

**SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT**  
FRANÇAIS / ENGLISH

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

**MERCURY IN WASTE AND  
ITS BEHAVIOUR DURING INCINERATION**

juin 2014

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

 **setec environnement**

  
**lerm**  
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](http://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

## **CONTEXTE**

Aujourd'hui, le mercure représente un enjeu majeur des politiques environnementales et sanitaires mondiales. En effet, le mercure présente une toxicologie aiguë et a été classé par la Commission Européenne en tant qu'espèce CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique). Parmi les formes les plus nocives, le méthylmercure 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.

La prise de conscience de ces impacts par les politiques internationales a permis la mise en place de plusieurs mesures visant à réduire les émissions industrielles de mercure et celles liées aux déchets.

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.

## **EVALUATION DES FLUX ENTRANTS DE MERCURE**

Dans l'ensemble des secteurs concernés par le mercure, une réglementation est en vigueur à l'échelle européenne pour limiter son impact et les émissions extérieures. En ce qui concerne l'incinération des déchets, les arrêtés du 18 décembre 2012 et du 8 août 2010 fixent les VLE (Valeurs limites d'émission) pour les fumées et le rejet des eaux usées.

Actuellement, bien que la plupart des emplois du mercure soient en voie de disparition, le mercure est toujours utilisé. Les applications industrielles du mercure métal sont principalement l'industrie électrique (piles, de lampes, de tubes fluorescents), l'industrie chimique (cathode dans les cellules d'électrolyses) et la fabrication d'instruments de mesure dans les laboratoires (thermomètres, baromètres, densimètres...). Il sert également à la préparation d'amalgames dentaires. Les secteurs de l'incinération des déchets, de l'électricité publique et production de chaleur présentent la plus grosse part des émissions de mercure en France (40%).

Depuis les années 90, les émissions atmosphériques françaises de mercure sont en baisse constante avec 24,7 tonnes émises en 1990 contre 4,5 tonnes en 2012. 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.

Par contre, au niveau mondial, le PNUE (Programme des Nations unies pour l'environnement) a publié le 9 janvier 2013 les résultats d'une étude démontrant une augmentation des émissions de mercure dans les pays en développement. Cette hausse provient principalement des activités d'orpaillage et de la combustion du charbon. L'Europe est responsable de 4.5% des émissions de mercure du monde en 2010. A contrario, l'Asie est le principal émetteur de ce métal toxique, avec près de 50% des rejets mondiaux. Il s'agit donc bien d'un problème global à envisager au niveau international.

Concernant l'activité de traitement des déchets en France, les sources de mercure dans les déchets sont principalement dues aux amalgames dentaires et aux piles boutons usagées. La campagne MODECOM de l'ADEME, en 2007, fait référence à une quantité de mercure comprise entre 0,1 à 7,8 g de mercure par tonne sec d'ordures ménagères.

Il semble donc primordial d'éliminer le mercure à la source, c'est-à-dire éviter son utilisation ainsi que de mieux maîtriser et contrôler les filières de tri et de recyclage. En effet, le retour d'information des exploitants d'UVE (Unité de Valorisation Energétique) indique encore aujourd'hui la présence de mercure dans le flux de déchets entrants.

## **REACTIONS ET SPECIATION DU MERCURE AU SEIN DE L'INCINERATEUR**

La spéciation du mercure dans les flux sortants, qu'ils soient solides ou gazeux dépend directement des équilibres physico-chimiques et des réactions se produisant au sein de chaque compartiment de l'incinérateur. Les conditions d'oxydo-réduction, la température, la présence de certaines espèces réactives ou oxydantes et les temps de séjour jouent un rôle primordial.

Du fait de sa très forte volatilité, la proportion de mercure dans les mâchefers est très faible. Le mercure entrant se concentre principalement dans les cendres volantes et les médias d'épuration. Le flux sortant contient également du mercure résiduel dont la proportion dépend de l'efficacité du système de traitement.

