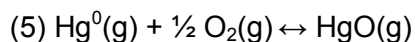
HgCl_2 est davantage adsorbé que Hg^0 .

L'adsorption du mercure par les cendres volantes fait diminuer la concentration en mercure dans les gaz en sortie de chaudière.

La concentration en mercure dans les gaz en sortie chaudière dépend donc non seulement de la quantité de mercure incinéré mais aussi des cendres volantes, c'est-à-dire du type d'ordure ménagère incinéré au même moment.

Formation de HgO (faible quantité)

Lorsque que les fumées sont refroidies au sein de la chaudière et atteignent des températures comprises entre 300 et 500°C, une oxydation du mercure élémentaire restant peut avoir lieu. Ce type d'oxydation conduit à la formation de $\text{HgO}(\text{g})$, issue de la réaction ci-dessous :



En dessous de 300°C, cette réaction est trop lente.

Paramètres d'influence :

La vitesse de refroidissement joue aussi son rôle dans l'oxydation du mercure. La transformation du mercure est plus grande pour de faibles vitesses de refroidissement et donc lors un temps de séjour plus long.

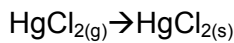
L'effet du SO₂ sur la spéciation du mercure dépend de la concentration en HCl dans les fumées. En présence de SO₂, il y a plus de HgCl₂ que dans les fumées sans SO₂.

Bien que la présence de soufre favorise positivement l'oxydation du mercure élémentaire, il a également été montré que le soufre inhibe l'adsorption du mercure sur les cendres volantes.

(Source: Factors Affecting Mercury Speciation in a 100-MW Coal-Fired Boiler with Low-NO_x Burners, Shawn Kellie, Yan Cao, Yufeng Duan)

Mercure particulaire et solide

Lors du passage des gaz et des cendres volantes dans la chaudière, la température chute et une partie du HgCl₂ se solidifie en dessous de 277°C. Il est alors à l'état particulaire comme les cendres volantes de carbone imbrulé et autres résidus :



On peut supposer qu'il s'agit d'une condensation (gaz → solide) car les températures d'ébullition et de fusion sont très proches (277°C et 302°C).

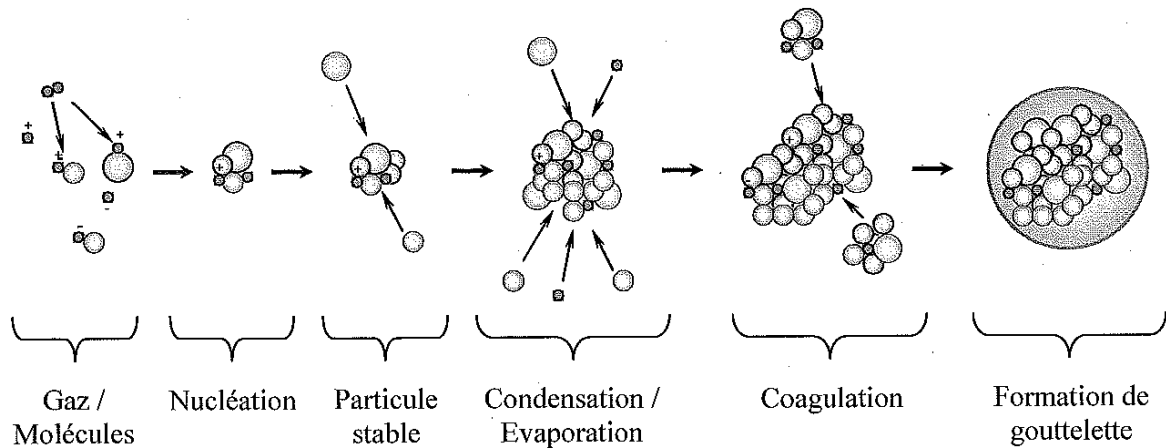
Dans le cas du mercure, la condensation homogène serait relativement limitée. Il s'agirait plus d'une condensation hétérogène, se traduisant par l'adsorption sur les particules déjà formées ou les cendres volantes.

Sous l'influence de l'abaissement de la température il se produit un processus de condensation des vapeurs de mercure qui forment un noyau primaire, qui croît et forme des nanoparticules. Celles-ci favorisent la fixation d'oxygène (HgO) ou de chlore (HgCl₂) avec lesquels vont se condenser d'autres polluants organiques multiples, constituant ainsi, une surface hautement réactive sur le plan chimique *(Source : L'incinération en question : les particules fines et ultrafines et leurs impacts sur la santé, Marseille, 2007)*.

Ainsi, lors du refroidissement des fumées d'incinération (chaudière puis système d'épuration des gaz), la condensation des vapeurs de mercure entraîne la formation d'un aérosol. Deux mécanismes simultanés peuvent se produire. Il peut y avoir condensation homogène ou condensation hétérogène de la vapeur *(Source : Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds, Yannick MERNARD, 2003)*.

La condensation homogène est un phénomène physico-chimique qui entraîne la formation de nouvelles particules par germination dans un milieu homogène. C'est-à-dire par coalescence des particules gazeuses sur elles-mêmes *(Etudes des processus de nucléation dans l'atmosphère, Hervé VENZAC)*.

La condensation hétérogène a lieu à la surface des particules présentes dans le milieu (poussières des gaz), servant ainsi de noyaux de condensation. Ces particules peuvent se déposer sur les parois de la chaudière et circuler dans les systèmes de traitement. La majeure partie des particules est de taille submicronique (< 2 µm). Les dispositifs de capture n'étant pas assez efficace pour piéger les très fines particules, celles-ci sont émises dans l'atmosphère *(Source : Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds, Yannick MENARD, 2003)*.



Schématisme de la formation de monoparticules par nucléation homogène, puis de leur croissance par nucléation hétérogène

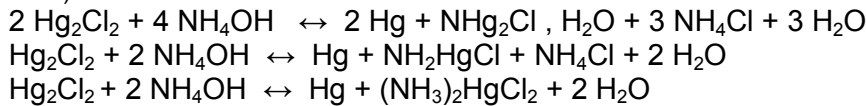
(Etudes des processus de nucléation dans l'atmosphère, Hervé VENZAC).

Synthèse

Au final, en sortie de chaudière, le composé $HgCl_2(g)$ est majoritaire (80%) et semble stable. La proportion de mercure restante est constituée principalement de $Hg^0(g)$ et dans une moindre mesure de $HgO(g)$.

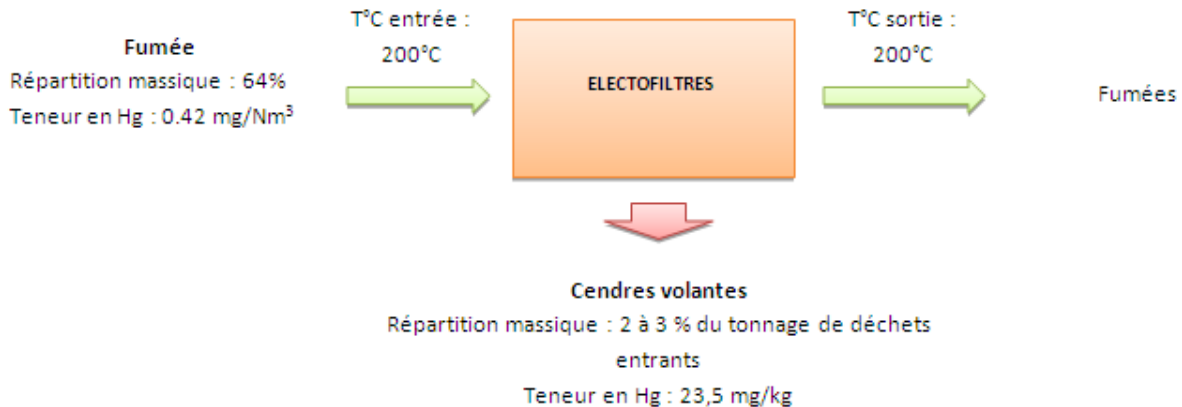
3.2.3.2.3 La SNCR : injection d'ammoniaque

L'ammoniaque en solution va réagir prioritairement avec le chlorure mercureux. Nous pouvons identifier 3 réactions possibles : (Source : Nouveau traité de chimie minérale, Paul PASCAL, 1956)



Nous pouvons observer au niveau de ces réactions, une possibilité de relarguer du mercure sous forme Hg^0 .

3.2.3.3 Unité fonctionnelle n°2 : Elimination particulaire (Electrofiltre sec)



Caractéristiques des flux au niveau de l'électrofiltre (Source : setec)

Les cendres volantes ont une capacité d'adsorption de $\text{HgCl}_{2(g)}$. L'adsorption a lieu lors du transit entre la chaudière et l'électrofiltre. Environ 11% de la totalité du mercure qui transite de la chaudière à l'électrofiltre est contenu dans les cendres volantes sous la forme $\text{HgCl}_{2(s)}$, $\text{HgO}_{(s)}$ et $\text{HgCl}_{2(ad)}$. (Source : Le mercure en France au XXe siècle: usages et devenir, Laurence Lestel.)

Les particules sont piégées dans l'électrofiltre. Ce qui élimine 10% du mercure initial. Les particules les plus fines traversent.

Influence des cendres volantes :

Cette valeur, donnée ici à titre indicatif, est largement susceptible d'évoluer selon le type de cendres volantes :

- La qualité d'adsorption des cendres volantes augmente la teneur en mercure des cendres et donc le taux d'abattement du mercure par l'électrofiltre.
- Le caractère catalytique des cendres volantes dans la réaction d'oxydation du mercure impacte la spéciation du mercure. Par voie de conséquence, l'adsorption du mercure par les cendres volantes est accrue puisque le mercure oxydé HgCl_2 est plus adsorbable.

Limite d'efficacité de l'électrofiltre :

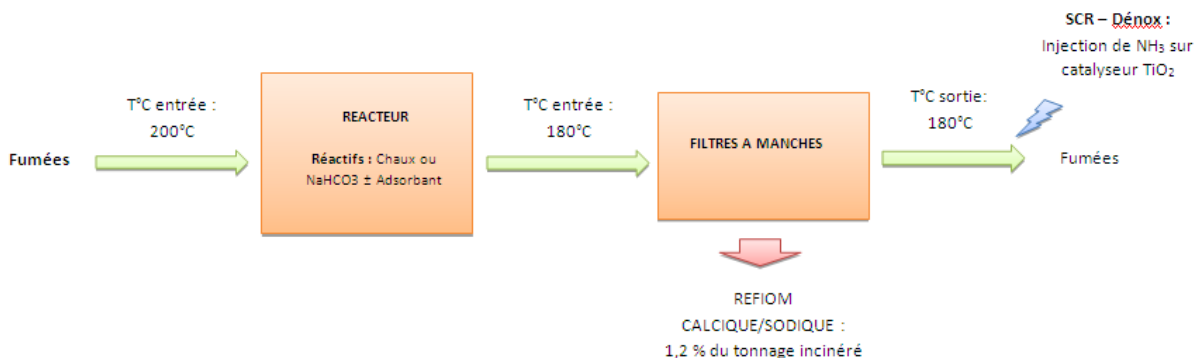
L'efficacité des électrofiltres est très sensible aux conditions d'utilisation et notamment à la température. Les températures d'ébullition et de fusion de HgCl_2 sont d'environ 300°C (Source : LERM). Par conséquent, une faible variation de température peut induire une variation importante de $\text{HgCl}_{2(s)}$ et faire chuter l'efficacité d'élimination du mercure de l'électrofiltre. Cela peut en partie expliquer les phénomènes de pic d'émission.

Pour maximiser la quantité de $\text{HgCl}_{2(s)}$, il est donc préférable d'avoir une température en dessous de 270°C .

Synthèse : L'électrofiltre ne permet qu'une élimination du mercure déposé sur les cendres volantes de forte granulométrie et du mercure aggloméré. La majorité du mercure (~80%) se trouve, à ce niveau de température, sous sa phase gazeuse et n'est pas capté.

3.2.3.4 Unité fonctionnelle n°3 : Traitement des fumées

3.2.3.4.1 Traitement sec et semi-sec



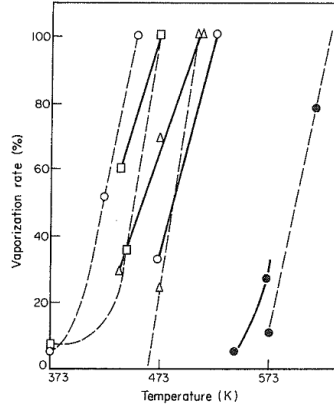
Caractéristiques des flux au niveau de du réacteur et du filtre à manches
(Source : setec)

Influence de la température

Condensation du mercure gazeux

Taux de vaporisation des composés mercureux en fonction de la température

(Source: Control of mercury vapor emissions from combustion flue gas, Rong Yan, David Tee Liang and Joo Hwa Tay.)



Vaporization rate ($\Delta\text{Hg}/t$, where time, t , is measured in hours) of mercury and its compounds.
 ○, HgCl_2 ; □, Hg^0 ; △, Hg_2Cl_2 ; ●, HgS ; ---, pure substance; —, substance in fly ash.

Equilibrium concentration of mercury species: 4 initial chlorine contents in coal: 0,0792 $\mu\text{g/g}$ (I), 0,1585 $\mu\text{g/g}$ (II), 15,85 $\mu\text{g/g}$ (III), 585 $\mu\text{g/g}$ (IV), and mercury 0,1 $\mu\text{g/g}$

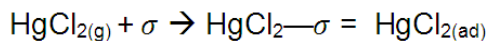
Les composés mercureux sont facilement condensables à des températures inférieures à 230°C. Les faibles variations de température au sein du traitement des fumées peuvent avoir une influence importante sur l'état du mercure.

Adsorption du $\text{HgCl}_{2(g)}$ par charbon actif

On procède à une injection en veine gazeuse ou dans un réacteur d'un adsorbant sec utile à l'adsorption du mercure type charbon actif, coke de lignite, argile.

Spécificité du charbon actif

Le charbon actif possède de grandes propriétés d'adsorption de $\text{HgCl}_{2(g)}$. L'adsorption a lieu dans la tour de réaction. L'efficacité de l'adsorption dépend de la température, de la composition du flux de gaz et des formes sous lesquelles se trouve le mercure. La spéciation de Hg est fondamentale : plus Hg est sous la forme HgCl_2 plus l'adsorption de mercure sera efficace.



Avec σ un site actif à la surface du charbon actif.

Par l'emploi de charbon actif imprégné de sulfure, le degré de séparation du mercure total peut atteindre un résultat supérieur à 98%.

Lors du passage dans le filtre à manche fin et efficace, les particules de charbon sur lesquelles s'est fixé le mercure sont piégées ainsi que le $\text{HgCl}_{2(s)}$ qui était passé au travers l'électrofiltre.

Synthèse :

Les charbons actifs sont plus efficaces pour l'adsorption du HgCl_2 que pour le mercure élémentaire Hg^0 . Idéalement, seuls les gaz ainsi que les particules de taille inférieure à 1 μm parviennent à traverser le filtre. Les rejets de mercure par la cheminée sont en grande majorité (environ 90%) constitués de $\text{Hg}^0_{(g)}$, le reste étant de $\text{HgCl}_{2(g)}$. (Source : Control of mercury vapor emissions from combustion flue gas, Rong Yan, David Tee Liang and Joo Hwa Tay.)

3.2.3.4.2 Système de DéNO_x SCR

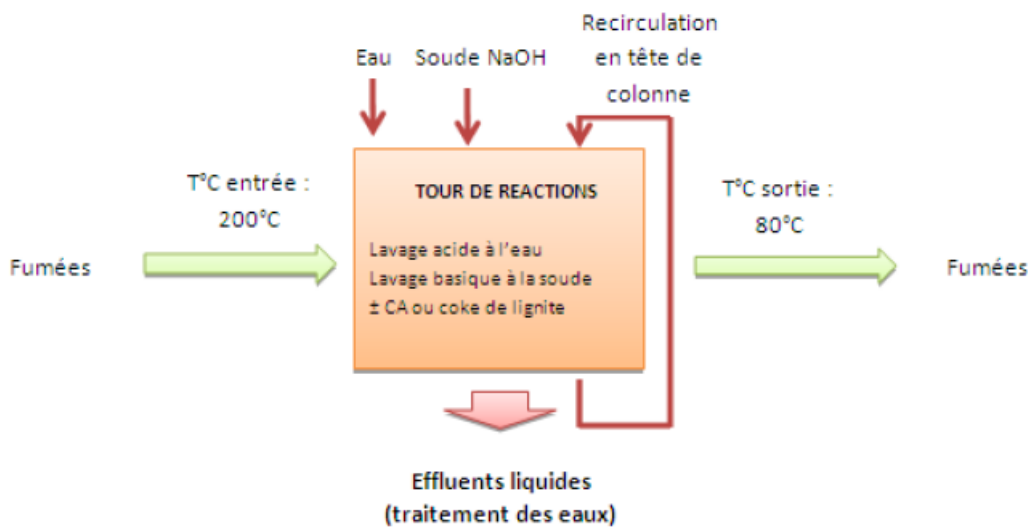
L'utilisation d'un procédé catalytique SCR engendre une augmentation de l'oxydation du Hg⁰. En effet, au niveau de la surface du SCR, il a été observé une importante oxydation du Hg⁰ en HgCl₂ en présence de HCl.

A ce titre, il a été démontré que plus la présence de chlorure (Cl⁻ ou HCl) est forte plus l'oxydation à travers le système SCR augmente.

Par ailleurs, dans le cas d'un fort taux de chlorure, la présence de cendres volantes dotées d'une forte teneur en CaO et MgO a pour effet d'inhiber l'oxydation du mercure.

(Source : Transformation of mercury speciation through the SCR system in power plants, YANG Hong-min 1,2, PAN Wei-ping)

3.2.3.4.3 Traitement humide



*Caractéristiques des flux au niveau de la tour de réaction d'une ligne de traitement humide
(Source : setec)*

Les dispositifs de traitement humides des fumées sont utilisés pour réduire l'émission de HCl, SO₂ et de Hg dans l'atmosphère. Ils s'utilisent en dernier dans les systèmes de traitement des fumées, juste avant le rejet par la cheminée. Ils sont précédés par des filtres éliminant les particules solides.

Ils ont un très bon rendement d'élimination du mercure oxydé HgCl_{2(g)}. Ils éliminent aussi les particules de petite taille (<1µm) qui ont traversées les filtres.

Le très bon rendement d'élimination du mercure oxydé HgCl_{2(g)} s'explique par la grande solubilité de HgCl₂ dans l'eau. Hg quant à lui n'est pas ou très peu soluble dans l'eau.

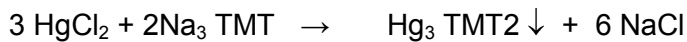
L'inconvénient est que le HgCl₂ est partiellement réduit en Hg⁰ par contact avec le SO₃²⁻ ou le HSO₃⁻ issue de la dissolution dans l'eau du SO_{2(g)} contenu dans les gaz arrivant dans le laveur.

HCl est physiquement absorbé par le liquide du laveur. Par ailleurs, le peroxyde d'hydrogène, communément appelé eau oxygénée H₂O₂, utilisé comme solution de lavage des fumées, joue la fonction d'agent oxydant puissant pour le SO₂ et le Hg. Un agent complexant (tel que l'organosulfide TMT 15) peut aussi être ajouté pour piéger le mercure oxydé en solution.

Dans un procédé humide, le laveur acide peut capter le mercure gazeux sous forme ionique. Le mercure métallique Hg^0 n'est pas capté et passe au travers du traitement des fumées. Le mercure ionique résiduel passe dans le laveur basique. Dans ce laveur, il y a beaucoup de SO_2 qui s'oxyde pour former du H_2SO_4 . Or, en présence de SO_2 , le mercure ionique se transforme en mercure métallique qui se dégage et se retrouve dans les fumées à l'émission suivant la réaction ci-après:



L'injection du TMT 15 dans le laveur basique permet de précipiter le mercure ionique dans le laveur, afin qu'il puisse être éliminé dans le traitement d'eau, tout en prévenant la formation de mercure métallique.



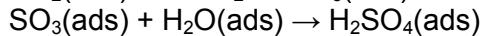
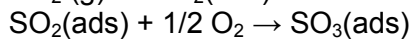
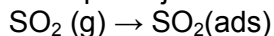
Il existe d'autres modes de traitement du mercure en voie humide: injection d'adsorbant, injection d'agent oxydant.

(Source : ASME. Mercury Emissions From German Fluidized Bed Sludge Incinerators - A Status Report - Proceedings of the 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Paper No. FBC99-0042, May 16 - 19, 1999)

Exemple: injection de chlorite de sodium



Exemple: injection de charbon actif



Par conséquent, l'élimination de $HgCl_{2(g)}$ est notamment influencée par les deux paramètres suivants :

- La température : Une température faible améliore le rendement.
- Le pH.

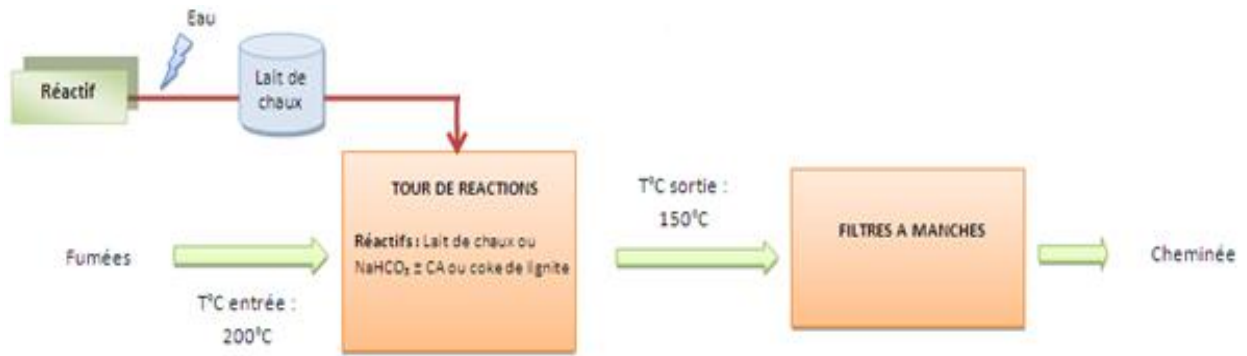
L'efficacité totale d'abattement du mercure est supérieure à 90% sous traitement humide. Par ailleurs, un traitement de type humide est favorable à l'élimination des pics d'émission du mercure.

3.2.3.4.4 Epuration par voie semi-humide

Comme le cas du procédé sec, le principe du procédé semi-humide est de faire réagir de la chaux avec des gaz acides.

En fonction des constructeurs, la chaux peut être injectée sous forme solide et de l'eau est ensuite injectée au mélange sec pour améliorer l'efficacité de captation des polluants. La chaux peut également être injectée sous forme de lait de chaux dans un réacteur, soit par pulvérisation à l'air comprimé, soit par atomisation mécanique.

Dans un premier temps, l'eau est complètement évaporée, ce qui provoque une diminution de la température jusqu'à 150°C. Cette température est favorable à la captation du mercure et des métaux lourds gazeux. Dans un second temps, il s'opère une solubilisation de l'acide chlorhydrique et sa neutralisation par l'excès de chaux.



Caractéristiques des flux au niveau de la tour de réaction d'une ligne de traitement semi-humide
(Source : setec)

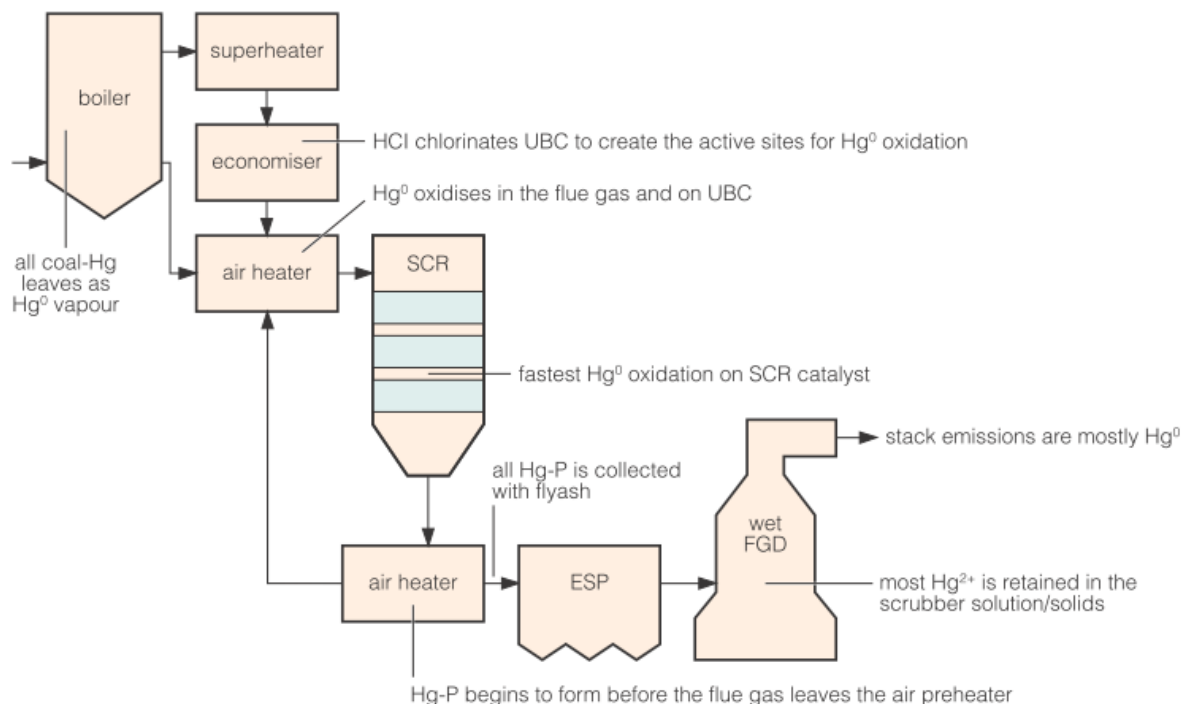
De manière générale, les systèmes de traitement humides et semi humides sont efficaces pour le traitement des émissions de mercure. En effet, le mercure oxydé est soluble dans l'eau et est donc capturé dans la solution liquide au lait de chaux injectée. Le mercure se retrouve ainsi dans les résidus liquides et solides de l'UVE. Afin de maximiser l'efficacité du système, il est important de favoriser une oxydation du mercure.