Dans le four puis la chaudière, le mercure est initialement sous forme élémentaire Hg (g) puis s'oxyde plus ou moins partiellement en halogénure, principalement HgCl<sub>2</sub> (g) en fonction de l'évolution de la température et de la nature et la concentration des gaz présents (HCl notamment).

La condensation du mercure débute entre 277°C et 230°C environ. Elle est très vraisemblablement de type hétérogène, les particules présentes dans les fumées servant de noyaux de condensation. Son avancement dépend de la température et du milieu (nature et concentration des gaz, composition des cendres volantes). Le chlorure de mercure HgCl<sub>2</sub>(g) se condense en surface des cendres volantes préférentiellement sur les particules carbonées. Un phénomène de chimisorption se produirait également par réaction du mercure gazeux élémentaire Hg(g) avec des sites acides présents en surface de certaines particules carbonées des cendres volantes, la formation de ces sites serait favorisée par la présence des gaz acides (notamment HCl).

Les charbons actifs injectés au niveau des traitements de fumées possèdent des propriétés de rétention du mercure gazeux sous forme élémentaire et oxydée. L'efficacité de l'adsorption dépend de la température, de la composition du flux de gaz, de la nature du charbon actif et de sa surface spécifique. Les charbons actifs permettent la rétention du mercure d'une part par physisorption (principalement dans le cas de HgCl<sub>2</sub>(g)) mais également par chimisorption. Les sites acides présents en surface du charbon actif favorisent l'oxydation du mercure et la rétention de sa forme élémentaire Hg(g). La création de ces sites est favorisée par la présence de certains gaz (HCl, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). Certains charbons actifs présentent également des groupements sulfure en surface favorisant la chimisorption du mercure élémentaire. Les mécanismes mis en jeu lors de la rétention du mercure par le coke de lignite sont similaires, adsorption en surface et chimisorption sur des sites actifs créés par imprégnation du coke de lignite à l'acide sulfurique. Dans le cas d'utilisation d'adsorbants inorganiques de type argileux, le mercure est physisorbé en surface des feuillets argileux et chimisorbé sur des sites formés par un dopage en SO<sub>3</sub>.

Dans le cas des procédés humides, le laveur capte le mercure sous forme HgCl<sub>2</sub>(g) très soluble dans l'eau. Lorsque le mercure présent dans le flux gazeux est principalement sous forme oxydé, l'abattement est important. L'introduction de mercaptan peut améliorer la rétention du mercure piégé alors sous forme de sulfure de mercure organique. L'efficacité du traitement humide peut être diminuée s'il s'opère une réduction du mercure suite à la présence de sulfate dans les eaux de lavage ou une augmentation du pH.

En sortie de cheminée, le mercure résiduel peut être à la fois sous forme gazeuse et particulaire. Le mercure particulaire est oxydé Hg(II) et les particules porteuses du mercure sont plutôt grossières (> 2,5 µm) du fait de la condensation hétérogène. La spéciation du mercure dans la phase gazeuse se répartit entre le chlorure mercurique et le mercure élémentaire. La répartition entre les différentes spéciations dépend du type et de l'efficacité du dispositif de traitement des fumées amont. Ainsi, plus il est efficace, plus la proportion de mercure élémentaire augmente en cheminée.

## **METHODES D'ABATTEMENT DU MERCURE DANS LES FUMÉES**

Aujourd'hui, les UVE françaises ont à leur disposition les équipements nécessaires pour permettre un abattement plus ou moins performant du mercure.

Dans le cadre de la filtration particulaire, l'utilisation d'un filtre à manches permet d'atteindre une réduction de 67% du mercure alors que l'électrofiltre assure seulement un abattement à hauteur de 29%. L'association de ces équipements avec un lavage humide garantit une efficacité plus importante. De même, la présence d'un système SCR (Selective Catalytic Recuction) influence favorablement l'élimination du mercure, du fait qu'il favorise l'oxydation du  $Hg^0$  en  $HgCl_2$ .

Pour atteindre des performances d'abattement du mercure importantes (>95 %), il est nécessaire d'injecter un adsorbant couplé à un filtre à manches. La majorité des UVE dispose déjà d'un dispositif similaire pour l'élimination des dioxines.

Plusieurs types d'adsorbants sont actuellement présents sur le marché. Nous pouvons distinguer les adsorbants organiques (charbon actif, coke de lignite) et inorganiques (argile). Concernant le charbon actif, une injection en veine gazeuse sera à favoriser vis-à-vis de la mise en place d'un lit filtrant, plus cher en exploitation. De plus, afin d'améliorer la capacité d'abattement du mercure, il est possible d'imprégner le charbon actif avec une substance chimique. L'utilisation de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est à favoriser pour un usage industriel en UVE. La capacité de captation du mercure sera réduite à des températures trop élevées (200°C). Une température de 140°C semble être un bon compromis pour une utilisation en UVE.

De même, l'efficacité du coke de lignite est impactée négativement en cas d'une température importante. Le coke de lignite fait intervenir un phénomène de chimisorption avec la formation d'une couche d'acide sulfurique au niveau sa surface en présence de  $SO_2$ , qui favorise la capture du mercure.

Enfin, l'utilisation de l'argile présente l'avantage d'être un produit non explosif et non inflammable. Ce produit permet d'atteindre des performances équivalentes aux adsorbants organiques. En effet, des mécanismes d'adsorption (physique par la captation entre les couches d'argile) et d'absorption (chimique par le dopage en  $SO_3$ ) permettant un abattement efficace du taux de mercure.

Le retour d'expérience des exploitants d'UVE confirme l'efficacité de ces trois types de produit. Toutefois, l'efficacité d'un même adsorbant varie suivant les conditions d'injection (température, interférences avec autres espèces, temps de réaction, ...), propres à chaque UVE. L'amélioration des performances d'abattement du mercure passe donc par une optimisation des paramètres et conditions d'injection.

L'évaluation financière de l'exploitation de ces différents adsorbants permet de déduire que le charbon actif est plus onéreux mais il s'agit du produit le plus performant pour l'abattement du mercure.

Concernant un traitement des fumées humide, le rendement d'élimination du mercure oxydé  $HgCl_2(g)$  est très satisfaisant. Cette efficacité s'explique par la grande solubilité de  $HgCl_2$  dans l'eau. Par contre,  $Hg^0$  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%.

Par ailleurs, dans le cas d'une quantité trop importante de mercure à traiter, certains procédés permettent d'atteindre des capacités d'abattement très satisfaisantes. La majorité

de ces systèmes ont pour principe de fonctionnement de favoriser la formation d'un mercure oxydé, plus aisé à éliminer. Dans cette optique, deux systèmes ont été mis en œuvre sur des UVE existantes. Un projet en Allemagne consiste en une injection d'une solution de bromure dans le flux de déchets entrants. Nous pouvons émettre certaines réserves relatives à la formation de dioxines bromées issue de la présence de bromure dans les déchets entrants. Un deuxième procédé en Suède fait intervenir un lavage humide à partir d'un mélange acide de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et d'un additif. Pour ce type de système, le stockage et la manipulation du  $H_2O_2$  doit se faire dans des conditions particulières et contraignantes.

## **METHODES DE MESURE EN CONTINU DU MERCURE DANS LES FUMÉES**

La réalisation de mesures fiables en continue permettant une distinction de la spéciation du mercure est aujourd'hui un véritable enjeu pour la maîtrise environnementale du mercure.

En premier lieu, pour contrôler la quantité de mercure totale, il est nécessaire de disposer d'un convertisseur qui transforme les formes oxydées du mercure contenu dans l'échantillon en mercure élémentaire  $Hg^0$ . Cette conversion peut se réaliser par chimie humide, thermocatalyse ou hautes températures (cellules de quartz).