3.2.3.5 Synthèse

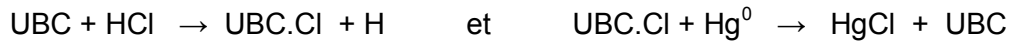
3.2.3.5.1 Réaction du mercure sur la ligne de traitement des fumées

Le schéma suivant résume les principales réactions intervenant dans le cheminement du mercure au niveau d'une UVE. De manière générale, la spéciation du mercure passe d'une forme élémentaire Hg^0 en sortie de four à un mélange de Hg^0 , Hg^{2+} et $Hg-P$ (Mercure particulaire) au fur à mesure de la ligne de traitement des fumées.

Comportement du mercure au sein d'une ligne de traitement thermique des déchets
(Source: Legislation, standards and methods for mercury emissions control, Dr Lesley Sloss, 2012)



Remarque : La notion UBC du schéma signifie Unburned carbon, soit carbones imbrulés en français. Ce carbone imbrulé se situe au niveau des cendres volantes, qui jouent un rôle important dans la réaction d'oxydation du Hg^0 . Le carbone imbrulé catalyse la réaction d'oxydation du mercure de la manière suivante :



(Source: *Mercury speciation as a function of flue gas chlorine*, Thomas K. Gale and others)

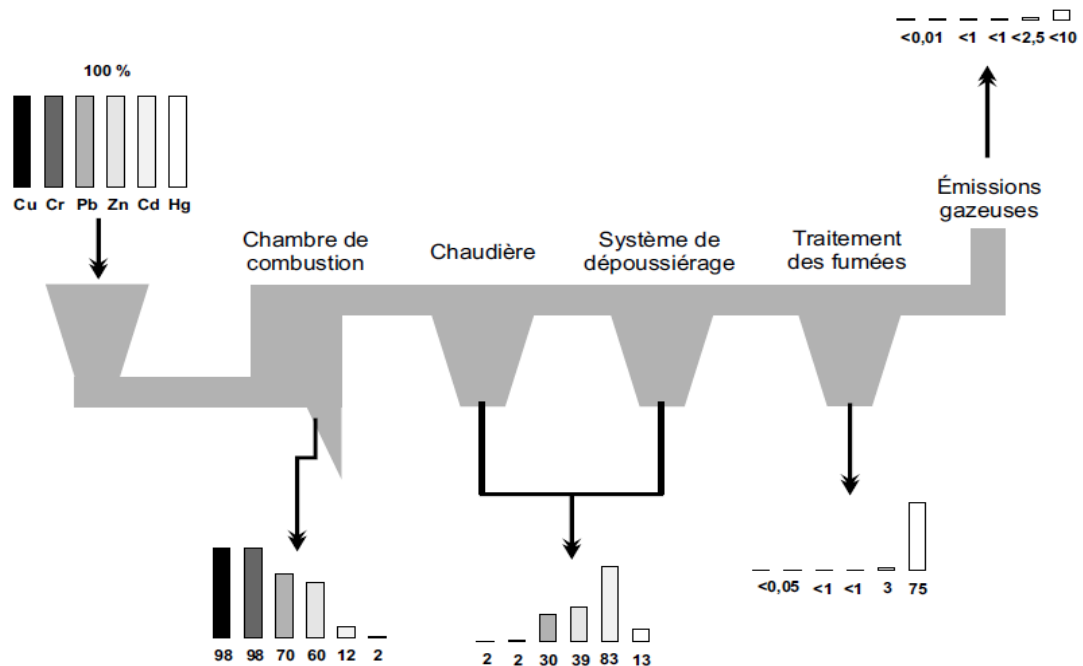
3.2.3.5.2 Répartition du mercure entre chaque sortie de l'incinérateur

Le tableau et le schéma suivants permettent une vision générale des capacités d'abattement du mercure (en ordre de grandeur) pour les différentes unités fonctionnelles d'une ligne d'incinération.

Composition moyenne des MIDND et REFIDND (Source : INSA Lyon Section Déchets Environnement POLDEN, 1998)

	Unité	Composition typique des MIDND	Composition typique des Cendres Volantes	Composition typique des REFIDND sec	Composition typique des REFIDND semi-humide	Composition typique des gâteaux de filtration
Mercure	mg / kg MS	13	28	36	12	1119

MS : matière sèche après évaporation à 105°C



Distribution des métaux lourds dans les différents résidus d'effluents (Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères, Cédric Verwilghen)

Nous pouvons identifier que le mercure est principalement capté au niveau des équipements de traitement des fumées.

Simulation de calcul de répartition

L'évaluation de la quantité moyenne de mercure dans les déchets entrants est une opération complexe. La campagne MODECOM menée par l'ADEME de 2007 indique une proportion du mercure dans les ordures ménagères comprise entre 100 et 7800 mg / tonne de déchets.

Dans le cadre de la présente étude, il nous paraît pertinent de mettre en relief ces valeurs et de regarder leur cohérence avec les données sur la proportion des flux sortants de mercure. Par conséquent, nous avons réalisé une simulation à partir des données d'émission du mercure en cheminée (post traitement), pour remonter jusqu'à la quantité de mercure dans les déchets.

Nous supposons un débit de fumées de 6000 Nm³ par tonne de déchets entrants comme valeur standard.

Hors période de pic d'émission du mercure, la concentration du mercure dans les fumées peut être estimée à environ 0,01 mg/Nm³ pour une usine standard. Cette valeur est propre à chaque usine.

Hypothèse	Déchets entrants	MIDND	REFIDND	Émissions gazeuse (aval TF)
Menard & Verwilghen: Répartition du mercure (en %)	100,0%	3,5%	86,5%	10,0%
Masse de mercure par tonne de déchets entrants (en mg Hg/t)	600,0	21,0	519,0	60,0
Brunner & Geo Partner: Répartition du mercure (en %)	100,0%	3,0%	94,7%	2,3%
Masse de mercure par tonne de déchets entrants (en mg Hg/t)	2608,7	78,3	2470,4	60,0

Ces résultats simulés sont à prendre avec prudence et sont à considérer seulement en tant qu'ordre de grandeur.

Dans un premier temps, nous pouvons comparer ces valeurs aux quantités de l'étude POLDEN (1998) de la page ci-avant. La concentration en mercure dans les MIDND et REFIDND est relativement similaire et comprise entre la répartition de Menard et celle de Brunner.

De même, la simulation présente des masses de mercure dans les déchets entrants comprises dans la fourchette donnée par l'étude MODECOM.

Par conséquent, les données des différentes études présentent une certaine cohérence. Ces éléments nous permettent de valider les ordres de grandeurs énoncés dans ces documents.

3.3 Répartition et spéciation possible du mercure dans les mâchefers, les résidus d'épuration et les fumées

La spéciation du mercure dans les différents flux sortants dépend directement des réactions se produisant au sein de l'incinérateur et au comportement du mercure dans les différents compartiments de l'incinérateur (voir § 3). Ainsi selon Belevi les paramètres jouant un rôle primordial sont les conditions d'oxydo-réduction, la température et la présence d'halogène et notamment du chlore [BELEVI, 2000].

Verwilghen précise que la transformation des métaux lourds et leur vaporisation dépendent des conditions de combustion : température de la chambre, temps de séjour, présence d'espèces réactives ou oxydantes (chlore, soufre... etc), espèce chimique initiale du métal, débit et humidité de l'air de combustion, humidité et du déchet traité, taille des particules, présence d'espèces minérales [VERWILGHEN 2006].

Après une revue des données concernant la répartition du mercure dans les différents flux sortants, les paragraphes suivants s'attachent à décrire les connaissances actuelles sur la spéciation du mercure dans chacun de ces flux : mâchefers, cendres volantes, résidus d'épuration, fumées.

3.3.1 Bilan matière du mercure sur un incinérateur de déchets ménagers

3.3.1.1 Flux de matière généré par l'incinération :

Les résidus de l'incinération sont les suivants :

- Les mâchefers,
- Les REFIDND (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Déchets Non Dangereux) comprenant essentiellement :
 - les cendres volantes,
 - les résidus de neutralisation des fumées,
 - les gâteaux de filtration des eaux de lavage des fumées,
 - les cendres sous chaudière.
- Les fumées,
- Les eaux de lavage si le mode de traitement choisi y fait appel.

Les résidus solides de l'incinération d'une tonne d'ordures ménagères sont constitués de 250 à 300kg de mâchefers, et de 25 à 50 kg de REFIDND selon le procédé d'épuration des gaz utilisés.

70% de la masse initiale du déchet se retrouve sous forme gazeuse, essentiellement CO₂ et H₂O, espèces qui représentent les produits finaux des réactions de combustion.

Les métaux lourds contenus dans les déchets se retrouvent majoritairement dans les mâchefers et les REFIDND, après avoir subi différentes transformations physico-chimiques, mais des quantités importantes de métaux volatils sont également évacuées dans les fumées. Au cours du refroidissement des fumées, les vapeurs peuvent se condenser de façon homogène pour former des aérosols ou de façon hétérogène à la surface des cendres volantes [Ménard 2003].

Une fraction de ces particules peut échapper aux différents systèmes d'épuration des gaz, dont les rendements de capture diminuent fortement avec la taille des particules. 5 à 10 mg/Nm³ de métaux lourds seraient présents dans les fumées d'incinération des ordures ménagères en sortie de chaudière [MENARD 2003].

3.3.1.2 Répartition du mercure entre les différents flux

Un métal va d'autant plus loin dans l'installation qu'il est très volatil. **Ainsi, le mercure, dont la température d'ébullition est de 356.6 °C, se vaporise très facilement au cours de l'incinération et, transporté dans les fumées, ne se condense qu'en sortie de chaudière.**

Le mercure peut potentiellement se retrouver dans les différents flux sortants de l'incinérateur [VERWILGHEN 2006] :

- les MIDND (mâchefers d'incinération d'ordures ménagères), qui représentent environ 25% en masse des ordures ménagères ;
- les fines sous grilles (0,5% en masse des OM incinérées) : ce sont les particules qui traversent les grilles du four, elles sont généralement mélangées avec les MIDND ;
- les cendres sous chaudières (0,5% en masse des OM incinérées) ;
- les poussières sous filtres (2% en masse des OM incinérées), ou cendres volantes ;
- les REFIDND (1,2% en masse des OM incinérées) ;
- les particules fines non piégées et rejetées dans l'atmosphère (0,005% en masse des OM incinérées).

Le tableau suivant présente la répartition en pourcentage massique du mercure dans les différents flux selon différents auteurs.

	Mâchefer	Cendres volantes	Systèmes de traitement des fumées	Boues de lavage	Émissions gazeuses
Menard, 2003	2-5%	10-13%		70-80%	<10%
Brunner, 2005	1-3,2%	72,4-120,6%		-	1-2,6%
Geo Partner, 2011	2,10-3,70%	80,2-107,8%		-	1,90-3,7
Verwilghen, 2006	2%	13 %	75%	-	< 10 %
Belevi, 2000 (déchets ménagers)	0,4 à 1,5 %	52 à 97% -			2 à 47 %
Belevi, 2000 (déchets mixtes)	0,7 à 2%	36 à 93 %			5 à 63 %

Répartition du mercure dans les rejets des incinérateurs

La répartition du mercure dans les différents rejets d'un incinérateur est très variable selon le type de système d'épuration mis en œuvre et selon l'année de l'étude. En effet, sans équipement spécifique, le mercure n'est que faiblement retenu. Ainsi, en 1986 Brunner et al. précisent que le mercure se retrouve lors de l'incinération sous forme de chlorure mercurique et sulfate mercurieux et que les trois quarts du mercure initial sont détectés dans les fumées, les 24% restant se retrouvant dans les poussières de filtres après adsorption sur les cendres volantes [BRUNNER 1986].

D'une manière générale, il existe peu de travaux sur la spéciation du mercure dans les résidus, les études sont plutôt orientées vers la spéciation du mercure dans le flux gazeux et ses interactions avec les différents dispositifs d'épuration des fumées. Les études de spéciation ne sont réalisées que dans l'optique d'une meilleure compréhension des mécanismes de rétention afin de les améliorer. Ainsi, les travaux les plus importants concernent les cendres volantes et les charbons actifs.

3.3.2 Spéciation du mercure dans les mâchefers

Du fait de la très haute volatilité du mercure, les teneurs en mercure sont relativement faibles dans les mâchefers. Selon les références (voir § 3.3.1.2), elles peuvent varier de moins de 1% à quelques pourcents. Dans l'ouvrage collectif MIOM, écrit sous la direction de l'ADEME et du BRGM, la compilation de 18 données datant de 1997 à 2004 aboutit à une teneur moyenne en mercure de 14 mg/kg avec une valeur maximum de 111 mg/kg. Très peu de mercure est donc détecté dans les MIDND.

Lors de leur étude sur la volatilité des métaux lourds sur des grilles de four d'incinérateurs Sorum et al. montrent par le calcul que le mercure devrait totalement être sous forme gazeuse dans la zone de combustion (car complètement volatilisé entre 670 et 1330°C) et que par conséquent sa teneur devrait être nulle dans les mâchefers. Les teneurs observées ne pourraient donc s'expliquer que par la présence de fractions imbrulées [SORUM 2003].

Chen et al. ont étudié la distribution des métaux lourds dans les différentes fractions granulométriques de mâchefers provenant de quatre incinérateurs de Taïwan [CHEN 2008]. Ils montrent que 20-40% des métaux lourds sont dans des particules de taille inférieure à 0,21 mm, 30-40% dans des particules de taille moyenne de 0,21 à 2,36 mm, le reste se retrouvant dans les grosses particules supérieures à 2,36 mm. Les teneurs les plus élevées en Hg et Cd sont mesurées dans les particules les plus fines alors que le Pb, Ca, Mn et Fe sont plus concentrés dans les particules plus grossières. (de 0,04 à 0,34 mg/kg en fonction des incinérateurs). Ils mettent ainsi en évidence que la fraction inférieure à 0,21 mm est la plus riche en mercure (de 0,04 à 0,34 mg/kg en fonction des incinérateurs). Cependant, n'étant pas la fraction la plus développée, elle ne représente pas forcément la fraction massique la plus importante en mercure.

Les travaux identifiés donnent des éléments sur la répartition du mercure dans les différentes fractions des mâchefers mais n'apportent aucun élément sur la spéciation du mercure restant dans les mâchefers.

3.3.3 Spéciation du mercure dans les cendres volantes (électrofiltre)

La proportion du mercure initialement contenue dans les déchets et piégée dans les cendres volantes serait supérieure à 10% (voir § 3.3.1.2).

D'une manière générale, l'ensemble des auteurs s'accordent pour dire qu'en sortie de four les réactions homogènes seraient très limitées et les réactions de condensation hétérogène prépondérantes. Il n'y aurait a priori pas de particules de mercure monophasique mais plutôt une répartition diffuse du mercure. Les interactions seraient notamment nombreuses avec les cendres volantes mais les mécanismes semblent complexes et incomplètement élucidés.

Les travaux concernant spécifiquement la spéciation du mercure dans les cendres volantes d'incinérateurs de déchets sont peu nombreux. En revanche, les émissions de mercure étant également une problématique des centrales thermiques (très présentes notamment aux Etats-Unis), de nombreux travaux portent sur les interactions entre les cendres volantes produites par ces installations et leur capacité à piéger le mercure. Du fait de certaines analogies, une partie de ces travaux est présentée dans ce paragraphe.

La rétention du mercure dans les cendres volantes dépend à la fois de la nature des cendres volantes et de la composition des gaz.

Les auteurs s'accordent sur le fait que les matières carbonées jouent un rôle prépondérant et variable sur la rétention du mercure selon leur teneur, leur nature, leur morphologie et la surface développée [LOPEZ-ANTON 2007, 2009, 2010, 2011, BHARDWAJ, 2009, ABAD-VALLE 2011]. Les matières carbonées favoriseraient la rétention du mercure selon deux mécanismes, d'une part par adsorption (condensation en surface des particules du mercure oxydé HgCl_2 , HgSO_4), et d'autre part en facilitant l'oxydation du mercure $\text{Hg}(0)$.

La nature des gaz des fumées jouerait également un rôle important. Abad-Valle et al. mettent en évidence par le biais d'un dispositif expérimental permettant de modifier la nature des gaz et de contrôler la spéciation du mercure avant et après sa rétention par un lit de cendres volantes que la présence de HCl favoriserait la rétention du mercure sur les cendres volantes alors que H_2O et SO_2 la diminueraient [ABAD-VALLE 2011].

D'après les études menées par Lopez-Anton et son équipe [LOPEZ-ANTON 2007], les réactions homogènes du mercure seraient mineures et les réactions hétérogènes prépondérantes, et plus particulièrement celles de type oxydation catalytique du mercure jouant ainsi un rôle important sur sa spéciation. Lors d'une étude sur les cendres volantes issues de centrales thermiques, ils ont pu montrer que la nature du carbone présent dans les cendres influence la quantité de mercure adsorbé.

Dans des travaux plus récents, ces mêmes auteurs [LOPEZ-ANTON 2011], ont étudié la capacité d'absorption de cendres volantes provenant de deux centrales thermiques différentes, une centrale de combustion de charbon pulvérisé (PCC) et une centrale de combustion en lit fluidisé (FBC). Ils mettent ainsi en évidence que la spéciation du mercure est différente selon le type de cendres volantes. En effet, le mercure présent dans les cendres volantes de la FBC est majoritairement sous forme de HgCl_2 et HgSO_4 et celui détecté dans les cendres volantes issues des centrales de type PCC sous forme HgCl_2 et $\text{Hg}(0)$.

L'impact des caractéristiques morphologiques et de la composition chimique des cendres volantes sur la capture et la spéciation du mercure dans les fumées a été étudié par Bhardwaj et al. [BHARDWAJ 2009]. Ces auteurs mettent en évidence que le carbone imbrûlé retient relativement bien le mercure et que la rétention de $\text{Hg}(0)$ dépend de la surface spécifique de la matière carbonée et augmente de façon linéaire avec la surface offerte par le carbone dans les cendres volantes. Cependant, ils observent également que

lorsque la perte au feu, la surface et la taille des particules augmentent, l'oxydation du mercure et son adsorption augmentent également.

Les cendres volantes permettraient non seulement l'adsorption du mercure mais favoriseraient également son oxydation en catalysant la réaction du mercure avec d'autres composants des fumées. Dans le cas des centrales thermiques, il a été démontré que les cendres volantes provenant du charbon bitumineux oxydent le mercure à un plus haut degré que les cendres volantes provenant des coques de lignite et subbitumineuses. Par analogie, on peut donc penser que la capacité de rétention des cendres volantes produites par l'incinération des déchets pourrait varier en fonction de la nature des déchets incinérés.

Bhardwaj et al. ont également étudié l'impact de certains oxydes et composés inorganiques sur l'adsorption du mercure sur les cendres volantes. Ils ont constaté que :

- l'influence de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , et TiO_2 est faible sur l'oxydation du mercure et sa rétention,
- en revanche, Fe_2O_3 favorise nettement l'oxydation et la rétention du mercure. Cet effet restant malgré tout inférieur à celui de la matière carbonée.

Pour résumer, le mercure dans les cendres volantes aurait deux types de configuration :

- sous forme de chlorure de mercure (II) (et sulfate mercurique probablement en proportion moindre) condensés en surface des particules a priori majoritairement carbonées ;
- chimisorbé en surface des particules carbonées créant des liaisons du type Hg-C. Cette chimisorption serait la conséquence d'une réaction du mercure $\text{Hg}(0)$ avec les sites acides en surface de la matière carbonée. La présence de certains gaz, notamment HCl favoriserait la formation de ces sites.

La spéciation du mercure dans les cendres volantes résulterait donc de l'existence de phénomènes en parallèle :

- l'effet de catalyseur supposé de la matière carbonée contenu dans les cendres volantes (oxydation du mercure),
- l'adsorption du mercure par les matières carbonées par chimisorption et physisorption.

3.3.4 Spéciation du mercure dans les résidus d'épuration des fumées

3.3.4.1 Procédés humides (gâteaux de filtration)

Dans le cas de procédé humide, les gâteaux de filtration piégeraient 70 à 80% du mercure initial (voir § 3.3.1.2).

Dans sa thèse, Ménard souligne qu'une quantité importante de chlore dans les déchets peut augmenter l'émission de chlorures métalliques volatiles, tels que HgCl_2 et augmenter ainsi la quantité de ces composés solubles dans l'eau dans les systèmes de lavage [MENARD 2003].

Vogg et al. soulignent qu'une augmentation du pH dans le système d'épuration pourrait provoquer une réduction du mercure (II) en mercure (I) qui par dismutation donnerait à son tour du mercure (II) et du mercure (0) peu soluble et volatil. Ce phénomène pourrait réduire les performances du dispositif [VOGG 1986].

Dans leur étude comparative de deux systèmes d'épuration des fumées, l'un par voie humide et l'autre par voie sèche, Chang et al. rapportent qu'une part du mercure Hg(II) peut

réagir avec SO_3^{2-} présent dans le laveur et ainsi se réduire en mercure $\text{Hg}(0)$ volatil, augmentant ainsi la proportion de $\text{Hg}(0)$ en sortie de cheminée [CHANG 2000].

Par ailleurs, l'introduction de mercaptan (comme de TMT 15 (tri mercaptotriazine) dans les laveurs améliore la rétention du mercure par la formation de sulfures de mercure organiques de type $\text{Hg}(\text{S-R})_2$ [LE FORESTIER, 1998].

En résumé, le mercure dans les gâteaux de filtration serait essentiellement sous forme de chlorure mercurique HgCl_2 et associé à des groupements thiols en cas d'usage de mercaptan.

3.3.4.2 Injection de charbon actif

De nombreux travaux traitent des interactions entre le mercure et les différents charbons actifs introduits pour l'épuration des fumées pour une meilleure compréhension des mécanismes entrant en jeu et un perfectionnement de ce type de procédé.

Comme dans le cas des cendres volantes, la rétention du mercure et sa spéciation dépendent des caractéristiques des charbons actifs mis en œuvre et de la composition des gaz des fumées. Les mécanismes entrant en jeu ne sont pas encore complètement compris notamment les effets de compétition et le rôle positif de certains gaz sur l'adsorption du mercure, mais les auteurs s'accordent sur le fait que la rétention du mercure peut s'effectuer à la fois par chimisorption et physisorption.

Dès 1993, Shaub et al. avançaient que la conversion de $\text{Hg}(0)$ en une forme oxydée en présence de charbon actif, dépend de la température mais se fait facilement à partir de 150°C à l'échelle de la cinétique des temps de séjour des fumées dans l'incinérateur (à 25°C , par contre, ces conversions se font difficilement) [SHAUB 1993].

Diamantopoulou et al. ont étudié en laboratoire la capture du mercure en présence de deux types de charbon actif : F400 et Norit FGD en atmosphère inerte (Hg^0 et N_2) [DIAMANTOPOULOU 2010]. Cette étude met en évidence que le charbon actif F400, présentant une structure microporeuse développée et par conséquent une surface spécifique plus importante, adsorbe beaucoup mieux $\text{Hg}(0)$ que le Norit FGD.

Des tests d'adsorption ont aussi été réalisés sur le charbon actif F400 en imposant la composition du flux gazeux (azote et HCl , O_2 , SO_2 et CO_2). Ces expérimentations ont permis de montrer que la présence de HCl permet d'augmenter significativement la rétention du mercure par création de site acide sur charbon qui favorise l'oxydation du mercure. L'effet de l'oxygène est également positif mais moindre. Il s'expliquerait par la création en surface du charbon actif de groupements oxygène qui favoriserait la chimisorption du mercure. La présence de SO_2 permet également une amélioration nette de la rétention du mercure élémentaire probablement due à la formation de groupements sulfure en surface du charbon actif favorisant la chimisorption du mercure. A contrario, la présence de dioxyde de carbone réduirait l'efficacité du charbon actif car le CO_2 entrerait en compétition avec le mercure sur certains sites.

Pflughoeft et al. ont étudié l'efficacité et l'impact sur la spéciation du mercure de l'injection de charbon actif dans le cadre du traitement des émissions gazeuses de centrales thermiques [PFLUGHOEFT 2009]. Ils ont montré que ce traitement augmente la teneur en mercure des cendres volantes sans modifier sa teneur lixiviable. Ce résultat pourrait s'expliquer par une spéciation du mercure piégé dans le charbon actif différente de celle du mercure présent dans les cendres volantes à proprement parler. Ainsi, les liaisons mises en jeu entre le mercure et le charbon actif seraient plus fortes que celles des composés contenant le mercure dans les cendres volantes.

Soelberg et al. [SOELBERG 2010] précisent que l'imprégnation du sulfure dans le charbon actif permet de capturer les espèces de mercure généralement présentes dans les gaz d'émission.

Wilcox et al. [WILCOX, 2011] ont étudié l'oxydation et le mécanisme d'adsorption du mercure sur du charbon actif additionné de brome, en faisant circuler un gaz contenant du mercure sur des lits d'adsorbants à 140 et 30°C. Une étude par spectrométrie XPS met en évidence que le Hg(0) est très vraisemblablement oxydé par l'intermédiaire du brome mais que la proximité de l'oxygène joue probablement un rôle important. Parallèlement, des calculs théoriques révèlent que la répartition des atomes sur la surface du charbon actif joue un rôle important. Les liaisons Hg-C seraient significativement renforcées lorsque le mercure a pour premier voisin l'oxygène et le brome pour second voisin. Les configurations renforçant la liaison Hg-C seraient dans l'ordre : H-O-Br-Hg-H > Hg-O-H-Br-H > H-O-Hg-Br-H.

3.3.5 Spéciation du mercure dans les émissions gazeuses

Au cours du refroidissement des fumées, les vapeurs peuvent se condenser de façon homogène pour former des aérosols ou de façon hétérogène à la surface des cendres volantes. Une fraction de ces particules peut échapper aux différents systèmes d'épuration des gaz, dont les rendements de capture diminuent fortement avec la taille des particules. Environ 5 à 10 mg/Nm³ de métaux lourds sont présents dans les fumées d'incinération des ordures ménagères en sortie de chaudière. Les émissions gazeuses dans l'atmosphère peuvent contenir encore 10% du mercure [VERWILGHEN 2006].

Dans sa revue concernant les émissions de mercure des incinérateurs de déchets ménagers de 1993, Shaub indique que le mercure serait présent principalement sous trois formes dans les fumées d'incinérateurs : le Hg(II) (sous forme de chlorure mercurique), le Hg(I) (sous forme de chlorure mercureux) et le Hg(0). La grande majorité (80%) serait du chlorure mercurique [SHAUB 1993].

Plus récemment, Yuan et al. [YUAN 2005] ont étudiés la répartition de différents métaux lourds entre les phases gazeuses et particulaires en sortie de six incinérateurs de Taiwan. Les prélèvements sont effectués selon le protocole USEPA Method 29 permettant la séparation des phases particulaires et gazeuses. Les auteurs rappellent que du fait de sa faible température d'évaporation, la rétention du mercure n'est pas aussi élevée que celle des autres métaux lourds et qu'il se retrouve en plus forte proportion dans la phase gazeuse. Leurs travaux mettent en évidence que la répartition des particules est bimodale, les plus fines ($d < 2,5 \mu\text{m}$) contiendraient plus de Pb, Cd, Zn, et Cu alors que les particules les plus grossières ($d > 2,5 \mu\text{m}$) sont plus riches en chrome et mercure. Cette répartition s'expliquerait par le fait que les premières seraient formées par condensation homogène alors que l'enrichissement des plus grosses en métaux proviendrait de réaction d'adsorption ou de condensation hétérogène. L'injection de charbon actif sous forme de poudre permet d'augmenter la teneur en mercure dans la fraction particulaire et ainsi d'améliorer sa rétention.

La proportion de mercure oxydé à l'entrée du système de traitement varierait de 80-97%, et de 76-95% en sortie. La proportion de Hg(0) à la sortie est plus élevée qu'à l'entrée, ce qui leur permet de conclure que le mercure oxydé est plus facilement capté que le Hg(0).

Sans utilisation de charbon actif, la rétention du mercure, quelle que soit sa forme en entrée du système d'épuration, n'est que de 54 ou 47% selon le type d'épuration utilisé.

Les travaux de Yuan et al. mettent également en évidence que seul 2 à 26% de l'ensemble du mercure capté est du Hg(0). La proportion de Hg(0) par rapport à la totalité du mercure

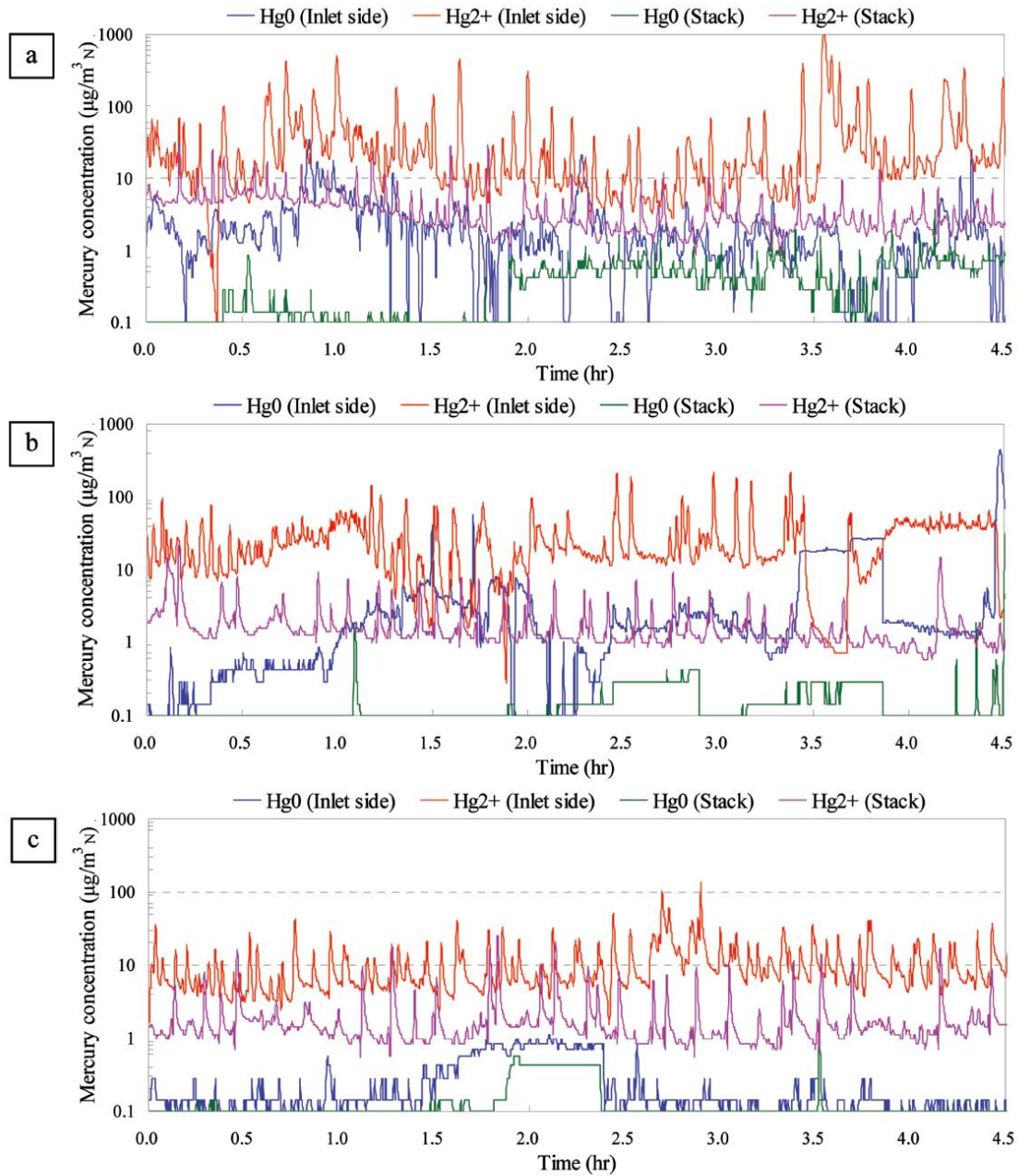
capté augmente avec le taux de charbon actif injecté. Le pourcentage de Hg(0) dans les fumées augmente avec la quantité de charbon actif injecté.

Chang et al. ont réalisé une campagne d'échantillonnage des émissions gazeuses de deux incinérateurs de Taïwan l'un équipé d'un système d'épuration par voie sèche (injection de chaux et filtre à manche), l'autre d'un traitement par voie humide (électrofiltre et dépoussiéreur par voie humide). La spéciation du mercure est étudiée dans les fumées en entrée des systèmes d'épuration et en sortie par deux protocoles USEPA Methode 29 et Onario Hydro Method) [CHANG 2000]. Ils mettent ainsi en évidence une évolution de la proportion du mercure Hg(II) et du mercure Hg(0) en sortie de cheminée différente selon le type de système d'épuration. L'abattement du mercure est globalement meilleur pour le système par voie humide mais la proportion de mercure Hg(0) retenue par le système par voie sèche est plus importante.

Chen et al. ont étudié les émissions et la spéciation du mercure en sortie de huit incinérateurs du sud de la Chine (six équipés d'un four à grille et deux d'un lit fluidisé) par mesure ponctuelle. Tous les incinérateurs sont équipés d'un dispositif de traitement des fumées composés d'un procédé à chaux sec ou semi sec suivi d'une injection de chaux et d'un filtre à manche. Ils mettent ainsi en évidence que les concentrations en mercure en cheminée sont plus faibles pour les fours à grille (19,5 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) que pour les fours à lit fluidisé (28,3 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$), la répartition entre les différentes spéciations du mercure y étant également plus stable. Par ailleurs, quelle que soit la technologie de four, le mercure est majoritairement sous forme oxydée Hg(II) (95,5 % pour les fours à grille et 63,8% pour les fours à lit fluidisé), mais la proportion de mercure élémentaire Hg(0) est significativement plus élevée pour les incinérateurs équipés d'un lit fluidisé (33,6% contre 4,1% pour les fours à grille, le restant étant du mercure particulaire) [CHEN 2013].

Takahashi et al. ont mené une campagne de mesure en continu du mercure sur quatre incinérateurs japonais traitant des déchets différents : déchets ménagers, boues d'épuration, mélange de boues d'épuration et de plastiques, déchets industriels. Ces données sont également complétées par deux séries de mesure en continu sur un dispositif de laboratoire incinérant des déchets plastiques provenant de la déconstruction et du bois. Les mesures sont effectuées en entrée et en sortie du dispositif de traitement (procédé sec avec injection de charbon actif et filtre à manche sauf pour l'incinérateur de déchets dangereux qui est équipé d'un procédé humide). Le protocole de mesure permet de différencier le mercure oxydé du mercure élémentaire. Leurs travaux leur permettent de conclure que le mercure est très majoritairement sous forme oxydée en sortie de chaudière quel que soit le cas étudié et spécifiquement pour les déchets ménagers, les boues d'épuration et les déchets industriels (de 2 à 70 fois plus élevée que le mercure élémentaire). Par ailleurs, les concentrations des deux espèces varient fortement quel que soit le déchet traité excepté pour le bois sur la période de mesure (4 heures 30). Ces fluctuations sont imputées à l'hétérogénéité des déchets entrants y compris pour les boues d'épuration qui étaient attendues comme plus homogènes [TAKAHASHI, 2012].

En synthèse, le mercure présent dans les émissions gazeuses serait à la fois sous forme gazeuse et particulaire. Sous forme gazeuse la spéciation du mercure se répartit entre le chlorure mercurique et le mercure Hg(0). Plus les traitements en amont sont efficaces plus la proportion de mercure Hg(0) augmente par rapport à celle du chlorure mercurique.



Evolution des concentrations en mercure élémentaire et en mercure oxydé en fonction du temps, en entrée du dispositif de traitement des fumées (inlet) et en sortie de cheminée (stack) pour 4 incinérateurs traitant des déchets différents (a) ordures ménagères, (b) boues d'épuration, (c) mélange de boues d'épuration et de plastiques, selon Takahashi, 2012.

4 Méthodes d'abattement du mercure dans les fumées

4.1 Les traitements secs

Les efficacités d'abattements du mercure par les équipements de traitement des fumées (TF) peuvent varier de manière significative. En effet, celles-ci dépendent de nombreux facteurs : le type de TF, la température du flux gazeux, la teneur en chlore et dioxyde de soufre, la concentration en mercure dans les fumées avant traitement ainsi que les conditions de combustion.

4.1.1 Abattement par filtration

L'élimination du mercure par filtration des particules est souvent la première étape d'un processus de traitement dans les fumées. Le passage des fumées dans un électrofiltre permet de séparer les cendres volantes et les particules imbrulées du flux de gaz. Étant donné que les cendres volantes contiennent du mercure adsorbé, la simple utilisation d'un électrofiltre élimine d'office en moyenne 20% du mercure total. (Statistical estimate of mercury, Takahashi [1])

Mais l'efficacité d'abattement du mercure par élimination des cendres volantes varie grandement selon la qualité d'adsorption des cendres ainsi que du degré d'oxydation du mercure. Or les cendres sont catalyseur de la réaction d'oxydation.

La teneur des cendres en Fe_2O_3 et en carbone imbrulé augmente largement la capacité d'adsorption du mercure ainsi que son oxydation.

La porosité des cendres, leur taille et leur surface spécifique sont très variables selon le type de déchet incinéré. Plus celles-ci sont importantes, plus l'adsorption est grande.

4.1.2 Abattement par adsorption sur adsorbant sec

L'abattement de métaux lourds, en particulier de mercure, présents dans les gaz de fumées est généralement fait au moyen de composés carbonés, tels que les charbons actifs ou le coke de lignite. Ils peuvent être mis en œuvre soit tels quels, soit en mélange avec un adsorbant basique, en lit fixe sous forme granulaire ou par injection dans le gaz sous forme pulvérulente ; les particules solides sont alors piégées en aval, par exemple dans un filtre à manches, où leur action est prolongée.

Phénomène d'adsorption :

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbants) à fixer sur leur surface certains gaz (adsorbats).

L'efficacité d'adsorption dépend de plusieurs facteurs :

- La concentration : plus la concentration en gaz dans l'air est élevée, plus la capacité d'adsorption est importante.
- La température : la quantité de gaz adsorbée augmente lorsque la température diminue. Comme toutes les réactions exothermiques, l'adsorption est favorisée à basse température.
- La présence ou non d'autres espèces gazeuses susceptibles d'être aussi adsorbées peut affecter l'efficacité d'adsorption du gaz considéré. C'est le phénomène d'adsorption compétitive.

Les adsorbants carbonés, regroupant charbons actifs et matériaux à bases de fibres de carbone, sont utilisés dans les traitements secs et semi-humides des fumées.

Les surfaces solides sont des structures complexes. Il peut se produire sur ces surfaces des phénomènes d'adsorption, qui se caractérisent par un enrichissement superficiel en un ou plusieurs éléments par rapport à la phase gazeuse pour minimiser l'énergie interfaciale.

L'absorption d'un gaz sur une surface peut se traduire par la formation de liaisons chimiques fortes (énergies supérieures à une dizaine de kilojoules par mole). Cette énergie est appelée énergie potentielle d'interaction $E(r)$. Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles. Lorsqu'il y a saturation pour des quantités de l'ordre d'une couche monoatomique (liaisons fortes), nous parlerons de chimisorption. Dans le cas d'énergies de liaison plus faible, il s'agira d'une physisorption avec généralement la formation de plusieurs couches d'adsorption.

4.1.3 Spécificité du charbon actif

Toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné. Ainsi les charbons actifs sont produits à partir de bois, de coque de noix de coco, de charbon tourbe ou de lignite. On peut aussi produire du charbon actif à partir de pneus usés. Cependant, dans le cadre de la captation du mercure, la qualité (surface du charbon actif et la taille des pores) du produit est un facteur clé pour garantir une efficacité de l'épuration. A ce titre, l'utilisation d'un produit neuf est préférable à celle d'un adsorbant régénéré (ex charbon en grain utilisé en traitement d'eau régénéré puis broyé).

Le charbon actif est caractérisé par quelques propriétés qui déterminent son efficacité :

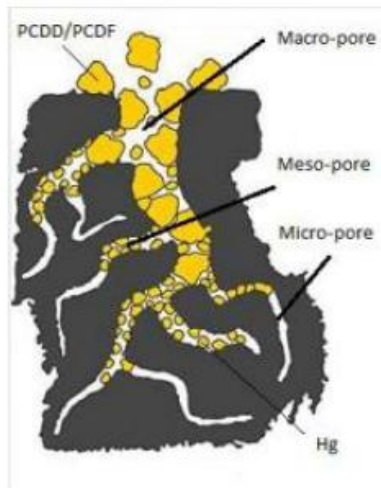
- Le volume de ses pores pouvant accueillir différentes espèces du mercure de tailles différentes. Les micropores ($< 2\text{nm}$) accueillent le mercure élémentaire et sont caractérisés par l'indice d'iode. Les petits mésopores ($>2\text{nm}$) accueillent le mercure organique et le chlorure de mercure et sont caractérisés par l'indice de bleu de méthylène.
- Imprégnation au soufre, à l'acide sulfurique ou au chlorure de cuivre (II) L'imprégnation associée à la surface microporeuse du charbon actif augmente les capacités d'adsorption du mercure. Cette gamme de substance chimique permet de fixer par chimisorption le mercure et ainsi éviter la désorption.

- La température d'auto-ignition est un facteur de sécurité. C'est la température à laquelle le charbon subit une oxydation très vive (voire une explosion).
- La porosité et la taille des particules. Plus la porosité est grande mieux c'est. Plus la taille des particules est faible mieux c'est mais la température d'auto-ignition est plus basse.
- La taille des particules d'adsorbant est un paramètre important pour favoriser le temps de contact entre les polluants à l'état de traces et l'adsorbant. En général, pour les adsorbants carbonés, le d50 est de l'ordre de 25 µm.

L'activation du matériau se fait majoritairement par voie thermique : le matériau est d'abord carbonisé puis activé sous l'action d'un agent oxydant, de la vapeur d'eau, et/ou du dioxyde de carbone, à 800-1000°C. Ce processus d'activation, par vapeur à très haute température, permet d'éliminer les composantes organiques volatiles du carbone, limitant donc les risques d'ignition. Dans une moindre mesure, l'activation peut être réalisée par mélange à un agent déshydratant, chlorure de zinc, acide sulfurique ou phosphorique, puis par chauffage entre 400 et 800°C.

L'adsorption par le charbon actif peut se faire sous la forme de charbon actif en grain déversé sur un lit fixe ou d'injection de charbon en poudre dans une gaine ou un réacteur combinée avec un filtre à manches.

A titre de rappel, "The International Union of Pure and Applied Chemistry"(IUPAC) a défini la classification des tailles de pores de la manière suivante : micropores (<2 nm), mésopores (entre 2 et 50 nm) et macropores (>50 nm)



Structure de pore grossie au microscope (Source : DESOTEC)

	Types de molécules adsorbées	Indices de mesure
Micropores 0-2nm	benzène	Indice d'iode
Mésopores 2-50nm	Dioxines, furannes PCB-HAP légers	Indice de bleu de Méthylène
Macropores >50nm	HAP lourds	Indice de mélasse

Classification des pores IUPAC

4.1.3.1 Imprégnation du charbon actif

Pour améliorer encore davantage le fonctionnement du charbon actif pour l'épuration des fumées, il est possible d'imprégner celui-ci avec des produits chimiques. C'est ainsi que se produit la chimisorption qui renforce l'adsorption.

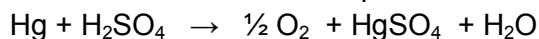
Substances chimiques utilisées pour l'imprégnation du charbon actif (Source : DESOTEC)

Substance chimique	Elimination de
KOH	
NaOH	sulfure d'hydrogène, dioxyde de soufre, mercaptan, gaz acides
K ₂ CO ₃	
Fe ₂ O ₃	sulfure d'hydrogène et mercaptan
Cu/CrO	cyanure d'hydrogène et composés sulfuriques
KMnO ₄	sulfure d'hydrogène pour des gaz non oxydants
KI / KI ₃	sulfure d'hydrogène, mercaptan, gaz acides, sulfure
CuO	sulfure
H ₂ SO ₄	ammoniaque et amines, mercure
H ₃ PO ₄	ammoniaque
Substance chimique	mercure, dioxines
Ag (metallic)	filtres domestiques

(1) Imprégnation chimique sur charbon actif standard: granulairé ou en pellets de 3 ou 4 mm.

En moyenne, le coût d'un charbon actif imprégné est 3 à 4 fois plus cher que un produit brut.

Dans le cadre d'une élimination du mercure dans les fumées d'incinération, dont la température est nettement supérieure à 80°C, l'utilisation de l'acide sulfurique H₂SO₄ est à favoriser. Le mercure élémentaire (Hg⁰) réagit avec l'acide sulfurique sur le charbon pour former du sulfate de mercure (Hg₂SO₄) ou, en cas de disponibilité suffisante d'acide sulfurique, du sulfate de mercure (HgSO₄). De plus, le chlorure de mercure (HgCl₂) est dissout dans l'acide sulfurique



4.1.3.2 Adsorption sur lit filtrant

Pour des concentrations plus élevées de mercure dans les fumées, la méthode de poussière entraînée (injection de charbon en poudre), même avec du charbon actif imprégné, peut être insuffisante. Pour des taux d'efficacité plus élevés, un filtrage de nettoyage au moyen d'un filtre à lit de charbon actif est nécessaire. Il existe plusieurs types de filtre : lits de filtration fixe, mobile ou semi-mobile.

Le flux de gaz traverse le lit. La longueur minimale requise pour permettre l'adsorption complète du composé visé est appelé longueur critique. Le front d'adsorption progresse au fur et à mesure de la saturation de l'adsorbant. Lorsque celui-ci atteint l'extrémité aval du lit, on atteint le seuil de claquage ou de rupture et il faut changer la charge d'adsorbant, sous forme de grains. Seul, un filtre à lit fixe peut éliminer 78% du mercure total.

Les filtres à charbon actif offrent une solution efficace pour l'élimination des pics d'émission du mercure contenu dans les fumées. Cependant, ce type de traitement par lit fixe est peu utilisé en France. En effet, les coûts d'exploitation sont importants et il est plus difficile de connaître leur saturation. De plus, ces filtres à charbon actif présentent des risques d'ignition.

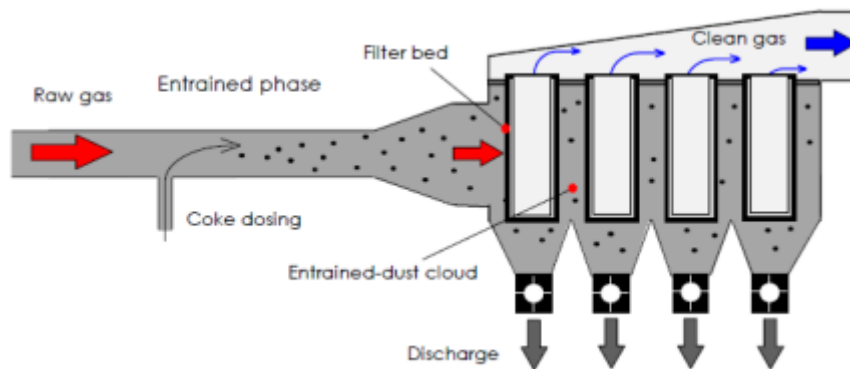


Exemple d'insertion de filtre à charbon actif sur site (Source : DESOTEC)

4.1.3.3 Injection d'adsorbant en veine gazeuse

L'avantage de ce système est sa facilité d'insertion à une installation existante.

Ce processus d'injection d'adsorbant en poudre en veine gazeuse peut également s'appeler « nuage de poussière entraîné ». Un critère important pour une efficacité optimale de séparation est la présence d'un mélange homogène et en même temps turbulent entre les fumées et l'adsorbant en poudre.



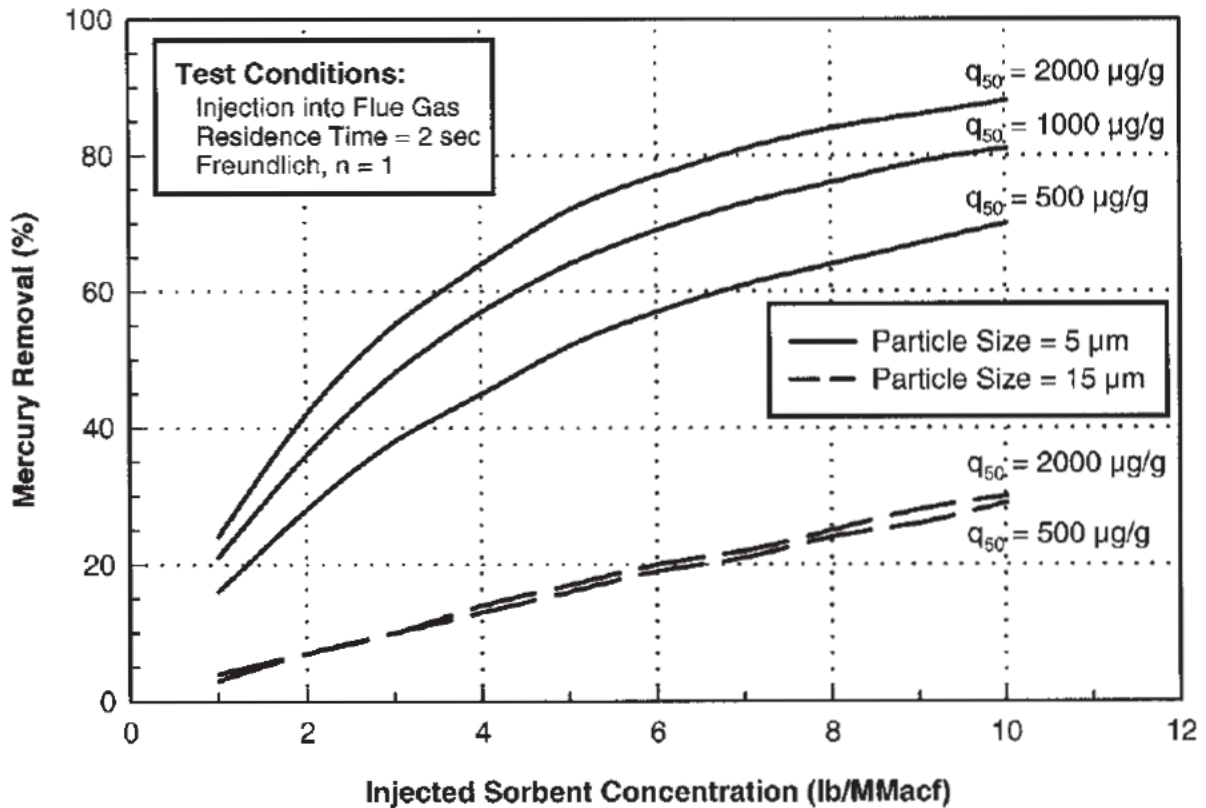
Processus de nuage de poussière entraîné (Source : DESOTEC)

La séparation du polluant se déroule en trois phases:

1. Au point d'injection
2. Pendant le transport dans la canalisation des fumées – l'homogénéité et le temps de séjour dans la phase entraînée influencent l'adsorption des polluants contenus dans les fumées
3. Sur le revêtement formé sur les manches du filtre

L'injection du charbon actif en poudre se fait en amont d'une tour de réaction. Les particules solides sur lesquelles s'est adsorbé le gaz sont ensuite recueillies par un filtre à manches.