Par ailleurs, certains analyseurs réalisent une préconcentration du mercure, en général sous la forme d'un amalgame (feuille d'or). En augmentant la concentration du mercure, l'erreur relative lors de la mesure est diminuée et la limite de détection est abaissée.

D'autre part, il convient de distinguer deux types de mesure :

- Analyse par adsorption sur piège (charbon actif iodé), puis analyse en laboratoire, pouvant être qualifié de mesure semi-continu.
- Analyse par absorption spectroscopique permettant une analyse en continu des échantillons de gaz prélevés et traversés par un rayonnement UV.

Il existe actuellement sur le marché des analyseurs permettant d'effectuer une mesure en continu et également de différencier les différentes formes de mercure en présence.

Un défi majeur aujourd'hui est de mettre au point un système fiable d'analyse et facile d'exploitation, utilisable dans des milieux très pollués tel qu'en amont d'une ligne de traitement des fumées d'une UVE.

## **RETOURS D'EXPERIENCES**

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 et aléatoires. 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. La durée des pics peut aller de quelques heures à plusieurs jours. Il est souvent observé une croissance brusque suivi d'une redescente aléatoire rapide ou progressive.

Au Pays-Bas, des recherches universitaires ont lieu sur les mesures en continu du mercure. 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). La société de traitement des déchets Twence, par exemple, ne rapporte que très peu de pics de mercure détectés (5 / an) sur son UVE.

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.

En Allemagne, la majorité des UVE sont équipés d'un analyseur en continu. Environ la moitié de ces installations détectent la présence de pics d'émission du mercure. Cependant, les moyennes d'émissions sont généralement très faibles, bien en dessous des normes.

L'UVE de Offenbach utilise un coke actif imprégné de soufre pour une meilleure captation du mercure. La régulation de coke s'effectue à partir de la mesure en continu en cheminée. En cas de valeur trop élevée du mercure détecté, la dose d'adsorbant sera automatiquement augmentée de 3 kg/h. Avec cette méthode, la majorité des pics semble éliminée. L'UVE observe environ 2 pics par an.

L'usine GfA Olching, Bayern utilise depuis Octobre 2011 un système de régulation de l'injection de charbon actif composé de deux mesures en continu du mercure en amont et en aval du traitement des fumées. En fonctionnement normal, l'injection de charbon actif se fait à 2 kg/h. En cas de début de pics détecté au niveau de l'analyseur amont TF, l'injection de charbon actif est augmentée par palier de 50% jusqu'à extinction du pic. Les courbes de mesure nous permettent de constater une inertie du phénomène avec le retard d'environ 5 minutes entre l'apparition du pic en aval et celui en amont. Depuis la mise en place de ce système l'UVE n'observe plus de pics d'émission en cheminée.

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.

## **PERSPECTIVES DE L'ETUDE**

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.



## **CONTEXT**

Today, mercury is a major issue for global environmental and health policies. In fact, mercury is highly toxic and has been classed by the European Commission as a CMR (Carcinogenic, Mutagenic and Reprotoxic) species. Among its most noxious forms is methyl mercury which is of particular concern as it can concentrate in the tissue of many comestible fish as well as in the tissue of marine mammals by bio-accumulation and bio-amplification. However, International political awareness of this impact has enabled several measures to be set up aimed at reducing industrial emissions of mercury and those linked to waste.

The objective of the present study is to identify the origin of mercury in waste in France, then review the waste streams and reactions used in waste-to-energy incinerators. As well as this, we review the reduction techniques presently used and the instrumentation associated with control measures, through the feedback from experience on a European scale.

## **REGULATION OF MERCURY IN WASTE STREAMS**

In all sectors where mercury is used, a regulation has been adopted on a European scale to limit its impact and waste emissions. Concerning the incineration of waste, the decrees of the 18 December 2012 and 8 August 2010 set the ELVs (Emission Limit Values) for flue gas and waste water emissions.