En plus du charbon actif, on peut réutiliser les cendres volantes captées en amont par l'électrofiltre car celles-ci ont de grande capacité d'adsorption de $HgCl_2(g)$. Cela permet d'économiser du charbon actif. Le système d'injection en veine gazeuse suivi d'un filtre à manche élimine 75% du mercure total.



Influence sur l'efficacité d'abattement du taux d'injection de charbon actif, de la taille des particules d'adsorbant, ainsi que la capacité d'adsorption du charbon actif (q₅₀)

Lb/MMacf: pounds (de charbon actif) per million actual cubic feet of flue gas ($1 \text{ mg/m}^3 = 0.0624279606 \text{ Lb/MMacf}$)

(Source: *Modeling mercury removal by sorbent injection*, Frank B. Meserole.)

Sur le graphe ci-dessus, obtenu lors d'une expérience décrite dans l'article de Meserole, on constate que plus on injecte de charbon actif et plus les particules sont petites, alors plus l'élimination de mercure est importante.

4.1.3.4 Evaluation technico-économique des solutions au charbon actif

Les technologies d'injection de charbon actif et de filtre à charbon actif sont utilisées spécifiquement pour l'épuration du mercure contenu dans les fumées.

Taux d'élimination du mercure et coût moyen pour une injection et un filtre à charbon actif

(Source: Controlling Mercury Emission for China's Coal Fired Electricity Plants: an Economic Analysis, Dan WU, 2010)

Technologies	Taux d'élimination du Hg	Coût moyen (€/g de Hg éliminé)
Injection de charbon actif	57 %	19,76
Filtre à charbon actif	90 %	406,19

L'utilisation d'un filtre à charbon actif, bien que plus efficace, est nettement plus onéreuse.

4.1.3.5 Effet de la température

La capacité de captation du mercure par charbon actif est meilleure avec une température des fumées réduite. De plus, pour éviter tout risque d'explosion, la température des gaz lors de l'injection de charbon actif en poudre doit être maintenue en dessous de 200°C.

Il est important de préciser que le point de rosée est de l'ordre de 130°C sur fumées brutes (point de rosée du SO₃). De ce fait, une température de fonctionnement minimale de 140 – 150°C est généralement requise pour éviter les risques de corrosion

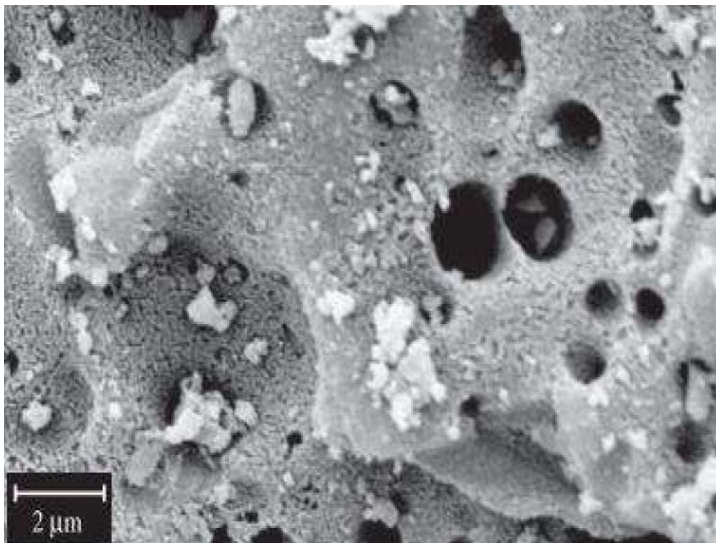
4.1.4 Comparaison des procédés d'adsorption du mercure

De manière générale, nous pouvons identifier 3 principaux produits utilisables pour l'élimination du mercure :

- Charbon actif
- Argile
- Coke de lignite

4.1.4.1 Adsorbants organiques

En pulvérisation directe dans la veine gazeuse d'un système de traitement des fumées, il existe des fournisseurs de charbon actif en poudre permettant d'éliminer les vapeurs de mercure, et également les dioxines, les furanes et les Composés Organiques Volatils (COV).



Vue microscopique des pores d'un charbon actif.

Ces procédés sont notamment composés :

- D'une grande surface spécifique d'échange,
- D'une porosité hétérogène alliant des micropores pour le mercure métal vapeurs et des petits mésopores pour les complexes mercuriels.

L'efficacité des composés carbonés pour capter ces métaux est reconnue. Néanmoins, l'emploi de ces composés carbonés dans les gaz de fumées peut présenter un risque d'inflammabilité, d'autant plus important que la température des gaz à épurer est élevée.

Les principaux fournisseurs de charbons actifs

Fournisseurs	Produits	Dosage (recommandation fournisseur)
Oxbox	ACTIV'SP0	Entre 50 et 200 mg/Nm ³
Desotec	PARADIOX®	200 mg/Nm ³
NORIT	Darco HG-LH Extra	Entre 75 et 225 mg/Nm ³

De manière générale pour des températures comprises entre 160 et 180°C, pour l'ensemble de ces produits, un dosage à 50 mg/Nm³ permet d'atteindre une efficacité d'abattement du mercure de 80%, et un dosage à 200 mg/Nm³ permet d'obtenir une efficacité de 95%.

Pour ces produits, la température d'ignition se situe au alentour de 400-500°C. Pour une utilisation sans risque, les fournisseurs préconisent que la température des fumées soit inférieure à 280°C.

Nous pouvons identifier plusieurs facteurs clés pour l'utilisation du charbon actif :

- Efficacité améliorée pour des températures réduites (140°C)
- Taux d'abattement plus performant avec un filtre à manches plutôt qu'un électrofiltre
- Pour une réduction plus importante, le mercure doit être oxydé au préalable
- La présence de SO₃ à un impact positif pour l'adsorption du mercure

Le prix du charbon actif se situe à environ 1000 € / tonne en fonction de la qualité du produit.

4.1.4.2 Argile : Adsorbant inorganique

Plusieurs fournisseurs proposent des produits constitués mélange de minéraux (argiles, chaux) qui offrent une alternative compétitive à l'utilisation de charbon actif ou coke de lignite.

Fournisseurs	Produits	Dosage (recommandation fournisseur)
LHOIST	Minsorb®	130 mg/Nm ³
Walhalla - Kalk	Dioxorb®	Entre 90 et 300 mg/Nm ³

En termes d'ordre de grandeur, il faut compter une consommation équivalente à la coke et lignite et de 10 à 20% supérieure à une utilisation du charbon actif.

Le coût de ces produits est compris entre 400 et 500 € / tonne.

(Prix Dioxorb : 392 €HT /t en vrac et 442 €HT /t en big bag hors transport)

Les avantages de l'utilisation d'argile de ce type sont principalement :

- NON ATEX
- Il s'agit de produit non inflammable, non explosif.
- Performance importante à des températures élevés (180°C) et donc des injections possibles en post chaudière à haute température sans risque d'ignition
- Il n'y a apparemment pas de problème d'abrasion liés à la circulation de la poudre de chaux dans les conduites et sur les filtres à manches
- Pas de présence de carbone dans les REFI

De manière générale, ces produits font intervenir des mécanismes d'**adsorption** (physique par la captation entre les couches d'argile) et d'**absorption** (chimique par le dopage en SO₃) permettant un abattement efficace du taux de mercure

Contrairement aux produits carbonés dont l'activation est réalisée à des températures >900°C, l'argile est extraite du gisement, triée, broyée et séchée à une humidité restant de 8%.

L'argile, appelée Minsorb et développée par LHOIST, se présente sous la forme d'une poudre fine et sèche et a la composition suivante:

- Phyllosilicate:70 % ±10
- Dolomie:20 % -max. 25%
- Autres: 10 % -max. 15%

Le produit Walhalla-Dioxorb CA (10) est composé de 9-10% de chaux et 10% de charbon actif.

De nouveaux produits sont actuellement développés, comme par exemple la création d'une poudre à base chaux spécialement destinée à l'élimination du mercure.

4.1.4.3 Coke de lignite

La coke de lignite est un produit très utilisé en Allemagne, avec environ 80% des incinérateurs de déchets équipés.

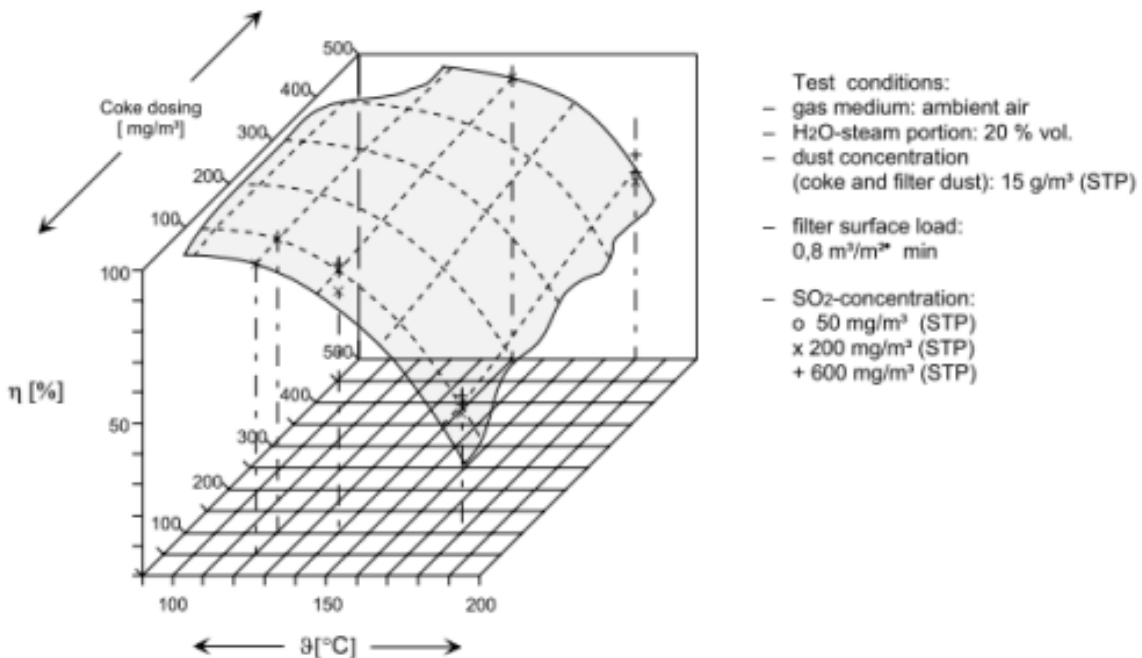
Le principal fournisseur sur le marché est le suivant :

Fournisseurs	Produits	Dosage (recommandation fournisseur)
RWE	Coke HOK	Entre 60 et 200 mg/Nm ³

Le tarif indicatif du coke de lignite se situe au départ usine entre 350 et 500 € HT/ tonne (en fonction des conditionnements proposés).

Les performances du coke de lignite sont fortement impactées par la température en présence. En effet, le taux d'efficacité d'abattement du mercure passe de 98% à 100°C à 63% à 180°C. Au-delà de 200°C, il convient de prendre des précautions pour éviter des problèmes d'auto-échauffement. D'autre part, plus la concentration de SO₂ dans les fumées est importante, plus l'efficacité du coke de lignite est importante. Le graphique suivant nous expose ce phénomène :

Etude de l'influence de la température et le dosage du coke sur les performances d'élimination du mercure (Source : RWE)



Dans le cadre de l'abattement du mercure, le coke de lignite dispose d'une surface spécifique et d'une taille de pores permettant une élimination par physisorption. Il convient de noter que la capacité d'adsorption physique du coke de lignite est nettement plus faible que pour le charbon actif.

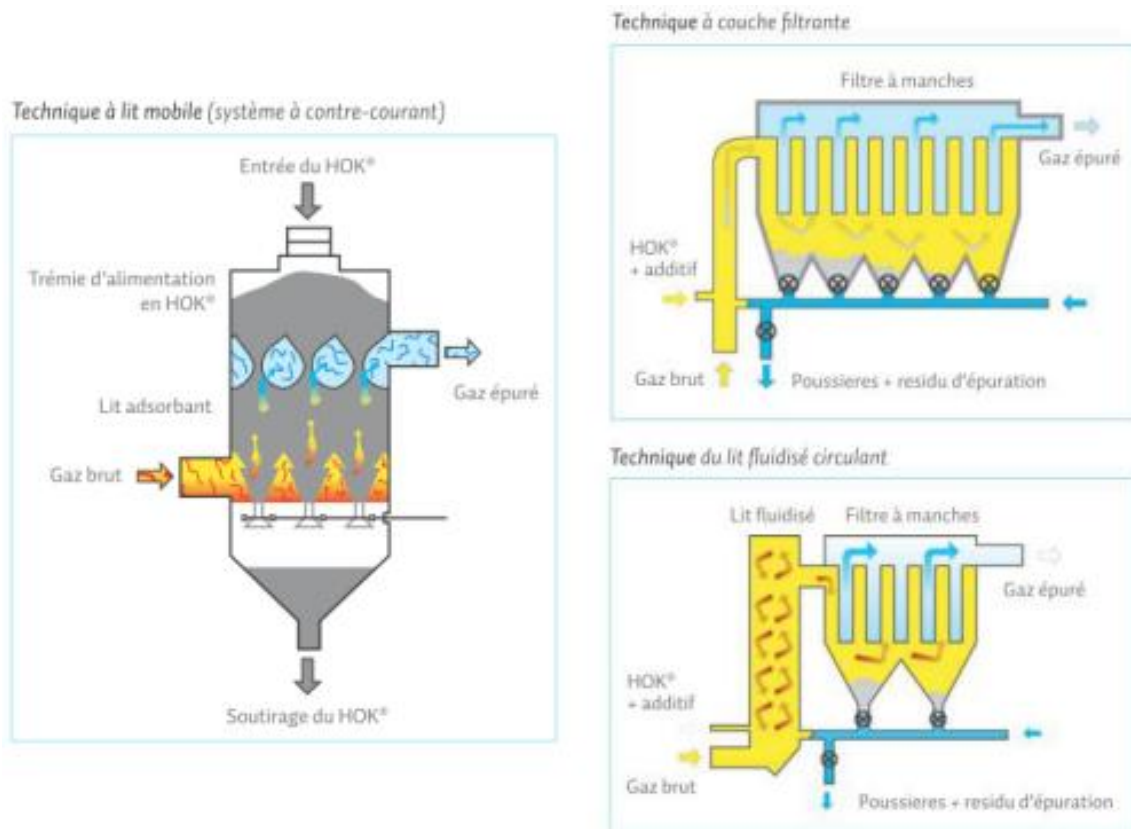
Par contre, le coke de lignite dispose d'un véritable potentiel de chimisorption pour la captation du mercure. Pour une efficacité optimale, le coke doit être imprégné d'acide sulfurique. Cette imprégnation se fait naturellement par la présence de SO₂, d'eau et

d'oxygène dans les fumées. En présence d'oxygène et d'eau, le SO_2 contenu dans les fumées est converti catalytiquement sur la surface du coke en acide sulfurique.

Le mercure élémentaire (Hg^0) réagit avec l'acide sulfurique sur le coke pour former du Hg_2SO_4 ou en HgSO_4 .

Le chlorure de mercure (HgCl_2) est dissous dans l'acide sulfurique.

Comme pour le charbon actif, le coke de lignite peut être utilisé au sein de différents procédés : (Source : RWE)



La technique à lit mobile peut être utilisée si le site ne dispose pas de filtre à manches. Ce système est onéreux en investissement et en coût d'exploitation.

Le procédé à couche filtrante peut être utilisé en cas de présence moyenne de mercure avec des faibles pointes d'émission.

4.1.4.4 Consommation en adsorbant sec sur une année pour une UVE type :

On considère une UVE type possédant les caractéristiques suivantes :

Quantité de déchets annuelle traitée	100 000 t/an
Disponibilité	8 000 h/an
Débit de fumée	6 000 Nm ³ /t
Concentration mercure en sortie de chaudière	Entre 100 et 150 µg/Nm ³
Moyenne d'émission en cheminée de mercure sur 30 minutes	1,75 µg/Nm ³

Caractéristiques choisies en référence à une usine d'incinération en Bavière, sujet du retour d'expérience

Pour respecter une émission de mercure aussi basse, l'usine pratique une injection d'adsorbant en poudre.

Adsorbant sec	Consommation moyenne par Nm ³	Consommation moyenne par an	Prix de départ usine	Prix d'exploitation par an
Charbon actif	80 mg/Nm ³	48 t/an	1000 €HT / t	48 k€ HT
Argile	110 mg/Nm ³	66 t/an	450 €HT / t	29,7 k€ HT
Coke de lignite	100 mg/Nm ³	60 t/an	500 €HT / t	30 k€ HT

L'utilisation de l'argile représente un coût moindre à l'année.

Malgré un coût d'exploitation plus important pour le charbon actif, il reste le produit le plus performant avec des capacités d'abattement du mercure supérieur à 95%.

4.2 Traitements humides et semi-humides

Les traitements humides et semi-humides seront développés en fonction de la stabilité des composés de mercure.

Abattement par lavage humide :

Les dispositifs de traitement humides des fumées sont utilisés pour réduire l'émission de HCl, SO₂ et de Hg dans l'atmosphère. Ils s'utilisent en dernier dans les systèmes de traitement des fumées, juste avant le rejet par la cheminée. Ils sont précédés par des filtres éliminant les particules solides.

Ils ont un très bon rendement d'élimination du mercure oxydé HgCl₂(g). Ils éliminent aussi les particules de taille fine (<1µm) qui ont traversé les filtres.

Le très bon rendement d'élimination du mercure oxydé HgCl₂(g) s'explique par la grande solubilité de HgCl₂ dans l'eau. Hg⁰ quant à lui n'est pas ou très peu soluble dans l'eau.

L'efficacité d'abattement du mercure d'un laveur humide seul est de l'ordre de 78%.

Abattement par lavage semi-humide :

Ce procédé économise beaucoup d'eau et de chaux car le lavage se fait par vaporisation de lait de chaux. Il est moins contraignant en termes d'exploitation que le procédé humide mais est difficile à faire varier rapidement selon les émissions. Il n'est pas flexible et plus sensible aux variations de température.

Procédé ¾ sec :

Ce procédé est un bon compromis entre efficacité et flexibilité. Il combine une vaporisation de lait de chaux constante suivie d'une injection de poudre de chaux modulable permettant selon le débit de fumée d'augmenter ou de diminuer le traitement.

L'ajout d'un injecteur de poudre de chaux sur un système de type semi humide déjà existant est possible. Cela nécessite un deuxième poste de stockage et de distribution de réactif.

4.3 Abattement hybride :

Un article scientifique Statistical estimate of mercury removal efficiencies for air pollution control devices of municipal solid waste incinerators publié en 2010, expose les résultats d'une étude menée par Takahashi. Cette étude statistique regroupe 534 données d'abattement de mercure par des équipements de traitement des fumées utilisés dans différentes usines d'incinérations de déchets ménagers. Cette étude permet de comparer statistiquement les efficacités des systèmes de TF seuls mais aussi des unités de TF combinées.

Pour comprendre correctement le tableau ci-dessous, voici les significations des abréviations utilisés :

- WS = Wet Scrubber, lavage humide.
- ESP = Electrostatic Precipitator, Electrofiltre.
- FF = Fabric Filter, Filtre à Manches.
- FA = Fixed Bed Adsorber, filtre à lit fixe.
- DSI = Dry sorbent Injection, Injection d'adsorbant sec en poudre.

Pour un taux d'élimination du mercure optimal, les dispositifs de traitement des fumées associent filtration, adsorption sur adsorbant sec et procédés humides. Ces systèmes hybrides sont par exemple ESP/FA, ESP/WS, ESP/DSI, ...

L'ordre dans lequel ils sont associés est important. Certaines combinaisons sont plus efficaces que d'autres. Les combinaisons suivantes sont particulièrement efficaces :

- ESP/DSI/FF (très classique, cf 5.3.1.)
- WS/FA
- ESP/FA
- DSI/ESP/FF/WS

Performances des équipements de TF pour l'élimination du mercure

Mean of mercury removal efficiency (X) with 95% of confidence interval, estimation error and expected removal efficiency calculated from average removal efficiency for each component air pollution control device (APCD).

	Num. of data[-]	Mean [%]	Confidence interval		Error [%]	Expected removal efficiency [%]
			Upper [%]	Lower [%]		
<i>Single type of air pollution control device (APCD)</i>						
WS ^a	55	77.8	85.0	68.4	21.2	-
ESP ^b	27	20.4	33.7	11.4	110	-
FF ^c	15	53.0	75.8	28.9	88.4	-
FA ^d	55	77.9	86.9	65.2	27.9	-
DSI ^e /ESP	42	21.7	30.5	14.9	71.6	-
DSI/FF (total)	115	74.9	79.8	69.3	14.1	-
Dry sorbent	46	74.6	82.1	65.3	22.5	-
Semi-dry sorbent	69	75.3	81.6	67.7	18.4	-
DSI + CI ^f /FF	88	81.7	85.9	76.6	11.4	-
<i>Hybrid type of air pollution control device (APCD)</i>						
WS/FA	35	96.2	98.6	90.1	8.87	95.1
ESP/FA	18	95.6	98.1	90.2	8.20	82.4
DSI/ESP/FA	13	90.1	94.2	83.7	11.7	82.7
ESP/WS	34	75.3	83.9	64.1	26.3	82.3
DSI/ESP/WS	6	81.0	92.8	58.5	42.4	82.6
DSI/ESP/FF	8	91.5	95.0	85.7	10.2	80.4
DSI/ESP/FF/WS	12	94.9	97.5	89.9	8.04	95.6
DSI/FF/WS	2	85.9	-	-	-	94.4
DSI/FF/FA	9	92.2	95.3	87.5	8.41	95.9

- ^a Wet scrubber.
- ^b Electrostatic precipitator.
- ^c Fabric filter.
- ^d Fixed-bed absorber.
- ^e Dry sorbent injection.
- ^f Dry sorbent and carbon injection (activated carbon or carbon-containing fly ash).

Tableau issue de Statistical estimate of mercury removal efficiencies for air pollution control devices of municipal solid waste incinerators, Takahashi, 2010

Control technique	Mercury reduction, %
Coal washing	30
water scrubber	6.5
Cyclone dust collector	0.1
ESP	29
FF	67
ESP + wet FGD	62
FF + wet FGD	87
ESP and wet FGD and SCR	66
ESP + wet FGD + SNCR	62
ESP + ACI	40 (mid-high S coals); <80% (PRB blends)
FF + ACI	>95%

Data accumulated from CCICED (2011), Hendricks (2011), Wang and others (2012)

Legislation, standards and methods for mercury emissions control, Dr Lesley Sloss, 2012

Wet FGD : laveur/scrubber humide
ACI : activated carbon injection (injection de charbon actif)

Le système d'injection en veine gazeuse (DSI) a une efficacité différente lorsqu'il est suivi d'un électrofiltre (ESP) et d'un filtre à manches (FF). Les systèmes d'injection en veine gazeuse n'augmentent l'efficacité de l'électrofiltre que de 2% tandis qu'il augmente celle du filtre à manches de 20%. Ceci est du fait que l'électrofiltre est plus grossier que le filtre à manches, il ne capte pas les plus petites particules. Or, la surface spécifique des particules de cendre ou de charbon actif augmente lorsque leur diamètre diminue. Ainsi, les plus petites particules transportent plus de mercure que les grosses, d'où l'inconvénient de l'électrofiltre après un système d'injection en veine gazeuse.

De plus, les erreurs d'estimation de l'électrofiltre, du filtre à manches, et du système d'injection en veine gazeuse/électrofiltre (DSI/ESP) sont élevées. En effet, l'efficacité d'un traitement des fumées dépend des conditions de fonctionnement d'une usine à l'autre. A ce titre, l'électrofiltre semble être particulièrement sensible. En effet dans le cas de températures supérieures à 170°C, le mercure se volatilise et passe à travers l'électrofiltre.

C'est pour ces raisons que depuis le milieu des années 90, les usines d'incinération de déchets municipaux au Japon remplacent leurs électrofiltres par des filtres à manches. Ces remplacements ont permis à l'état japonais d'augmenter la moyenne nationale d'élimination du mercure de 34% en 1991 à 93% en 2003.

Traitement sec ou semi-humide :

Le tableau indique que les traitements aux adsorbants sec ou semi-humide ne présentent pas de réelle différence en ce qui concerne l'abattement du mercure.

L'adsorption des cendres volantes :

L'injection supplémentaire de carbone (CI) lors de l'injection d'adsorbant en veine gazeuse (DSI) augmente l'efficacité d'abattement du système DSI/Filtre à manches de 6%. Cela montre que la part de carbone, pouvant être contenue dans les cendres volantes, joue un rôle dans la captation du mercure.

Différence entre prédiction et réalité sur les systèmes combinés :

Comme le montre ce tableau, les efficacités d'abattement des systèmes de traitement des fumées hybrides sont différentes des efficacités attendues, calculées à partir des efficacités expérimentales des systèmes de TF simples. Ceci est dû à des réactions chimiques ayant lieu au niveau de l'équipement de TF dont les causes précises sont inconnues par les chercheurs. Ces réactions induisent des conversions chimiques des formes prises par le mercure, lesquelles sont déterminantes dans l'efficacité de l'épuration des fumées.

Dans la mesure où il peut se produire des pics en amont et que l'objectif est de pouvoir atteindre au moins 90% de captation du mercure (0,5 mg/Nm³ en amont / 0,05 mg/Nm³ en aval), la mise en œuvre d'une injection d'adsorbant paraît indispensable.

4.4 L'élimination du mercure par injection d'une solution de bromures dans le flux de déchets entrants

La technologie est brevetée par Vosteen Consulting. Celle-ci consiste à injecter une solution de bromures dans le flux de déchets entrants.

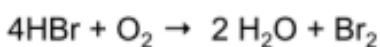
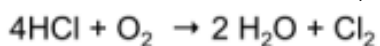
De manière plus spécifique, le produit chimique, MERQUEL développé par la société ICL-IP, contenant du bromure est ajouté aux déchets entrants avant le processus de combustion pour améliorer l'oxydation du mercure. Le produit Merquel est basé sur solution de NaBr ou de CaBr₂. Celui-ci est pulvérisé directement au niveau du convoyeur, transportant les déchets jusqu'au four.

A titre indicatif, NaBr 45%: prix moyen 1.7€/kg et CaBr 52% : prix moyen 2.25€/kg.

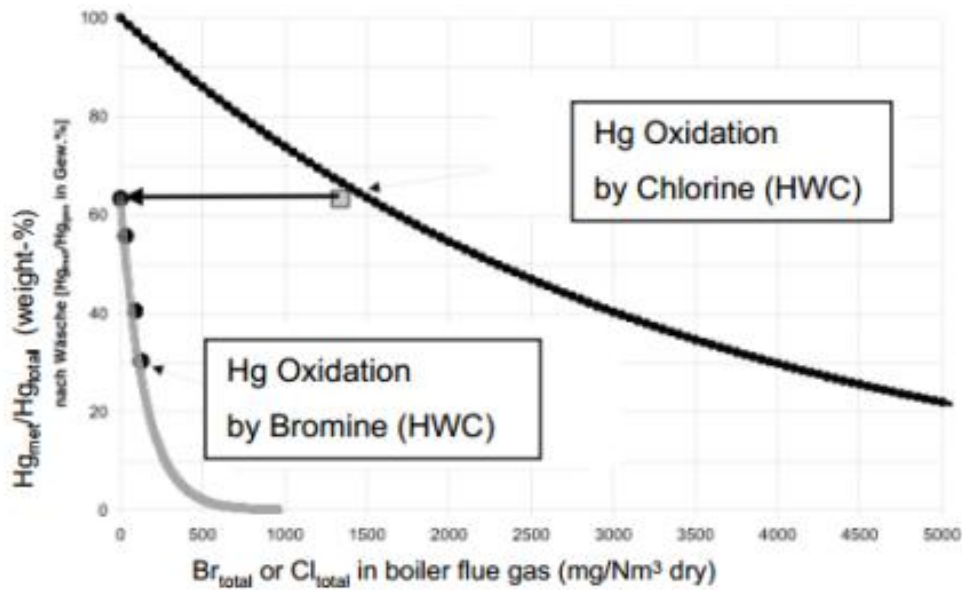
En effet, le mercure oxydé est facilement capturé au sein du traitement des fumées, alors qu'il est difficile d'éliminer le mercure élémentaire.

Le produit MERQUEL est ajouté dans les déchets entrants. A ce stade, l'ensemble du mercure se trouve sous sa forme élémentaire : Hg⁰.

Les ions Cl⁻ et Br⁻, présents ou ajoutés, vont réagir pour former du HCl et HBr. Au refroidissement des fumées, à partir de 1000°C, les réactions suivantes interviennent :



Le bromure est plus de 25 fois plus efficace pour l'oxydation du mercure élémentaire que le chlorure.



Graphique de comparaison de l'efficacité d'oxydation du Br et du Cl. L'axe des ordonnées représente le ratio entre le Hg élémentaire et le Hg total.

Ainsi le mercure élémentaire Hg^0 est oxydé par le Br_2 pour former du $HgBr_2$.

Il est possible qu'une réémission de mercure élémentaire soit présente par des phénomènes de réduction qui ont lieu au niveau de la chaîne de traitement des fumées. Pour diminuer cet effet négatif à la captation du mercure, il est possible d'injecter dans les fumées du soufre afin de former du HgS , non toxique.

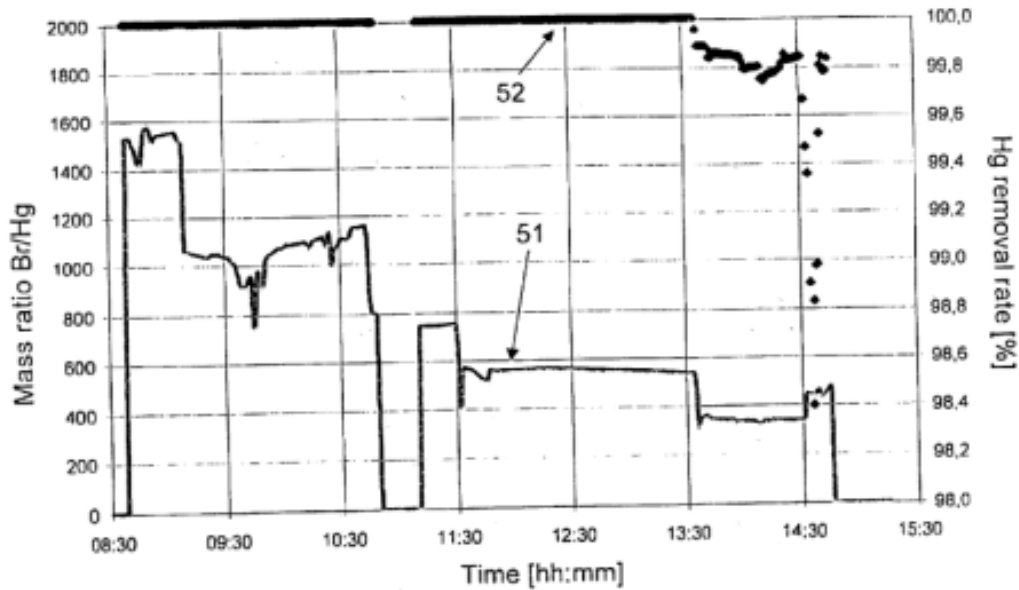
Ce procédé est particulièrement efficace lorsqu'il est couplé à un traitement des fumées de type humide, puisque le mercure oxydé est très soluble dans l'eau.

Ce procédé est fortement utilisé en Chine et aux Etats-Unis au niveau des centrales thermiques au charbon.

Ce procédé a notamment été testé au sein de l'usine d'incinération des déchets de Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen en Allemagne.

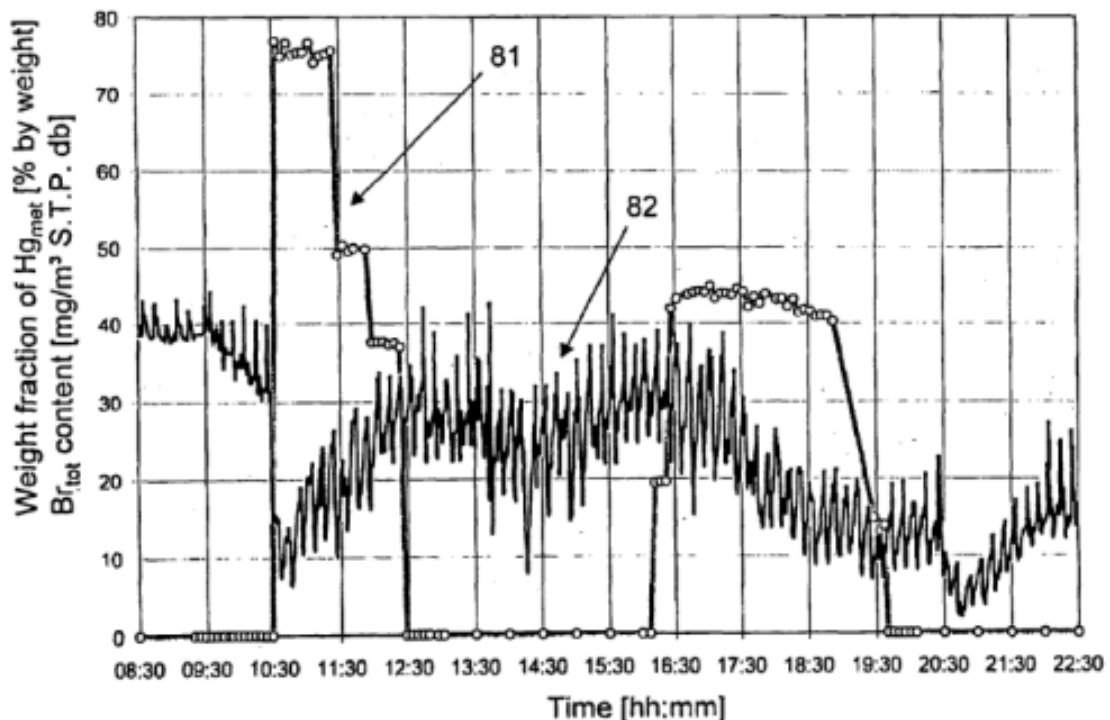
Le brevet, datant de 2005, déposé par Vosteen et al., présente les résultats suivants :

Graphique présentant l'évolution de l'efficacité d'élimination du mercure (courbe 52) par rapport à ratio massique Br total / Hg total (courbe 51).



Nous pouvons remarquer qu'en dessous d'un certain ratio (400 Br/Hg), l'efficacité d'élimination du mercure passe de 100% à 98,4%.

Graphique présentant l'évolution de la quantité de mercure (courbe 82) par rapport au dosage de bromure (courbe 81).



Au premier pic d'injection de bromure, à 10h30, la quantité de mercure diminue fortement. De même, lors du renouvellement de l'injection de bromure, à 16h, la quantité de mercure diminue progressivement.

De plus, l'addition de bromure a augmenté de manière importante la quantité de mercure adsorbée par les cendres volantes sous l'électrofiltre. La quantité de mercure dans les cendres volantes captées était de 2-5 mg/kg avant l'expérience. Après l'expérience, on constate une concentration de mercure dans les REFIDND de 55 mg/kg.

Remarques sur les effets de l'injection de bromure :

L'apport de brome par des déchets au sein d'une UVE est susceptible d'engendrer la présence de dioxines bromées.

Majoritairement, les dioxines bromées se forment lors du refroidissement par une réaction appelée synthèse *de novo*. La synthèse *de novo* est la formation des dioxines à partir d'atomes élémentaires (carbone, oxygène, hydrogène, et halogènes), à des températures allant de 250 à 500°C, et en présence de catalyseur (Cu(II) et Fe(III)).

Toutefois, dans le cas d'une combustion des déchets bromés, la température atteinte en post-combustion (850°C) et une injection d'air secondaire appropriée permettent de détruire les dioxines présentes dans le déchet et les fumées issues de leur combustion. La qualité de la combustion est un élément essentiel pour la formation de dioxines.

Un essai expérimental confirme que de fortes concentrations de brome n'influencent pas la quantité totale de dioxines halogénées, présentes dans les fumées brutes d'un incinérateur, si la combustion est bien contrôlée.

Source: VEHLW J., BERGFELDT B., HUNSINGER H., JAY K., « Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities », APME / Forschungszentrum Karlsruhe / EBFRIIP, 2002

4.5 Le procédé MercOx : oxydation et élimination du mercure

Le procédé MercOx, breveté, a été développé par la société suédoise .GOTAVERKEN MILJO.

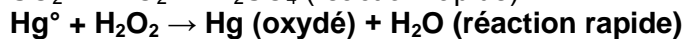
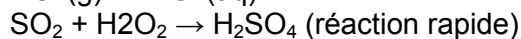
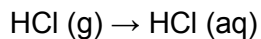
MercOx (Mercure oxydation) est un procédé d'épuration par voie humide qui applique un mélange acide de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'un additif comme un liquide de lavage par lequel le mercure élémentaire est oxydé en une forme soluble dans l'eau. L'additif assure l'oxydation du mercure élémentaire et empêche que le mercure oxydé soit réémis du liquide de lavage.

Ce procédé permet également l'abattement du SO_2 et du HCl. La quantité de peroxyde d'hydrogène dosé dans la tour de lavage dépend de la concentration de polluants en entrée. Le dosage de l'additif est maintenu à un niveau constant.



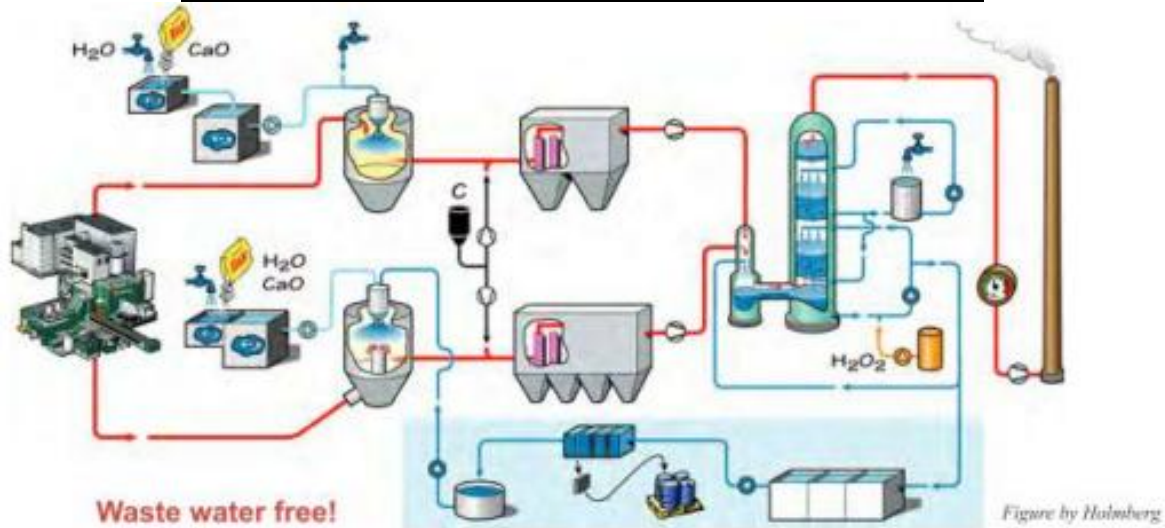
Tour de lavage MercOx

Les réactions associées à l'injection de peroxyde d'hydrogène sont les suivantes :



Cette solution a été éprouvée sur l'incinérateur de déchets dangereux de SAKAB en Suède, depuis 2002.

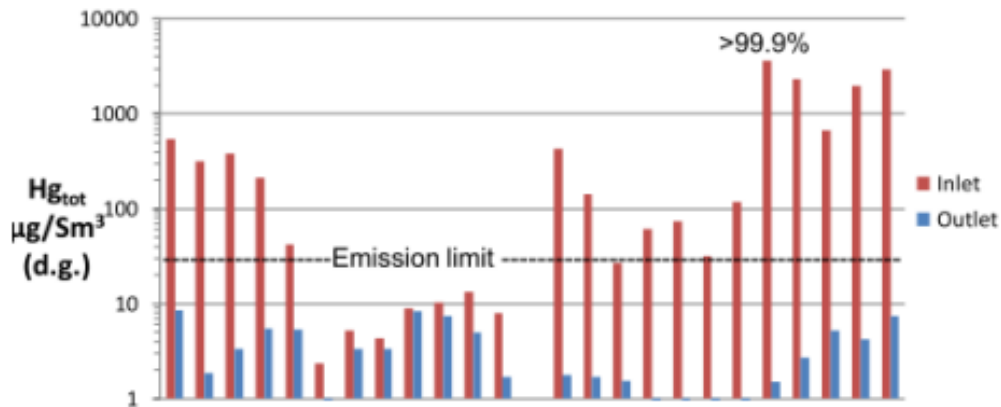
Schéma d'implantation de procédé MercOx sur le site SAKAB



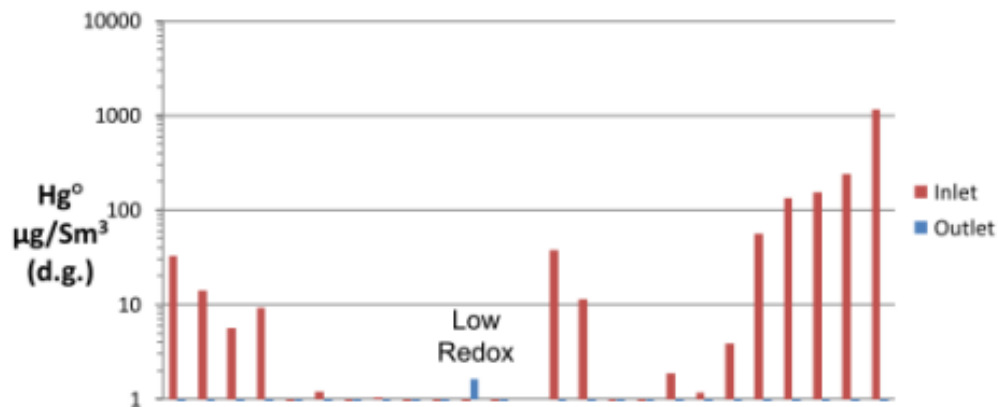
Le système est positionné en aval des filtres à manches.

Les expérimentations menées au niveau de cette usine ont montré des résultats concluants concernant la captation du mercure et la gestion des pics d'émission, avec une forte capacité tampon sur les émissions de mercure.

Graphique représentant les quantités de mercure total en entrée et sortie du système



Graphique représentant les quantités de mercure élémentaire en entrée et sortie du système



* Définition :

Sm^3 : Standard Temperature and Pressure (1 atm, 0°C)

Nm^3 : Normal Temperature and Pressure (1 atm, 20°C)

Nous pouvons observer que le procédé MercOx présente une bonne efficacité pour l'oxydation du mercure élémentaire et la captation du mercure total. Le retour d'expérience est concluant et permet un respect des limites d'émissions.

Coûts de l'opération et de l'exploitation

Le prix du projet de l'usine suédoise était d'environ 2,8 millions d'euros (en 2002), comprenant un ventilateur et le traitement de l'eau.

Ce laveur MercOx fonctionne pour un débit des fumées de 60 000 + 90 000 Nm^3/h . Le système permet également le traitement du HCl et du SO_2 . L'unité de lavage installé prévoit une récupération d'énergie par condensation des gaz de combustion.

Le prix pour le peroxyde hydrogène est d'environ 0,7-0,8 €/kg (pour une solution concentrée à 100% de H_2O_2) et dépend principalement de la distance de transport et de la concentration. Le choix le plus économique est une solution à 50% massique. Les solutions à 35% et 20% sont également largement disponibles. A titre d'exemple, Akzo Nobel et Degussa sont deux fournisseurs.

Le coût d'exploitation varie en fonction de plusieurs facteurs et doit être estimé au cas par cas. De manière générale, un coût de fonctionnement typique pour un laveur fonctionnant avec 100 000 Nm^3/h et 100 mg SO_2/Nm^3 est de l'ordre de 10 €/h.

Remarques sur les conditions de stockage et d'utilisation du peroxyde d'oxygène :

Le peroxyde d'hydrogène se décompose dans une réaction exothermique de dismutation en eau et dioxygène. Si les thermies produites ne sont pas évacuées assez rapidement, des phénomènes d'auto-accélération et d'auto-combustion peuvent se produire et conduire alors à une explosion.

La stabilité du peroxyde d'hydrogène est très sensible à :

- la chaleur, la lumière
- la contamination d'autres espèces (rouilles, ...)
- les actions mécaniques (frottement, choc)

Ces aspects imposent des conditions de stockage et de manipulation du peroxyde dans des conditions particulières. Le stockage doit se faire à l'abri d'une source énergétique et peut nécessiter une enceinte réfrigérée. Le matériel utilisé devra être en acier inoxydable.

En général, l'eau oxygénée commercialisée est dite "stabilisée" et contient des agents permettant de complexer ou d'adsorber les impuretés en solution.

4.6 Autres pistes de traitement du mercure indiquées dans la littérature

Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents, Jongsoo Jurnga, Tai Gyu Leec

L'utilisation de plusieurs adsorbants a été étudiée afin de trouver certaines alternatives au charbon actif.

Parmi ces produits, la Zéolite et la Bentonite présente une capacité d'adsorption beaucoup plus faible que pour une utilisation du charbon actif (Quantité de Hg éliminé sont 9,2 et 7,4 µg de Hg par gramme de Zéolite et Bentonite respectivement).

Par contre, dans le cadre de cette analyse, l'utilisation du charbon de bois a montré des résultats comparables au charbon actif pour l'adsorption du mercure.

Sorbent type	BET Surface spécifique (m ² /g)	Surface des Micro-pore (m ² /g)	volume des Micro-pores (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Densité (g/l)
Zeolite	24.5	11.3	0.0057	10.6	720
Bentonite	24.8	5.8	0.0029	9.6	922
Wood char	327.4	215.7	0.1088	2.9	167
Activated carbon (Norit[®] Co.)^a	≈1000	NA	NA	NA	468
Iodine-impregnated activated carbon (Roth Co.)	≈1000	NA	NA	NA	444
Sulfur-impregnated activated carbon (Norit[®] Co.)^b	≈1000	NA	NA	NA	566

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) permet d'expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide et permet la mesure de la surface spécifique. La valeur de surface spécifique ne doit pas être considérée comme critère de choix d'un produit étant donné que d'autres mécanismes (chimisorption, ...) interviennent dans le traitement du mercure. C'est notamment le cas des argiles et zéolithe.

Bien que le charbon de bois possède une surface spécifique 3 fois plus faible que le charbon actif, ce type d'adsorbant présente une bonne capacité de captation du mercure comparable au charbon actif commercialisé.

Par conséquent, son étude est intéressante dans l'objectif de diminuer les coûts de préparation. Cette alternative au charbon actif peut constituer une voie de valorisation du charbon de bois résultant de gazéification de déchets biomasse.

Cependant, il convient de mettre en exergue que l'utilisation de sous-produit pour la captation de polluants à l'état de traces ne constitue pas aujourd'hui une solution satisfaisante. Une étude précise de la teneur en métaux et produits organiques persistants (POP) de ces sous-produits doit être menée.

Silver impregnated carbon for adsorption and desorption of elemental mercury vapors Karatza, 2001

L'imprégnation du charbon avec 40% nitrate d'argent semble très efficace. L'expérience a été réalisée sur un lit fixe d'adsorbant. Quand la température du lit augmente, la quantité de Hg adsorbée par le charbon actif diminue.

La désorption et la réutilisation possible du sorbant est possible mais coûteuse.

[Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents](#)
Jung, 2002

La zéolite et la bentonite ne sont pas des adsorbants efficaces (7%) pour le mercure comparés au charbon actif. L'imprégnation de soufre ne semble pas améliorer leurs performances.

A l'inverse le charbon de bois et le charbon actif sont beaucoup plus efficaces (95%). Le charbon de bois pourrait être considéré comme une alternative moins onéreuse au charbon actif.

[Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury](#)
Lee, 2006

Le coke de pétrole est une source de carbone à moindre prix et contient du soufre (7%). Le soufre est très peu réactif puisque fortement lié à la matrice carbonée.

La pyrolyse du coke de pétrole permet d'en extraire le soufre et améliorer son rôle dans l'élimination du mercure.

L'efficacité d'adsorption du coke de pétrole n'est que de 65%. Cependant, la pyrolyse de celui-ci est plus simple et moins onéreuse que la fabrication de charbon actif.

[Novel sorbents for mercury emissions control from coal-fired power plants](#)
Lee, 2008

L'imprégnation du charbon actif par du Chlorure de cuivre (CuCl_2) montre des bons résultats pour la captation du mercure.

L'imprégnation d'argile avec du CuCl_2 permet une oxydation importante du mercure élémentaire.

Par contre, sa capacité d'adsorption du $\text{Hg}(0)$ est faible. Pour atteindre une efficacité optimale, il convient de coupler l'injection de ce produit à une co-injection avec du charbon actif. La capacité d'abattement est de 100% en lit fixe.

[Regenerable sorbents for mercury capture in simulated coal combustion flue gas](#)
Rodriguez-Perez, 2013

Dans les centrales à charbon, l'utilisation de charbon actif associée à des nanoparticules d'or (5%) est efficace et durable pour la capture du mercure.

Le coût d'exploitation est compensé par la durabilité du procédé.

Plus spécifiquement, la captation du mercure dépend de la rétention de $\text{Hg}(0)$ par l'amalgame avec l'or et de la rétention de Hg oxydé sur le support de charbon actif en présence de chlorures.

Les résultats indiquent une valeur de 100% d'efficacité sur plusieurs cycles.

A une température de 240°C, le sorbant peut être régénéré et le $\text{Hg}(0)$ récupéré, puis collecté au sein d'un container.

5 Méthodes de mesure en continu du mercure dans les fumées

Les rejets des incinérateurs ont fait l'objet de contraintes réglementaires de plus en plus sévères, ce qui a provoqué l'évolution technique des fours d'incinération et le développement d'unités de traitement des fumées. Le tableau suivant reprend cette évolution pour le mercure.

Année	Hg en mg/Nm ³
1900	0.5
<1970	0.5
1970-1980	0.5
1980-1990	0.2
>1990	<0.05

Tableau : Evolution des contraintes relatives aux émissions de mercure provenant des incinérateurs en France (en mg/ Nm³)

En Allemagne, les émissions de mercure par les UVE sont également réglementées. La moyenne journalière ne doit pas dépasser 30 µg/m³ et la moyenne sur trente minutes ne doit pas dépasser 50 µg/m³. L'ensemble des pays européens est concerné par les directives européennes en termes d'émissions atmosphérique (IED : Industrial Emissions Directive).

5.1 Méthodes et fournisseurs

Il existe plusieurs méthodes de mesure de concentration en mercure dans les fumées émises à la cheminée. Toutes sont extractives, c'est-à-dire qu'une sonde réalise des prélèvements. Lorsque les prélèvements sont réalisés en continu, l'analyse du mercure est dite continue.

5.1.1 Convertisseur

Ces méthodes de mesure permettent de déterminer la concentration en Hg[°]_(g) dans le flux de gaz. Cependant, même si dans la cheminée le mercure se trouve en grande partie sous la forme Hg[°]_(g), il existe encore d'autres espèces du mercure, notamment HgCl_{2(g)}. Or, c'est la quantité totale de mercure rejetée dans l'atmosphère qu'il faut contrôler. D'où la nécessité d'un convertisseur qui transforme les formes oxydés du mercure contenu dans l'échantillon en mercure élémentaire Hg[°]. La mesure réalisée ensuite indique la concentration totale du mercure dans les gaz de rejet.

Il existe plusieurs méthodes de conversion :

- Chimie humide $\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Hg}^\circ + \text{SnCl}_4$
- La thermocatalyse chauffage entre 200-800°C et passage sur un catalyseur.
- La haute température (cellules de quartz chauffées à 1000°C)

5.1.2 Préconcentration

Certains analyseurs réalisent une préconcentration du mercure en piégeant le mercure d'un échantillon sous forme d'amalgame sur de la feuille d'or par exemple, puis en chauffant cette amalgame, le mercure retourne à l'état vapeur et la spectrométrie est réalisée. En augmentant la concentration du mercure, l'erreur relative lors de la mesure est diminuée et la limite de détection est abaissée.

Exemple de l'analyseur SM4 proposé par la société ACW, Mercury Instrument :

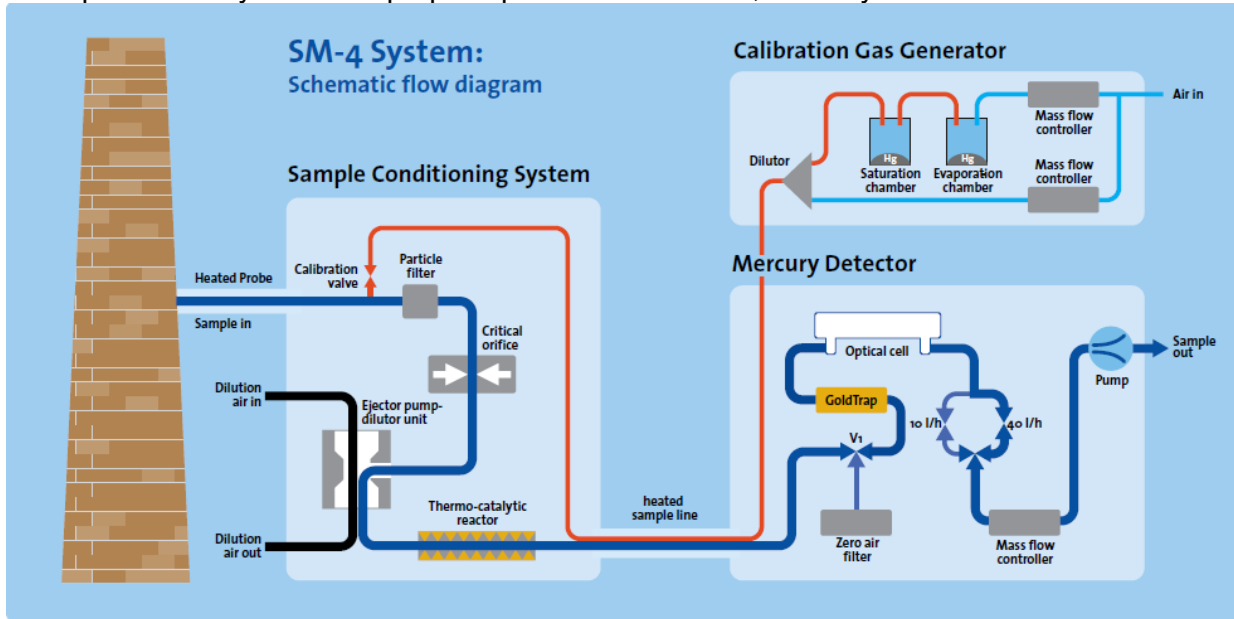


Schéma du trajet suivi par le flux de gaz à travers les éléments de l'analyseur SM4.

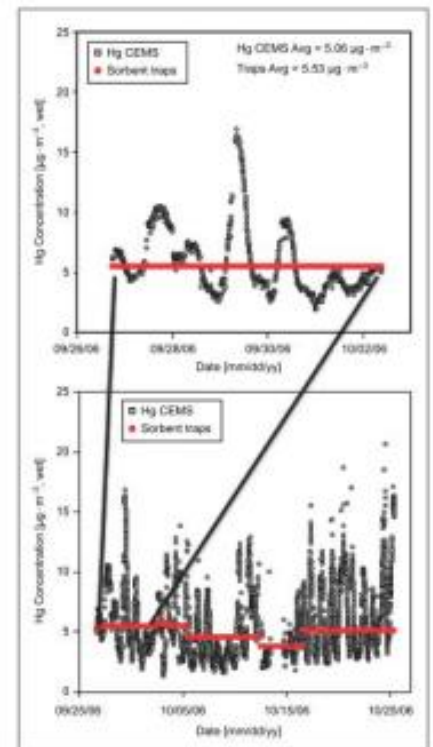
5.1.3 Méthodes de mesure du mercure

On recense deux principales méthodes de mesure du mercure :

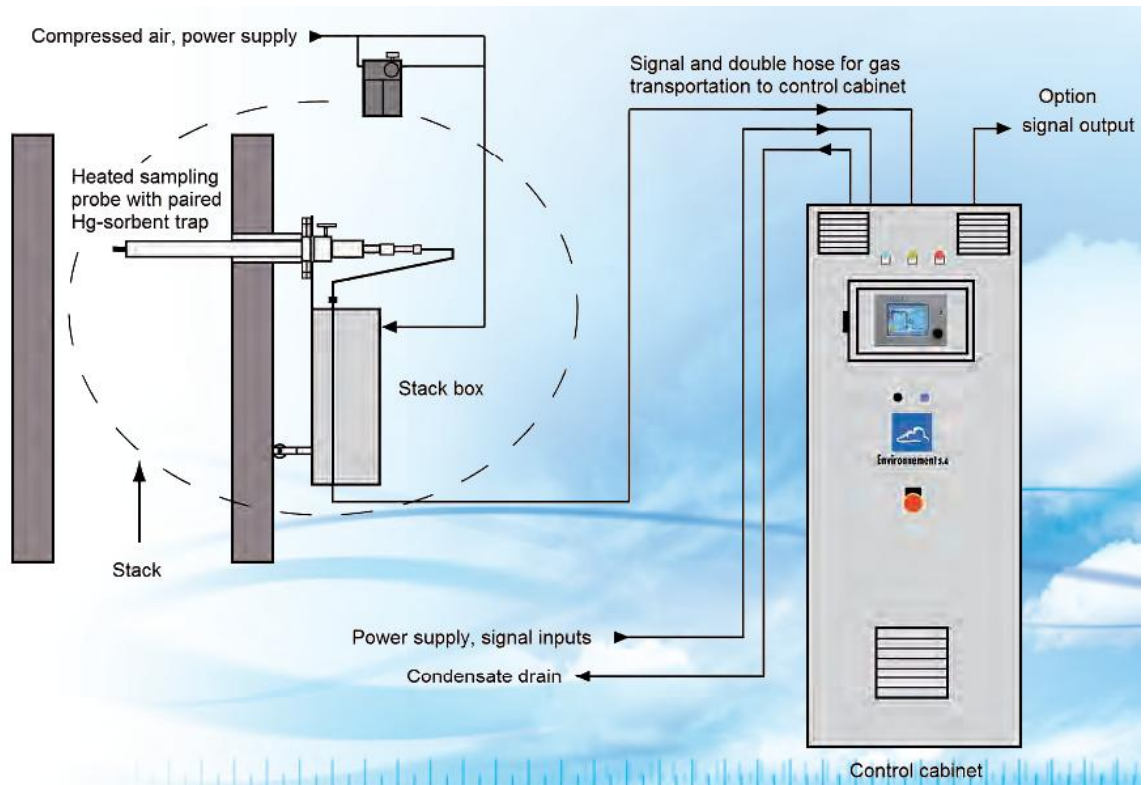
L'analyse par adsorption sur piège :

La quantité de gaz de cheminée prélevée en cheminée est passée à travers des pièges à mercure (Hg-sorbent trap) constitués en général de charbon actif iodé pendant la durée nécessaire à leur saturation. Ces pièges sont ensuite envoyés à un laboratoire pour une analyse qui révèle alors la quantité totale de mercure émise sur la durée d'utilisation du piège. On en déduit ensuite la valeur moyenne prise par la concentration en mercure dans les émissions sur cette durée. A ce titre, comme le montre la figure ci-à droite, il n'est pas possible d'identifier des pics d'émission contrairement à un système de mesure en continu.

L'adsorption par piège est moins complexe qu'un système de mesure en continu du mercure. Son utilisation est intéressante dans le cas d'une demande de précision importante sur des mesures de concentration très faibles.



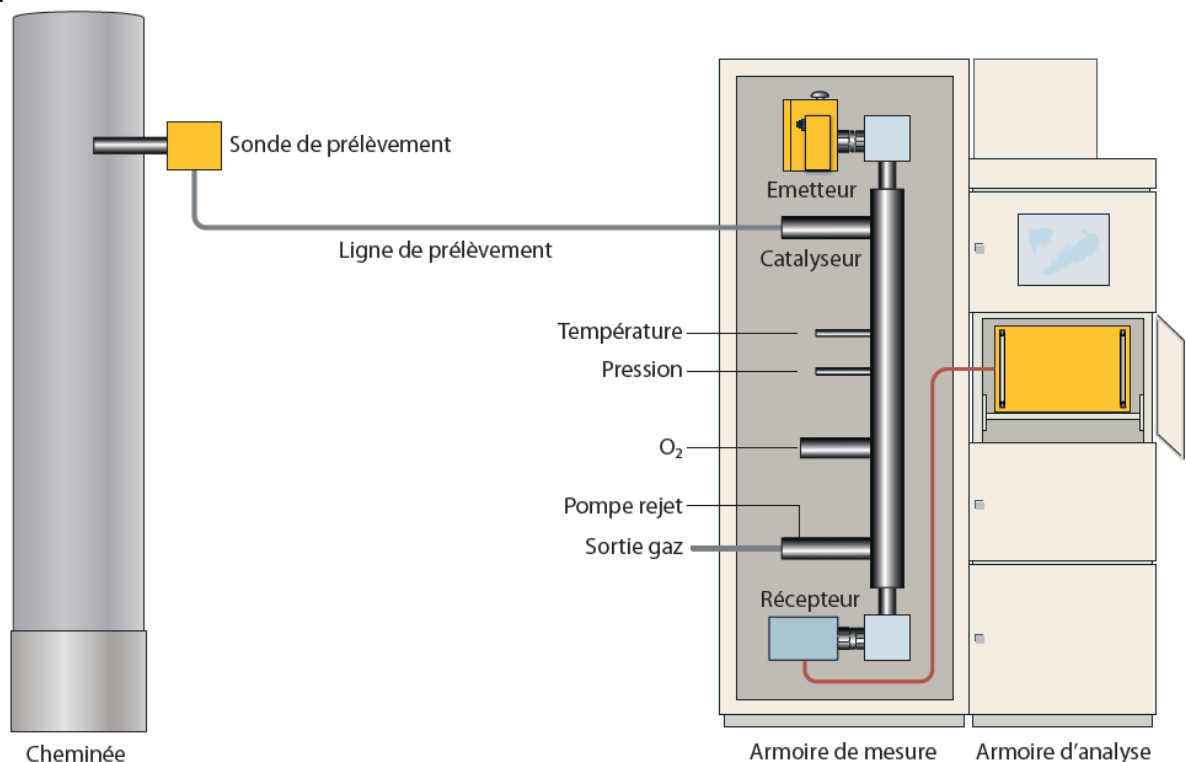
Comparaison du suivi mercure en continu (en noir) et par piège adsorbant (en rouge)
(Source: Experiences with mercury emissions monitoring using sorbent traps in the US, V. SCHMID, 2011)



Présentation schématique de l'analyseur Ames-M de la société Environnement SA.

L'analyse par absorption spectroscopique :

Un échantillon de gaz est prélevé en continu et traversé par un rayonnement UV. Le spectre et l'intensité obtenus après la traversée permettent la détermination de la concentration en mercure. Cette méthode permet d'afficher la concentration en mercure des émissions en temps réel.



Présentation générale du système Opsis utilisant la spectroscopie par absorption différentielle

5.1.4 Synthèse des fournisseurs et produits du marché

Ce tableau synthétise les méthodes utilisées par les fournisseurs que nous avons interrogés :

Fournisseur	Nom de produit	Technologie de conversion	Technologie de mesure	Limite de détection	Plage de mesure	Prix catalogue
Durag	HM1400TRX	Thermocatalyse	Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CVAAS)	<1 µg/Nm ³	0-45 µg/Nm ³ et 0-450 µg/Nm ³	Entre 70 000 à 85 000 €
ACW	SM4	Thermocatalyse	Cold vapor atom absorption spectrometry (CVAAS) with amalgamation	<0,01 µg/Nm ³	0.05-500µg/m ³	128 870 €
Sick	Mercem300Z	Haute température	Atomic Absorption Spectrometry (AAS)	Non déterminée	De 0-10 µg/m ³ à 0-1000 µg/m ³	93 000 €
Environnement SA	AMESA-M	Pas de conversion	Piège de charbon actif	<1 ng/Nm ³	illimité	20 000 €
Ecomesure	Mercury Freedom	Thermocatalyse	Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CVAAS)	2 ng/Nm ³	Jusqu'à 300 µg/m ³	Non déterminé
Nereides Sales	Opsis AR602Z/Hg	Thermocatalyse	Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)	0,5 µg/Nm ³	De 0-45 à 0-1000 µg/Nm ³	Entre 60 000 et 80 000 €
Seefelder Messtechnik GmbH & Co	Hg-CEM	Thermocatalyse	Cold vapor atom absorption spectrometry (CVAAS) avec piège en or	<0,01 µg/Nm ³	De 0 à 75 µg/Nm ³	60 000 €
Thermo Scientific	80i	Thermocatalyse	Cold vapor atomic fluorescence analysis	2 ng/m ³	0-50µg/m ³	Non déterminé

Le temps de réponses des analyseurs est compris entre 40s et 3 min suivant les modèles.

Tous ces analyseurs sont certifiés par le groupe TÜV Rheinland qui est un organisme de certification de référence dans le monde de l'analyse.

Les techniques de mesure sont toutes extractives à l'exception de l'Opsis AR602Z/Hg qui permet de réaliser la mesure de certain polluant directement dans la cheminée.

Attention : Dans le tableau précédent ne figure pas le prix d'exploitation par an. Cette grandeur peut varier fortement d'un fournisseur à l'autre. Son prix est difficile à évaluer car il dépend de nombreux facteurs :

- la concentration moyenne en mercure : les réactifs, adsorbants et catalyseurs utilisés saturent plus ou moins vite.
- la quantité de poussière : les filtres doivent être nettoyés.
- la concentration en autres gaz agressifs.
- la localisation géographique de l'usine et les moyens à disposition sont primordiaux pour garantir un délai rapide d'intervention et une possibilité de télédiagnostic.
- Les pannes éventuelles.

De manière générale, les coûts d'exploitation sont compris en 500 et 2000 €HT par an suivant les modèles.

L'intervalle de maintenance moyen est compris entre 2 et 6 mois.

5.2 Conclusions du rapport ADEME 2004 « Test d'un système de mesure en continu du mercure sur une UIOM »

L'étude menée par l'ADEME, visant à déterminer la pertinence des analyseurs présents sur le marché pour la mesure en continu du mercure, indique les résultats suivants :

Tableau comparatif des analyseurs
(La notation est faite de la façon suivante : 0 = médiocre, 1 = neutre, 2 = intéressant)

	MERCEM (SICK)	Hg-CEM (ESI)	SM-3 (Mercury Instruments)	Hg200 (OPSIS)	HM 1400 TR (DURAG)
Critères Procédés					
Composés analysés	1	2	2	1	1
Principe d'analyse	2	2	0	2	2
Temps de réponse	0	1	2	1	2
Calibration	2	2	2	2	2
Génération de résidus	0	2	2	2	1
Encombrement	0	1	2	2	0
Maintenance	1	1	2	1	1
Critères économiques					
Investissement	1	1	2	0	2
Coûts d'exploitation	0	0	2	1	1
Critères divers					
Référence	2	1	1	1	2
TÜV	2	2	2	0	2
TOTAL	11	15	19	13	16

En appliquant cette méthode de notation, trois analyseurs émergent de l'ensemble :

- Hg-CEM d'ESI
- SM-3 de Mercury Instruments
- HM 1400 TR de DURAG

Le MERCEM de SICK a une bonne sensibilité et une limite de détection basse. Le principe d'analyse comporte un piège en or permettant d'éviter les interférences. Cependant la mesure ne se limite qu'au mercure sous forme gazeuse, n'analysant que le flux gazeux préalablement filtré. D'autre part le procédé de conversion se fait en phase aqueuse, générant des effluents riches en SnCl_2 . SICK a un bon retour d'expérience sur son analyseur, mais le procédé est moins innovant. L'équipement n'est donc pas retenu pour cette étude.

De même, l'appareil Hg-200 de OPSIS ne mesure que le mercure en phase gazeuse. Bien qu'ayant une bonne précision sans interférence grâce à un piège en or, l'analyseur semble plus adapté pour les mesures laboratoires (aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide) et l'air ambiant. Les prélèvements à l'émission nécessitent l'ajout d'un élément de dilution avant analyse, engendrant une possible perte de définition.

Les trois autres analyseurs retenus ci-dessus ont des conditions d'utilisation similaires, notamment en ce qui concerne leur calibration, leur adaptabilité sur un site et leur maintenance. Ils présentent une précision suffisante pour détecter des concentrations inférieures à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au minimum.

Cependant sur les trois analyseurs, seuls le Hg-CEM et le SM-3 mesurent le mercure total. Le HM 1400 TR de DURAG n'est donc pas retenu, car la spéciation du mercure dans les fumées est trop variable pour pouvoir estimer que le mercure particulaire est négligeable. Il faut rappeler que la distribution entre le mercure élémentaire ionique et particulaire a été estimée à 20/60/20 % dans une étude menée par l'USEPA.

Le choix doit donc se faire entre le SM-3 et le Hg-CEM. Or le SM-3 de Mercury Instruments filtre le gaz prélevé avant de l'analyser. Le fournisseur prétend que l'ensemble du mercure est désorbé, du fait, de la haute température à laquelle est effectuée la filtration (180°C). Dans le Hg-CEM, la filtration se fait directement sur un filtre catalytique. La sonde de prélèvement chauffée à 610°C avec un catalyseur intégré présente un caractère innovant et permet bien de mesurer le mercure total.

D'autre part, le SM-3 n'est pas équipé, ni de piège en or, ni de spectromètre à double faisceau, par conséquent aucune mesure n'est prise pour éviter les interférences.

Le Hg-CEM de EnviroService International paraît donc plus fiable et plus adapté à la mesure de faibles concentrations de mercure en UIOM

Nota : Concernant les technologies d'analyseurs du mercure, le marché a évolué depuis cette étude menée en 2004. Par exemple, le fournisseur Sick a développé un nouveau produit appelé MERCEM 300Z

5.3 Remarques générales sur l'analyse

Plage de mesure :

La valeur limite d'émission d'une usine d'incinération d'OM est de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$. Cependant il est important de pouvoir mesurer des concentrations bien plus élevées car des pics plus ou moins longs et importants peuvent apparaître. Certains pics d'émission de mercure dépassent les $120\mu\text{g} / \text{m}^3$ de fumées pendant plusieurs jours.

Mesure en temps réel :

La mesure en temps réel du mercure proposée par de nombreux fournisseurs s'avère très utile. Lorsque l'analyse est faite en cheminée, elle permet de visualiser les pics d'émission mais ne permet pas de les atténuer même avec une rétroaction sur l'injection d'adsorbant. En effet, l'inertie des phénomènes de relargage est trop grande. Une fois le pic d'émission constaté en cheminée, on ne peut plus l'atténuer.

Mesure de spéciation :

Certains des fournisseurs permettent d'évaluer la spéciation du mercure en cheminée. Cette option est très intéressante pour la recherche. En revanche, les normes en vigueur ne demandent pas l'étude de la spéciation. Les normes établis en Allemagne ou aux États-Unis concernent le mercure total.

Les fournisseurs d'analyseur permettant de réaliser une spéciation du mercure sont les suivants :

- Thermo scientific
- Durag
- Sick
- Nereides Sales
- Ecomesure
- ACW

Les pics d'émission :

Il semblerait que le mercure réagit comme les dioxines en générant des pics mais selon des mécanismes différents. Pour les PCDD/F, des phénomènes de reformation lors des phases de démarrage ou à des effets mémoire dans les laveurs, induise un relargage d'émission des PCDD/F. Pour le mercure, il semble se produire soit un phénomène de relargage lors des phases transitoires (accumulation puis désorption de mercure), soit une augmentation des teneurs en entrée TF en régime établi (augmentation de la teneur en mercure dans les déchets).

Pour le mercure, une augmentation de la quantité de charbon actif injecté lors d'un pic limite l'amplitude de ce pic. Or, pour augmenter l'injection de charbon actif, il est nécessaire de repérer le pic avant son arrivé en cheminée. L'utilisation d'un analyseur continu en amont du système de traitement est alors justifiée.

Pour plus d'information sur cette méthode, voir le chapitre suivant, Retour d'expérience sur un établissement public de valorisation des déchets ménagers en Bavière.

Amalgame du mercure :

Contrairement aux autres polluants contenus dans les fumées d'incinération, le mercure peut former des amalgames avec les métaux constituant les lignes d'échantillonnage du système d'analyse. De ce fait, les analyseurs de mercure sont le plus souvent uniquement dédiés au mercure car ils sont fabriqués en matériau évitant les amalgames et les effets mémoire. Par exemple, pour le SM4 de ACW, toutes les parties qui entrent en contact avec l'échantillon sont fabriquées en PFA (perfluoroalkoxy) ou revêtues de silice, ce qui garantit un effet de mémoire minimum. De plus, toutes les pièces sont chauffées afin que le mercure ne soit pas retenu dans la sonde.

Cependant certains analyseurs comme l'Opsis AR602Z/Hg, peuvent réaliser, en plus de la mesure du mercure total, celles de nombreux autres gaz demandés par la législation, comme par exemple, NO_x, SO₂, CO, CO₂, NH₃, H₂O, HF, et HCl.

6 Retour d'expériences : prélèvements, mesures du mercure et gestion des pics

Le mercure est une espèce complexe dont le comportement est très influencé par son environnement (température, Ph, autres espèces chimiques). L'étude appliquée du mercure dans un milieu industriel permet d'appréhender certaines de ses spécificités.

Dans le cadre d'une UVE ou centrale thermique au charbon, nous pouvons observer des phénomènes de pics d'émission récurrents. Ces pics d'émission sont identifiables grâce à la mise en œuvre d'un analyseur continu. En effet, ces pics ne sont généralement pas détectables lors des mesures réglementaires standards, qui sont ponctuelles.

En France, le retour d'expérience sur la gestion des émissions de mercure en incinération est limité. Par conséquent, il est nécessaire de prendre en considération les retours d'expériences des autres pays, tel que l'Allemagne qui dispose de plusieurs UVE équipées d'une analyse en continu du mercure.

De plus, la présence de pics pose la question de l'indicateur caractéristique de la pollution rejetée. Au vu du caractère aléatoire des pics, une mesure ponctuelle ne permet pas d'avoir une évaluation de l'impact environnemental du flux annuel de mercure émis.

6.1 Focus sur une UVE française

L'UVE en question possède la particularité d'être équipé d'un analyseur de mercure en continu. Cette spécificité nous offre un retour d'expérience en termes de gestion de la concentration du mercure et étude de la nature des pics de mercure.

Nature et réflexion autour des pics de mercure

Les pics de mercure dans les rejets atmosphériques se caractérisent par une brusque montée de la concentration en mercure.

Durée des pics : de quelques heures (2 – 3 h) jusqu'à plusieurs jours (3 jours enregistré par l'UVE) ;

Forme des pics : croissance brusque au départ, redescente aléatoire (soit de manière assez rapide, soit progressive) ;

Répartition suivant les fours : La formation des pics peut subvenir de façon totalement aléatoire sur chacun des fours, pas de liaisons détectées entre les 2 fours. Pour information, malgré les mélanges en fosse par gerbage, chaque four semble alimenté par des types OM distincts avec une utilisation de la fosse « séparée » ;

Fréquence des pics : le graphique annuel montre la présence de plusieurs pics supérieurs à 0,05 mg/Nm³ (environ 2 pics/mois/ligne). Aucune régularité ne peut néanmoins être démontrée ;

Particularité du démarrage : Au redémarrage des fours, il est possible d'observer la présence de pics, en l'absence d'OM sur la grille. Plusieurs pistes d'explications sont possibles : utilisation du brûleur fioul (peu probable) ou phénomène de relargage du mercure. Ce phénomène démontre que la composition des OM ne donne pas seule une explication de l'apparition de ces pics.

6.2 Identification des usines équipées d'analyseur continu du mercure en Allemagne.

Le document suivant recense l'ensemble des incinérateurs de déchets ménagers d'Allemagne, avec le type d'analyseurs les équipant (mesure continue ou discontinue).

Dispositifs de mesure du mercure continu ou discontinus dans les installations d'incinération des déchets ménagers en Allemagne

(Source: Quecksilberemissionen durch die Müllverbrennung, Peter Gebhardt, 2005)

Bundesland	Anlage	Hg-Messung	
		kontinuierlich	diskontinuierlich
Schleswig-Holstein	Kiel	X	
Schleswig-Holstein	Neustadt	X	
Schleswig-Holstein	Tornesch	X	
Schleswig-Holstein	Stapelfeld	Linie II	Linie I
Hamburg	MVB Borsigstraße	X	
Hamburg	Stellinger Moor	X	
Hamburg	MVR Rugenberger Damm	X	
Bremen	Bremen		X
Niedersachsen	Bremerhaven		X
Niedersachsen	Buschhaus	X	
Niedersachsen	Hamel	X	
Niedersachsen	Salzbergen	X	
Berlin	Ruhleben		X
Sachsen	Lauta	X	
Nordrhein-Westfalen	Bielefeld-Herford	X	
Nordrhein-Westfalen	Bonn	X	
Nordrhein-Westfalen	Düsseldorf	Linie I-III	Linie IV
Nordrhein-Westfalen	Essen-Karnap		X
Nordrhein-Westfalen	Hagen	X	
Nordrhein-Westfalen	Hamm	X	
Nordrhein-Westfalen	Herten		X
Nordrhein-Westfalen	Iserlohn	X	
Nordrhein-Westfalen	Köln		X
Nordrhein-Westfalen	Krefeld	X	
Nordrhein-Westfalen	Leverkusen		X
Nordrhein-Westfalen	Oberhausen		X
Nordrhein-Westfalen	Solingen	X	
Nordrhein-Westfalen	Weisweiler/Aachen	X	
Nordrhein-Westfalen	Wesel	X	
Nordrhein-Westfalen	Wuppertal		X
Hessen	Darmstadt	X	
Hessen	Frankfurt Nordweststadt	X	
Hessen	Kassel	X	
Hessen	Offenbach-Heusenstamm	X	
Rheinland-Pfalz	Mainz	X	
Rheinland-Pfalz	Ludwigshafen	X	
Rheinland-Pfalz	Pirmasens		X
Saarland	Neunkirchen		X
Saarland	Velsen		X
Baden-Württemberg	Böblingen	X	
Baden-Württemberg	Göppingen	X	
Baden-Württemberg	Mannheim	X	
Baden-Württemberg	Stuttgart-Münster	X	
Baden-Württemberg	Freiburg	X	
Baden-Württemberg	Ulm	X	
Bayern	Augsburg		X
Bayern	Bamberg		X
Bayern	Burgkirchen		X

Le document qui suit reprend, parmi les incinérateurs d'Allemagne ayant une mesure du mercure en continu, ceux qui ont connu des pics de mercure.

Présence de dépassements des valeurs réglementaires (pics) des UVE équipées d'un système de mesure du mercure en continu

(Source: *Quecksilberemissionen durch die Müllverbrennung*, Peter Gebhardt, 2005)

Anlage	Grenzwertüberschreitung	
	Ja	nein
Kiel		X
Neustadt		X
Tornesch	X	
MVB Borsigstraße	X	
Stellinger Moor		X
MVR Rugenberger Damm		X
Buschhaus	X	
Hameln		X
Bielefeld-Herford		X
Bonn	X	
Düsseldorf		X
Hagen	X	
Hamm		X
Iserlohn	X	
Krefeld		X
Solingen	X	
Weisweiler/Aachen	X	
Wesel		X
Darmstadt	X	
Frankfurt Norweststadt	X	
Kassel	X	
Offenbach-Heusenstamm	X	
Ludwigshafen	X	
Böblingen		X
Göppingen		X
Mannheim		X
Stuttgart-Münster		X
Ulm		X
Geiselbullach		X
Burgau	X	
Rosenheim	X	
Würzburg	X	

Ces tableaux nous permettent de constater que la majorité des UVE présentes en Allemagne sont équipés d'un analyseur continu du mercure. Par conséquent, l'Allemagne dispose d'un retour d'expérience important sur les problématiques de la gestion du mercure.

D'autre part, nous pouvons remarquer que exactement 50% des incinérateurs allemands équipés de dispositifs de mesure en continu pour le mercure ont détecté des pics d'émission de mercure. Il s'agit donc d'un phénomène relativement courant. A ce propos, la réglementation allemande sur les valeurs limites d'émission est plus contraignante qu'en France : 0,03 mg / Nm³ en Allemagne et 0,05 mg / Nm³ en France.

6.3 Retour d'expérience aux Pays-Bas

La situation des Pays-Bas est similaire à la France avec peu d'installations équipées avec une mesure du mercure en continu.

Cependant, des recherches universitaires ont porté sur la nécessité d'une mesure en continu de mercure à la cheminée dans le cadre de la nouvelle BREF Incinération. Les conclusions partielles montrent que les sources de mercure dans les déchets sont difficilement identifiables et quantifiables et que les mesures seules en continu à la cheminée ne permettent pas de contrôler les pics de mercure générés (par régulation de l'injection d'adsorbant).

Lors de la réunion de la DWMA (Dutch Waste Management Association) en octobre 2013, la société de traitement des déchets Twence, disposant d'un analyseur continu sur son UVE, précise que les valeurs mesurées en continu sont très basses. De plus, il n'est rapporté que très peu de pics de mercure détectés (5 / an).

A ce titre, la présence de pics ne semble pas nécessairement liée à un traitement des fumées insuffisant mais plutôt à la présence non maîtrisable de composés contenant du mercure dans la charge d'ordures ménagères.

6.4 Retour d'expérience en Suède

En Suède, le secteur des déchets est scrupuleusement surveillé et contrôlé. La filière de recyclage est très développée. Par conséquent, très peu de charge de mercure est présente au niveau des déchets incinérés. Les exploitants d'UVE ne semblent pas intéressés par la mise en place d'un équipement de mesure en continu sur leurs installations.

6.5 Retour d'expérience général en Allemagne

En Allemagne, les valeurs de rejets polluants des UVE sont rendues publiques. Par ailleurs, à chaque dépassement des valeurs limites réglementaires, l'exploitant doit faire une déclaration aux autorités concernées.

Nous pouvons citer à titre d'exemple deux UVE, qui présentent une mesure en continu en cheminée :

- MVA Weisweiler (traitement sec au bicarbonate de sodium + injection de coke de lignite)
- EG Krefeld (traitement sec au bicarbonate de sodium + injection de charbon actif)

Dans les deux cas, les moyennes d'émissions, d'environ 2 µg/Nm³, sont largement inférieures aux normes d'émissions – moyenne annuelle de 30 µg/Nm³. Par ailleurs, ces deux exploitants ne rapportent pas de problèmes particuliers de pics de mercure mesurés en cheminée.

D'autre part, il ressort que plusieurs UVE allemandes régulent l'injection d'adsorbant en fonction de la mesure en continu du mercure.

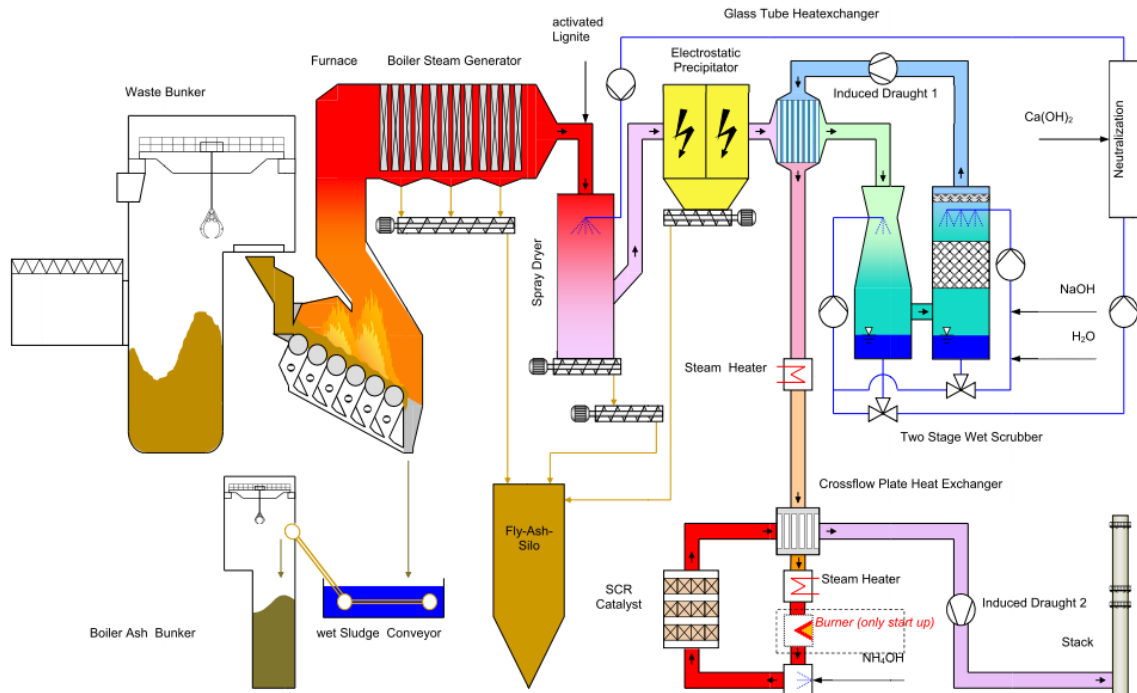
6.6 Retour d'expérience de l'UVE « Energieversorgung Offenbach AG »

L'UVE de Offenbach dispose d'une chaîne de traitement des fumées constituée d'un électrofiltre, d'un lavage acido-basique et d'une DÉNOx SCR.

Il est intéressant de voir que l'injection de coke de lignite se situe en veine gazeuse avant l'électrofiltre.

Pour chaque ligne, le débit de fumées est d'environ 45.000 Nm³/h et le débit des fours est d'environ 10 t/h. Le site dispose de 3 lignes.

Schéma de fonctionnement de l'UVE de Offenbach (Source : EVO-AG)



Il est utilisé un coke actif imprégné de soufre pour une meilleure captation du mercure.

La mesure en contenu de mercure est faite dans la conduite de gaz juste avant la cheminée. A ce niveau le gaz de combustion est épuré. Le système de mesure a un temps de retard d'environ 5 minutes pour la réalisation de l'analyse.

La régulation de coke s'effectue à partir de la mesure en continu de la manière suivante :

Si le système de mesure constate une augmentation des émissions de Hg de plus de 10 µg/m³, la dose de coke actif sera automatiquement augmentée de 3 kg/h (soit ≈ 65 mg/Nm³). Cette augmentation peut se faire en plusieurs étapes pour un maximum de 26 kg/h (soit ≈ 580 mg/Nm³) sur chaque ligne d'incinération des déchets.

Avec cette méthode, l'UVE parvient à maintenir une valeur des pics de mercure à moins de 50 µg/m³ de moyenne sur 30 minutes, correspondant à la limite d'émission maximale.

Cependant, il se produit environ 2 fois par an des pics de courte période de 30 ou 60 minutes, correspondant à une importante charge de mercure présente dans les déchets. La moyenne journalière de 30 µg /m³ n'a par contre jamais été dépassée.

Afin d'avoir des meilleurs résultats, il serait possible d'installer une mesure du mercure directement après la chaudière, afin de diminuer le temps de retard dans l'injection du coke. A cet emplacement les fumées n'ont pas été traitées, ce qui implique un entretien onéreux de l'analyseur.

Une régulation depuis la mesure en cheminée permet au site de rester avec 99,9% des émissions moyennes de demi-heure en dessous du maximum autorisé de 50 µg /m³.

6.7 Retour d'expérience sur un établissement public de valorisation des déchets ménagers en Bavière :

L'usine GfA Olching, Bayern utilise depuis Octobre 2011 un système de régulation de l'injection de charbon actif lors du traitement sec de ses fumées pour limiter l'émission de mercure, répondre aux normes nationales et économiser du charbon actif.

Généralité sur les systèmes de mesure en continu présent

Ce site d'incinération de déchets ménagers possède pour chaque four un analyseur de mercure en continu de type VM 3000 (fournisseur : ACW) à la sortie chaudière. La mesure s'effectue dans les fumées brutes pour connaître le taux de mercure présent.

En cas du dépassement de la teneur en mercure, il y a un signal qui permet d'actionner une vanne du réservoir de charbon actif. La vanne permet de réguler la quantité de charbon actif injectée nécessaire.

Il est identifié trois seuils pour la quantité d'ajout : petite, moyenne et forte.

De plus, dans le cas où un incinérateur est équipé d'un procédé d'abattement des NOx par catalyse (SCR), celui-ci ne sera pas exposé aux vapeurs de mercure.

En effet, en cas d'exposition, le catalyseur devient inefficace et doit être remplacé. Cette opération s'avère très onéreuse puisqu'il est nécessaire d'arrêter l'incinérateur, de remplacer le catalyseur et de redémarrer l'installation.

Au niveau de la cheminée, un appareil de mesure de type SM4 (fournisseur : ACW) est présent. Il permet de mesurer la concentration des fumées. Sa particularité, par rapport à l'analyseur VM 3000 en sortie chaudière, est qu'il permet détecter le mercure élémentaire, ionique et organique. Par conséquent, on obtient une mesure du mercure total.

Concernant le principe de mesure :

- SM4 : Sonde de dilution du mercure avec un convertisseur thermo-catalytique sur la cheminée, boucle rapide vers l'unité d'analyseur, détecteur d'absorption atomique avec collecteur GoldTrap
- VM 3000 : Absorption UV

A titre informatif le prix pour un analyseur SM4 est de 90.000 €HT et pour l'analyseur Vm 3000 de 30.000 €HT.



Photographie du site : mesure en cheminée (à gauche) et en post-chaudière (à droite)

Contexte :

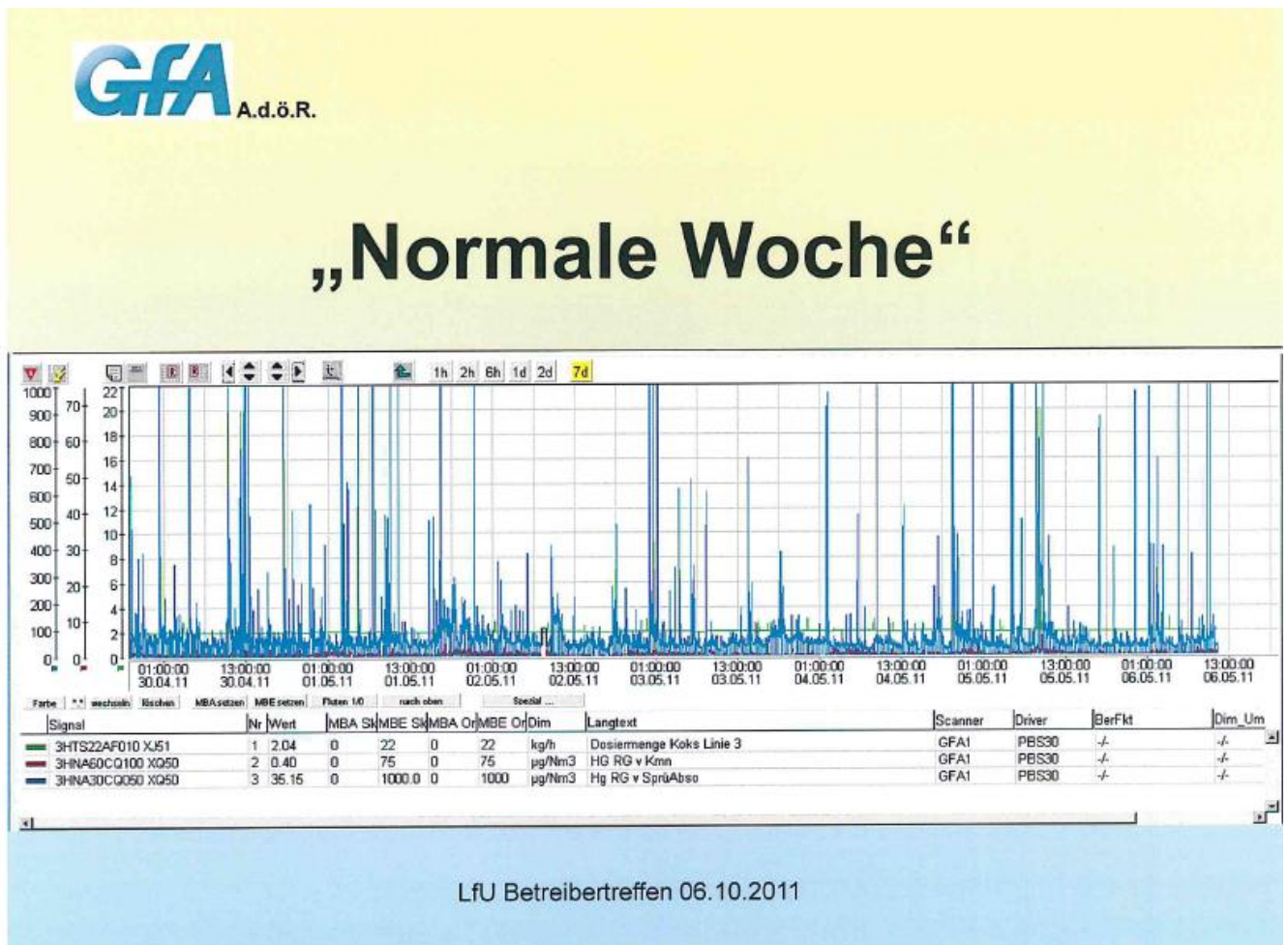
Cette usine est équipée d'un système de traitement sec typique en Allemagne, c'est-à-dire que l'injection de charbon actif se fait sans système de préfiltration des poussières. Il n'y a qu'une seule filtration par filtre à manche, capturant à la fois les cendres volantes et le charbon actif injecté. En effet, la filière de valorisation des déchets est différente en Allemagne et ne nécessite pas la séparation des cendres volantes et du charbon actif. Le tout est utilisé dans les mines de sel.

Les usines d'incinérations en Allemagne sont contraintes à émettre en dessous de 30 µg/m³ de mercure en moyenne journalière et 50 µg/m³ en moyenne sur 30 minutes. Or, comme toutes UVE, l'émission de cette usine, avant l'installation du système de régulation d'injection de charbon actif, est irrégulière et subit des pics d'émission dépassant les 1000 µg/m³.

L'usine était, à l'origine, équipée d'un système de régulation d'injection de charbon actif de type ON/OFF basé sur la mesure du mercure en aval du système de traitement. Un analyseur, placé en cheminée, mesurait la concentration en mercure. Lorsque celui-ci détectait des pics, l'injection de charbon actif passait immédiatement à 20 kg/h (≈450 mg/Nm³) pendant un certain temps. En l'absence de pic, l'injection de charbon actif est constante à 2 kg/h (≈45 mg/Nm³). Le dosage de charbon actif est donc multiplié par 10.

Mais ce système, déjà assez évolué, ne permettait pas de réduire les pics d'émission de mercure en cheminée de manière satisfaisante. L'usine a alors changé de procédé et installé un analyseur en amont du système de traitement des fumées.

Le graphe suivant montre que les pics sont aussi présents dès la sortie de la chaudière.



« Semaine normale »

En bleu, la courbe représentant la concentration en mercure des gaz en amont du traitement des fumées en fonction du temps. On constate une centaine de pics dans la semaine. Certains dépassent 1mg et durent quelques heures. Ces pics sont dus aux déchets incinérés directement.

En vert, l'injection de coke de lignite ou de charbon actif. On distingue mal les augmentations lors des pics.

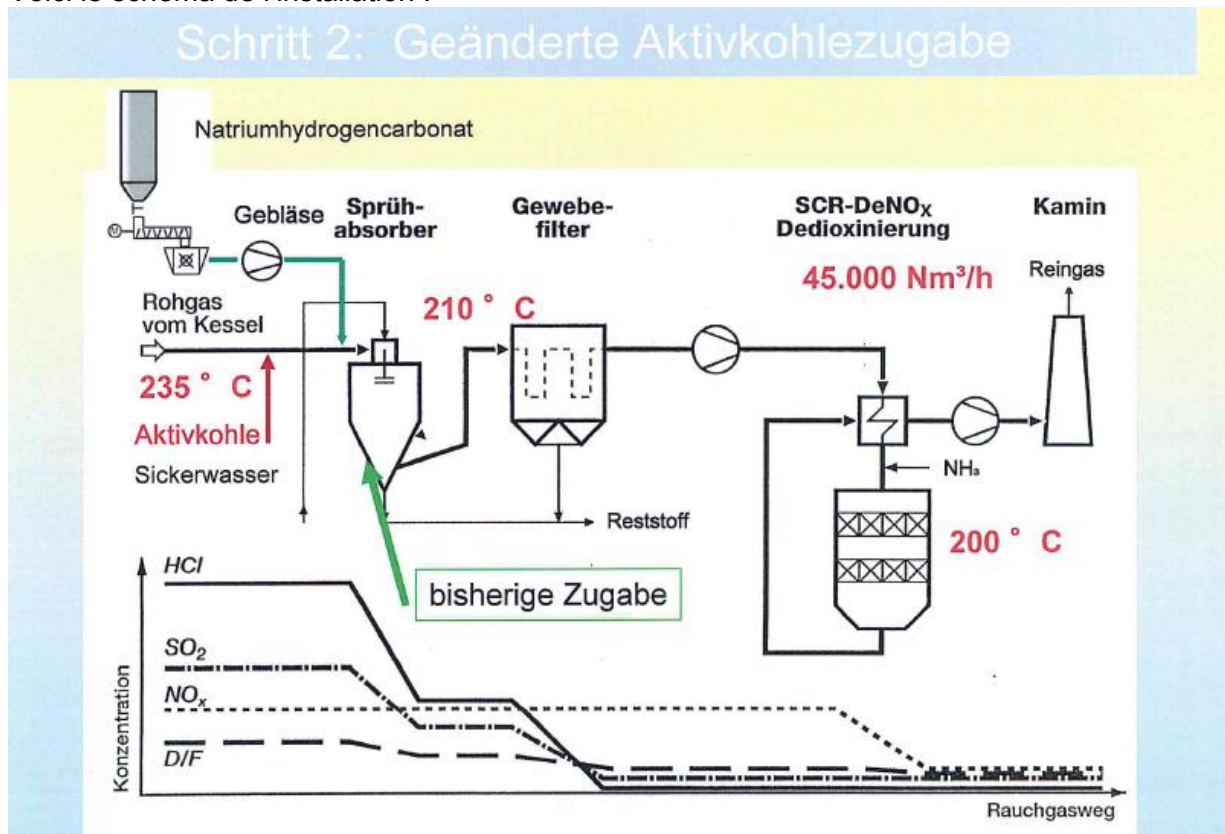
En rouge, la concentration en mercure en aval du traitement des fumées. Cette courbe est très peu visible à cette échelle et ne peut pas être commentée sur ce graphe ci.

Ce graphe permet uniquement de voir que les pics sont présents dès la sortie de la chaudière. Par conséquent, nous pouvons en déduire que ces pics sont principalement dus aux déchets et, comme nous l'avons déjà indiqué, à l'hétérogénéité de la teneur en mercure des déchets incinérés.

Solution :

Pour contrer ce phénomène et s'assurer du respect continu des normes, l'usine a mis en place un système de régulation innovant de la quantité de charbon actif injecté.

Voici le schéma de l'installation :



L'injection de charbon actif se fait dans les gaz venant de la chaudière (Kessel). Le mélange gaz(Rohgaz)-CA(Aktivkohle) traverse un réacteur (Sprüh-adsorber) pour une adsorption efficace puis est filtré sur un filtre à manche (Gewebe-filter). Les gaz issus de la filtration subissent ensuite une DÉNOx, avant d'être rejetés dans l'atmosphère par la cheminée (Kamin).

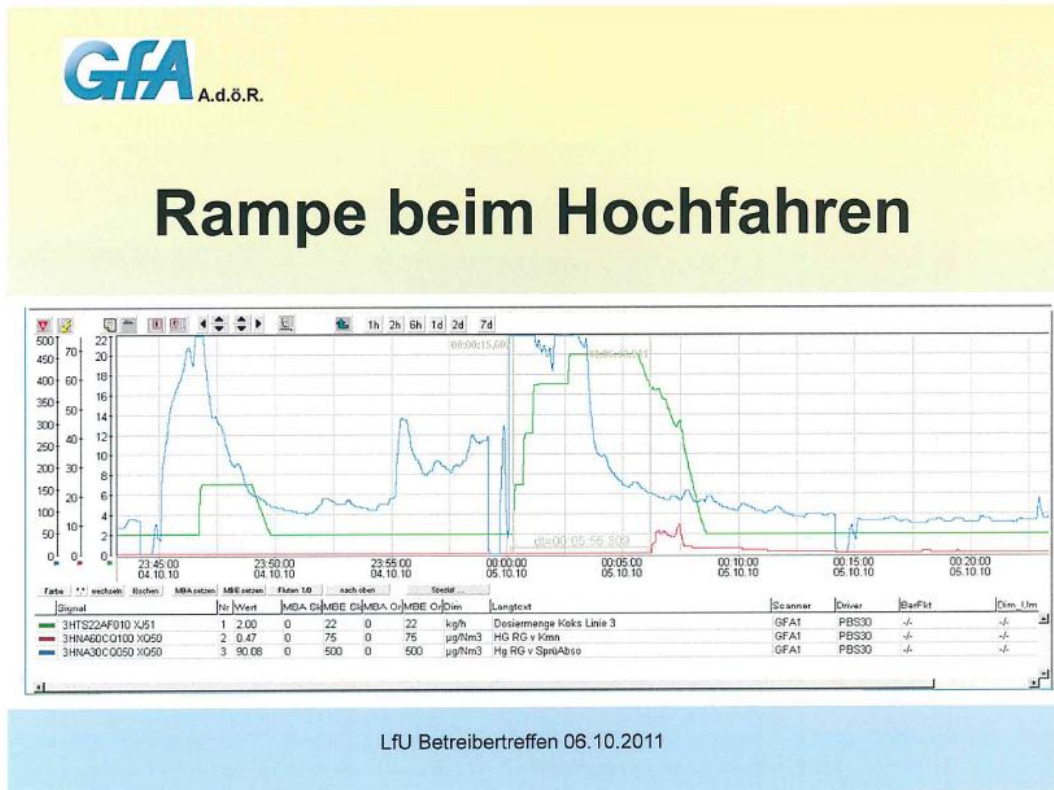
La régulation se base sur l'analyse de la concentration en mercure des fumées en amont du système de traitement. En fonctionnement normal, l'injection de charbon actif se fait à 2 kg/h (≈45 mg/Nm³).

L'analyseur en amont du traitement détecte les pics de mercure et un mécanisme réalise une augmentation graduelle du débit de charbon actif :

- Lorsque la concentration en mercure devient supérieure à $475 \mu\text{g}/\text{m}^3$, l'injection de charbon actif est augmentée de 25%.
- Si au-delà de 25 prochaines secondes, la concentration en mercure est toujours supérieure à $475 \mu\text{g}/\text{m}^3$, l'injection est augmentée 50%.
- Si au-delà de 25 prochaines secondes, la concentration en mercure est toujours supérieure à $475 \mu\text{g}/\text{m}^3$, l'injection est augmentée 75%.
- Si au-delà de 25 prochaines secondes, la concentration en mercure est toujours supérieure à $475 \mu\text{g}/\text{m}^3$, l'injection est augmentée 100%.

Lorsque la concentration repasse en dessous de $475 \mu\text{g}/\text{m}^3$, l'injection vient retrouver sa valeur par défaut de 2 kg/h par une rampe décroissante.

Ce principe d'augmentation par palier est plus économe en charbon actif qu'un simple système ON/OFF. Le résultat est sans appel :

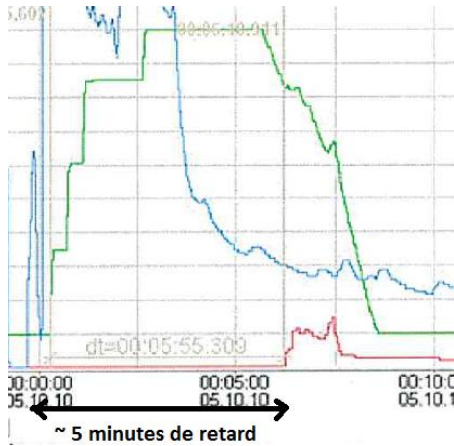


LfU Betreibertreffen 06.10.2011

En bleu, la mesure en amont en $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Les pics sont bien visibles et plus ou moins étalés dans le temps.

En vert, l'injection de charbon actif en kg/h. On voit bien les paliers ainsi que la décroissance en rampe après atténuation du pic.

En rouge, l'émission de mercure en aval du système en $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. On constate que le premier pic est complètement abattu par l'augmentation de charbon actif. Le second pic, plus étalé dans le temps est tout de même perçu en aval mais ne dépasse pas $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

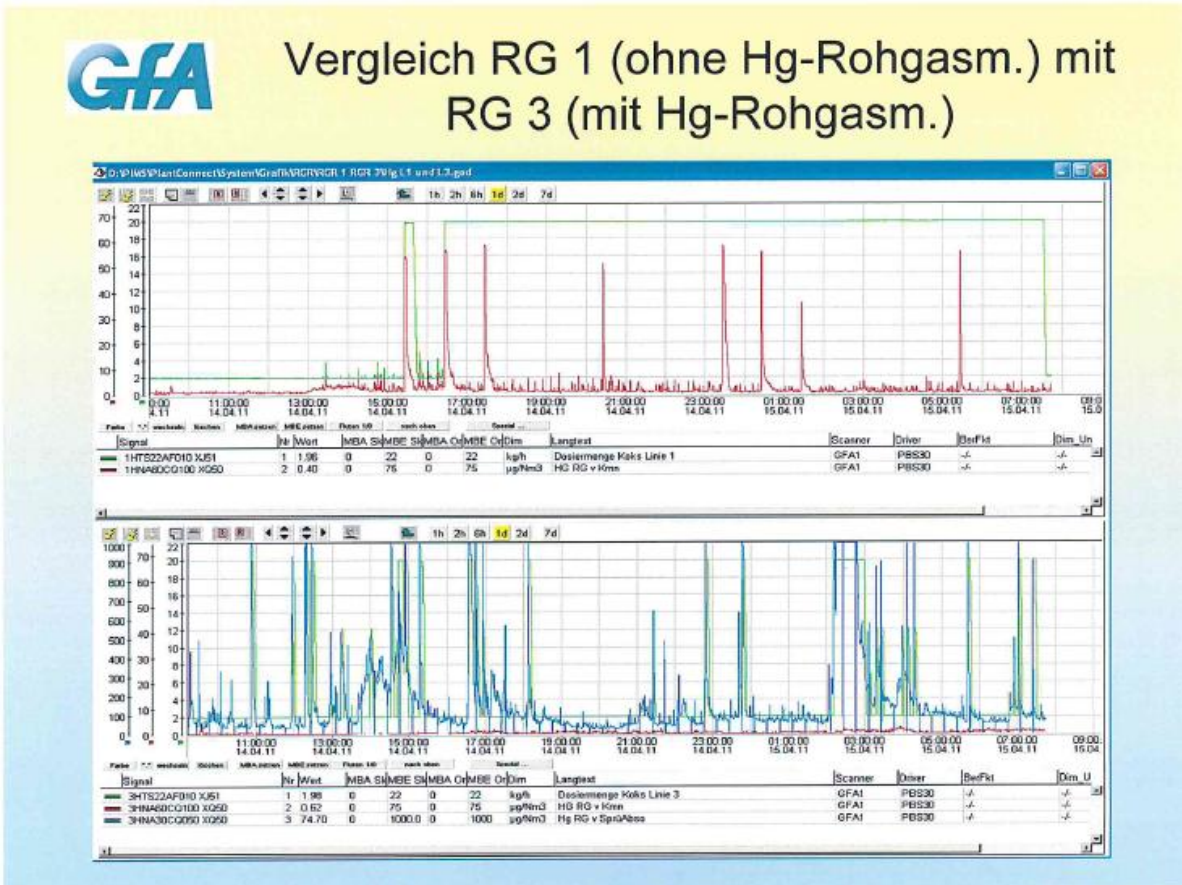


On constate bien l'inertie du phénomène d'après le retard d'environ 5 minutes du pic en aval sur le pic en amont.

C'est le caractère anticipatif du système qui le rend efficace.

Validité des résultats :

Ce système est en fonctionnement depuis 2 ans et n'a pas présenté de faiblesse particulière. Les résultats montrent que l'élimination du mercure est bien meilleure et la mesure en amont est légitime. Elle permet une réelle réactivité dans l'abattement des pics d'émissions.



Comparaison entre une ligne équipée du système ON/OFF original (en haut) et d'une ligne équipée du nouveau système basé sur la mesure en amont (en bas) sur 33 heures de fonctionnement.

En rouge, la concentration en cheminée en µg/Nm³.

En bleu, la concentration en sortie chaudière en µg/Nm³.

En vert, l'injection de CA en kg/h.

Le graphe ci-dessus montre que la ligne équipée du système ON/OFF subit 8 pics en cheminée de hauteur moyenne 50 µg/Nm³ sur 20 minutes environ tandis que la ligne équipée du système de régulation ne subit aucun pic d'émission en cheminée malgré les nombreux pics en amont.

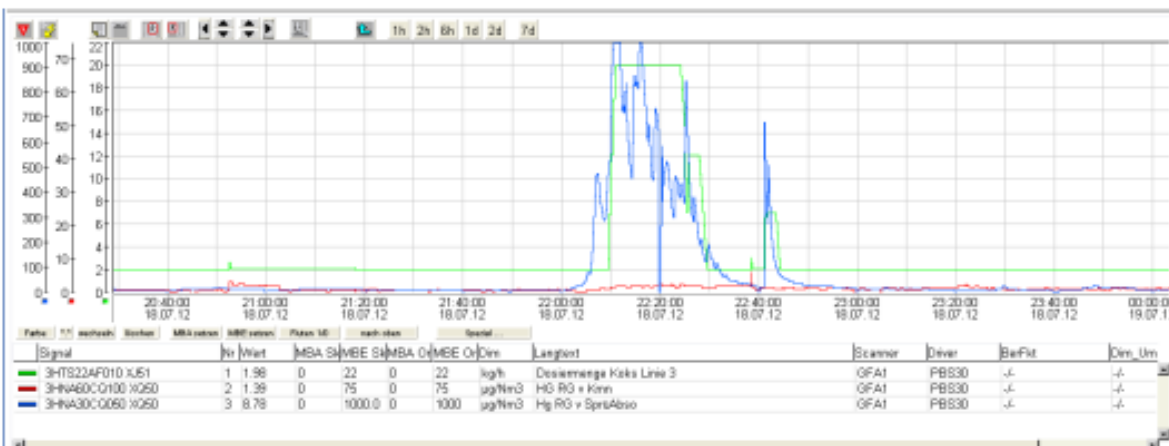
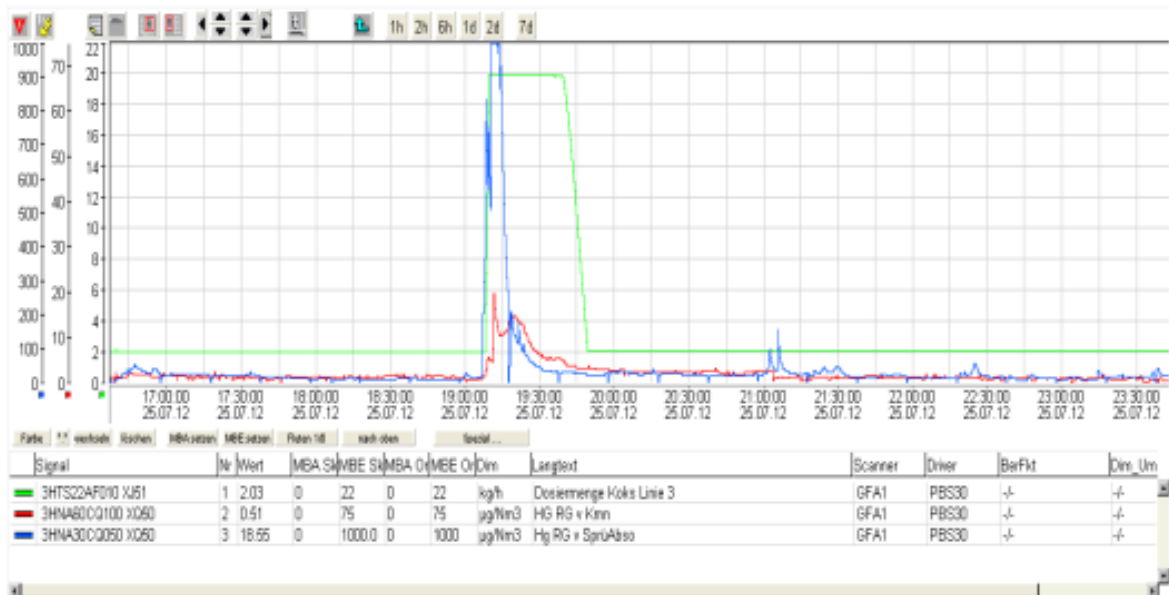
Cette méthode de régulation d'injection du charbon actif montre donc des résultats extrêmement satisfaisants :

Concentration en Hg en sortie chaudière	Concentration moyenne en Hg en sortie cheminée en 2012	Limite réglementaire à la demi-heure	Limite réglementaire à la journée
0,2 – 0,3 µg/Nm ³	1,75 µg/Nm ³	30 µg/Nm ³	50 µg/Nm ³

Dans le cadre de cette installation, l'utilisation d'un charbon actif fonctionnant à 260°C est nécessaire. A ce titre, pour le coke de lignite, son utilisation à une température supérieure à 200°C est proscrite par les fournisseurs.

Courbes d'analyse plus récente (2013)

En bleu : mesure Hg post chaudière
 En rouge : mesure Hg en cheminée
 En vert : injection de charbon actif



Le décalage temporel entre la mesure du pic post-chaudière et le début de l'injection de charbon actif est compris entre 40 secondes et 3 minutes, correspondant au délai de traitement de l'analyseur.

Il est important de noter que l'analyse en post chaudière n'a pas besoin d'être précise. L'exploitant doit juste être en mesure d'identifier la présence d'un pic d'émission du mercure. Sur le site Gfa Olching les fumées analysées en post chaudière ne sont pas préalablement épurées.

Ces retours d'expérience montrent que l'élimination des pics est possible avec une régulation de l'injection d'adsorbants. Il est important de noter qu'en France, la majorité des UVE ne sont pas équipés de dispositif d'injection permettant une forte augmentation du débit de réactifs.

7 Conclusion :

Le comportement du mercure, dans les unités de valorisation énergétique des déchets, est affecté par de nombreux facteurs. Ces vecteurs sont principalement les caractéristiques chimiques et physiques des flux entrants, les conditions de combustion et de la présence d'autres espèces dans les gaz de combustion.

Par conséquent, il n'y a pas de solution unique au problème du mercure. La présence de plusieurs technologies d'analyse en continu du mercure permet aujourd'hui aux exploitants un contrôle et un suivi plus appropriés.

A l'échelle internationale, certaines usines sont en mesure de se conformer aux limites d'émission plus rigoureuses, du fait de leurs retours sur expérience sur la gestion du mercure et de ses pics d'émission.

Plusieurs techniques existent aujourd'hui permettant d'éliminer le mercure des fumées et de respecter les exigences de la réglementation.

La maîtrise du mercure constitue à l'heure actuelle un véritable défi pour la France. Une des premières étapes consiste en la régulation des flux entrants. En effet, les sources de mercure dans les déchets sont difficilement identifiables et quantifiables. Enfin, il se pose la question de la nécessité de mettre en place, de manière réglementée, une mesure en continu de mercure à la cheminée.

Concernant les perspectives à donner à rapport, la réalisation d'une étude expérimentale paramétrique apparaît comme nécessaire pour valider les phénomènes mis en évidence (variation des conditions opératoires, influence des déchets entrants, typologie d'adsorbants, etc.). La sélection d'une UVE présentant un traitement des fumées sec est à privilégier, au vu du faible retour d'expériences et de la prédominance de ce dispositif sur les UVE française. L'analyse de la spéciation en amont et en aval de la ligne de traitement, associée à une instrumentation poussée, constitue une orientation essentielle pour appréhender complètement les mécanismes réactionnels du mercure.

Source bibliographique

- ACTU ENVIRONNEMENT**, TGAP Air, de nouvelles substances intégrées en 2013, 18 janvier 2013.
- ACW**, SM-3 Automatic Mercury Stack Monitor, Janvier 2013
- ADEME**, Test d'un système de mesure en continu du mercure sur une UIOM, 2004
- AMORCE**, la lettre aux adhérents, Février 2013
- ASTEE**, vers une meilleure gestion des déchets mercuriels d'amalgames dentaires, 2005, http://www.astee.org/conferences/2005_paris/diaporamas/40.pdf
- AUTORITES FRANÇAISES**, Observations des autorités françaises en réponse à l'étude préliminaire du cabinet BIO-Intelligence Service sur le mercure dans les amalgames dentaires et les piles, présentée le 26 mars 2012.
- Brookins D.G.**, (Eh-pH Diagrams for geochemistry Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1988
- Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM)**, Le mercure et ses composés, comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments: BRGM/RP 51890 FR, Rapport final / Thomassin, J. H., Auteur; Touze, S., Auteur; Baranger, Philippe, Auteur; Freyssinet, Philippe. -, 2003. - 121 p
- CITEPA**, Rapport CEE-NU, Inventaire des émissions dans l'air en France, Mars 2012
- CNRS**, Le mercure, cycle et toxicité, mars 2010, www.prc.cnrs-gif.fr
- CNRS**, Le mercure et les lampes à basse consommation, www.prc.cnrs-gif.fr
- Conservatoire national des arts et métiers (CNAM)**, Le mercure en France au XXe siècle: usages et devenir: Piren Seine : Rapport 2004 Axe 5. Dynamiques lentes. Action 5.2.2. / Lestel, Laurence, Auteur. -, 2004. - 14 p
- DURAG Group**, HM-1400TRX, Analyseur de Mercure total en continu
- ECOMESURE**, Analyseur de mercure à l'émission, THERMO Mercury freedom, modèle 80i, janvier 2013
- ENVIRONNEMENT SA**, Système pour mercure par piège adsorbant, Amesa-M, www.environnement-sa.fr
- EUROPEAN COMMISSION**, Ambient air pollution by mercury (Hg).Position paper -, 2001. - 235 p
- EUROPEAN COMMISSION**, Questions & Answers on the EU Mercury Strategy, Brussels, 22 December 2008
- EUROPEAN COMMISSION** – DG ENV, Study on the potential for reducing mercury pollution from dental amalgam and batteries, Final report. 11 juillet 2012
- GRENELLE ENVIRONNEMENT**, Convention sur le retrait de la vente des ampoules à incandescence et la promotion des lampes basse consommation, 23 Octobre 2008
- INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES (INERIS)**, Le Mercure et ses dérivés: Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques / Vincent, J. M., Auteur; Houeix, N., Auteur; Diderich, R.; Magaud, H.. - Dernière mise à jour. -, 2010
- INERIS**, Mercure et principaux composés : panorama des principaux émetteurs : Données technico-économiques sur les substances chimiques en France / Brignon, J. M., Auteur; Gouzy, A., Auteur. -, 2008. - 112 p
- INRS**, Fiche Toxicologie n°55, mercure et composés minéraux
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 55th edition, 1974-1975
- LCSQA/INERIS**, Bilan des mesures et perspectives pour la surveillance du mercure dans l'air ambiant en France au titre de la Directive Européenne. Décembre 2010. 43 pages
- LUMEX**, Portable Zeeman Mercury Analyser, RA-915+ analyser
- MADAGASCAR**, Ministère de l'environnement, des forêts et du tourisme, Inventaire national de rejet de mercure, Août 2008
- MASSON**, Sous la direction de Paul Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Tome 5, 1962
- OFFICE FEDERAL DE LA SANTE PUBLIQUE (OFSP)**, Mercure, Juillet 2012

ORDRE NATIONAL DES CHIRURGIENS-DENTISTES (ONCD), Amalgames dentaires : la Cour de Justice Européenne favorable à la libre circulation, 9 février 2010, www.ordre-chirurgiens-dentistes.fr

ORDRE NATIONAL DES CHIRURGIENS-DENTISTES (ONCD), L'interdiction des amalgames en Europe attendra, La Lettre n°112, Novembre 2012.

PICOT, A., PROUST, N., le mercure et ses composés. 16-24, l'actualité chimique, avril 1998)

PNUE, Convention de Bâle, Directives techniques, Directives techniques sur le recyclage ou la récupération écologiquement rationnels des métaux et des composés métalliques (R4), Genève, Octobre 2004.

PNUE, Le Mercure et l'industrie, 2008

PNUE, Outils d'identification et de quantification des rejets de mercure, Ebauche pilote, Novembre 2005, 332 p.

PNUE, Compilation et analyse des données disponibles sur les rejets de mercure dans les secteurs pertinents au niveau national, 18 janvier 2011

PNUE, Mercury – time to act, Janvier 2013, www.unep.org

PSANALYTICAL, Technical Overview of PSA Sir Galahad for Hg in Flue Gas Application, www.psanalytical.com

RECORD, Etat de l'art concernant la mesure des émissions et le traitement des métaux dans les fumées, Cas du Cadmium, du mercure et du plomb, 2002.

RECORD, Etude de comportement des déchets mercuriels en scénario de stockage de classe 1, 2008, 208 p, n°06-0136/1A.

RECYLUM, le recyclage ou la nouvelle vie des lampes, www.recylum.org

REINMANN, MORELLE, AmesaM –Sorbent Trap Monitoring System – Ongoing Field Tests –Operation and Experiences in Coal Fired Power Plant

SCF, Mercure, www.societechimiquedefrance.fr, 2008

TEKRAN, Instruments Corporation, Model 2537S – Source Gas Mercury Analyser

TELEDYNE LEEMAN LABS, Selecting the Best Analytical Technique for your Mercury Measurement Needs – A Practical guide, www.teledynneLeemanLabs.com

UMWELTBUNDESAMT, Energiesparlampen in der Diskussion, Août 2011

US EPA, Reducing Toxic Pollution from Power Plants, Final Mercury and Air Toxics Standards, December 2011

US EPA, Fact Sheet – Proposed Updates of the limits for new power plants under the MATS, December 2012

US EPA, Memorandum: Emissions Overview Hazardous Air Pollutants in Support of the Final Mercury and Air Toxics Standard, December 2011

Spéciation du mercure dans les flux sortants :

Argonne National Laborator, Critical Review of Mercury Chemistry in Flue Gas, 2006

H. Belevi and H. Moench, Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. Field studies, Environ. Sci. Technol., 2000, 34, 2501 - 2506

H. Belevi and M. Langmeier, Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 2. Laboratory experiments, Environ. Sci. Technol., 2000, 34 (12), 2507–2512

J. G. T. Bergström, Mercury behaviour in flue gases, Waste Management & Research, 1986, Volume 4, Issue 1, Pages 57-64

Bhardwaj R, Chen X, Vidic RD., Impact of fly ash composition on mercury speciation in simulated flue gas, J Air Waste Manag Assoc. 2009, 59 (11) : 1331-8.

P.H. Brunner and H. Mönch, The flux of metals through municipal solid waste incinerators, Waste Management & Research, Volume 4, Issue 1, March 1986, 105-119

M. B. Chang, H. T. Wu, C. K. Huang, Evaluation on speciation and removal efficiencies of mercury from MSW incinerators in Taiwan, Science of The Total Environment, Volume 246, Issues 2–3, 10 February 2000, Pages 165–173

C. –K. Chen, C. Lin, L-C. Wang, Yuan-Chung Lin^{2, 3} and Guo-Ping Chang-Chien^{2, 3}, Size distribution of metals in bottom ash for municipal solid waste incinerators, J. Environ. Eng. Manage., 18(2), 105-113 (2008)

- Diamantopoulou, G. Skodras, G.P. Sakellaropoulos**, Sorption of mercury by activated carbon in presence of flue gas components, *Fuel Processing Technology*, Volume 91, Issue 2, February 2010, Pages 158-163
- L. Le Forestier, G. Libourel**, Characterization of flue gas residues from MSW combustors, *Environmental Science & Technology* (impact factor: 4.8). 05/1998, 32(15):2250-2256.
- L. Le Forestier, G. Libourel**, , High temperature behavior of electrostatic precipitator ash from municipal solid waste combustors, *J Hazard Mater*. 2008 Jun 15, 154(1-3):373-80. Epub 2007 Oct 18.
- M. A. López-Antón, P. Abad-Valle, M. Díaz-Somoano, I. Suárez-Ruiz, M. R. Martínez-Tarazona**, The influence of carbon particle type in fly ashes on mercury adsorption *Fuel* Volume 88, Issue 7, July 2009, Pages 1194–1200
- M. A. Lopez-Anton, R. Perry, P. Abad-Valle, M. Díaz-Somoano, M. R. Martínez-Tarazona, M. M. Maroto-Valer**, Speciation of mercury in fly ashes by temperature programmed decomposition, *Fuel Processing Technology*, Volume 92, Issue 3, March 2011, Pages 707–711
- T. Nishitani, I. Fukunaga, H. Itoh, T. Nomura**, The relationship between HCl and mercury speciation in flue gas from municipal solid waste incinerators, *Chemosphere*, Volume 39, Issue 1, July 1999, Pages 1-9
- D. F. Pflughoeft-Hassett, D. J. Hassett, T. D. Buckley, L.V. Heebink, J. H. Pavlish**, Activated carbon for mercury control : implications for fly ash management, *FUEL PROCESS TECHNOLOG*, vol. 90, no. 11, pp. 1430-1434, 2009
- W. M. Shaub**, Mercury emissions from MSW incinerators : an assessment of the current situation in the United States and forecast of future emissions, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 9, Issues 1–2, August 1993, Pages 31-59
- Soelberg N, Enneking J.**, Carbon bed mercury emissions control for mixed waste treatment, *J Air Waste Manag Assoc*. 2010 Nov, 60(11):1341-52.
- L. Sørum, F. J. Frandsen and J. E. Hustad**, On the fate of heavy metals in MSW combustion. Part 1 : devolatilisation of heavy metals on grate, *Fuel* 82 (18) (2003) 2273–2283.
- L. Sørum, F. J. Frandsen and J. E. Hustad**, On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion. Part II. From furnace to filter, *Fuel* 2004, vol. 83, no11-12, pp. 1703-1710
- J. Wilcox, E. Sasmaz, and A. Kirchofer**, WILCOX – Heterogeneous mercury reaction chemistry on activated carbon, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 61:418 – 426
- Yuan CS, Lin HY, Wu CH, Liu MH**, Partition & size distribution of heavy metals in flue gas from MSW incinerators in Taiwan, *Chemosphere*. 2005 Mar, 59(1):135-45.
- Zhao Y, Mann MD, Olson ES, Pavlish JH, Dunham GE.**, Effects of sulfur dioxide and nitric oxide on mercury oxidation and reduction under homogeneous conditions, *J Air Waste Manag Assoc*. 2006 May, 56(5):628-35.
- Chen L., Liu M., Fan, R., Ma S., XU Z., Ren M., He Q.**, Mercury speciation and emission from municipal solid waste incinerators in the Pearl River Delta, South China, *Science of Total Environment* 447 (2013) 396-402.
- Takahashi F., Shimaoka T., Kisa A.**, Atmospheric mercury emissions from waste combustions measured by continuous monitoring devices, 2012; *Journal of the Air & Waste Association*, 62(6), 686-695.
- Verwilghen C.**, 2006, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse III.
- Menard** 2003, Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds, Thèse.
- Asthana** 2008, Modélisation mathématique de la formation des NOx, et de la volatilisation des métaux lourds lors de l'incinération sur grille d'ordures ménagères, Thèse.
- Oxbow carbonplus** 2013, High Quality Activated Carbons, Elimination des vapeurs de mercure – traitement des fumées – COV.
- Brunner, morf**, 2005, Stoffflussanalyse für Quecksilber im MHKW Würzburg.
- Gebhardt**, 2005, Quecksilberemissionen durch die Müllverbrennung,

Glossaire

AASQA : Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air

INERIS : Institut National de l'Environnement industriel et des Risques

LCSQA : Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement

RIFIDI : Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Déchets Industriel

MIDND : Mâchefer d'incinération de déchets non dangereux

Diagramme Eh-pH : diagramme de Pourbaix, ou diagramme potentiel-[pH]

Annexes

Annexe 1 : Représentation schématique du comportement du mercure au sein d'un incinérateur d'Ordures Ménagères

Annexe 1 : Comportement du mercure au sein d'un incinérateur d'Ordures Ménagères