At present, even though the use of mercury is slowly being phased out, it is still being used. The industrial applications of mercury metal are principally in the electrical industry (batteries, lamps, fluorescent tubes), chemical industry (the cathode in electrolysis cells) and in the manufacture of measurement instruments in laboratories (thermometers, barometers, and densimeters, etc.) It is also used in the preparation of dental amalgam. However, the waste incineration sectors, and electricity and heat production represent the largest part of mercury emissions in France (40%).

Since the 90's, the atmospheric emissions of mercury in France have constantly decreased: 24.7 tonnes emitted in 1990 compared to 4.5 tonnes in 2012. This drop can be explained by the improvement in the efficiency of waste incineration, as well as the prohibition of the use of mercury, and the improvement in the sorting sectors. However, on a global scale, on 9 January 2013 the UNEP (United Nations Environment Programme) published the results of a study demonstrating an increase in mercury emissions in developing countries. This rise mainly comes from gold-mining and the burning of coal. In 2010, Europe was responsible for 4.5% of the world mercury emissions. In contrast, Asia is the principal emitter of this toxic metal, with almost 50% of the world's waste. This is therefore a global issue that needs to be resolved internationally. Concerning waste treatment in France, the sources of mercury in waste are mainly due to dental amalgam and used batteries. In 2007, the MODECOM campaign (analysis and characterization of municipal waste in different cities in France) of the ADEME found a quantity of between 0.1 to 7.8 g of mercury per tonne of municipal waste (dry).

It is essential to eliminate mercury at the source, i.e. by avoiding its use, as well as a better control of the sorting and recycling sectors. In fact, information coming from the operators of waste-to-energy incinerators reveals that mercury is still present in the waste streams entering the units.

## **REACTIONS AND SPECIATION OF MERCURY IN THE INCINERATOR**

The speciation of mercury in the waste streams leaving the incinerator, whether solid or gaseous, depends on the physico-chemical equilibria and reactions occurring in each compartment of the incinerator. The redox conditions, temperature, presence of certain reactive or oxidizing species and the residence time all play very important roles.

Due to its very high volatility, the proportion of mercury in the incineration ash is very low. The mercury in the stream entering the incinerator concentrates principally in the fly ash and the cleansing media. The output stream also contains residual mercury where the proportion depends on the efficiency of the treatment system.

In the furnace and boiler, the mercury is initially in an elemental form i.e. Hg (g) and then is oxidized, principally into the halide, HgCl<sub>2</sub> (g), depending on the evolution of the temperature, and nature and concentration of the gases present (notably HCl).

Mercury condensation begins between 277°C and 230°C approximately. This condensation is very probably heterogeneous in nature, where the particles present in the flue gases act as condensation nuclei. The progress depends on the temperature and medium (nature and concentration of the gases, composition of the fly-ash). Mercury chloride, HgCl<sub>2</sub>(g), condenses on the surfaces of the fly-ash, preferentially on the carbon particles. A chemisorption phenomenon also occurs by reaction of the gaseous elemental mercury Hg(g) with acidic sites present on the surface of certain carbon particles in the fly-ash where the formation of these sites is favored by the presence of acidic gases (notably HCl).

In the treatment of flue gases, active carbon is injected which is able to retain gaseous mercury in its elemental and oxidized forms. The efficiency of the adsorption depends on the temperature, composition of the flue gas, and nature and specific surface area of the active carbon. The active carbon enables mercury to be retained by physisorption (principally in the case of HgCl<sub>2</sub>(g)) and also by chemisorption. The acidic sites present on the surface of the active carbon favor the oxidation of mercury and the retention of its elemental form Hg(g). The creation of these sites is favored by the presence of certain gases such as HCl, SO<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>. Certain active carbons also have sulfur groups on the surface which favor the chemisorption of elemental mercury. The mechanisms involved during the retention of mercury by lignite coke are similar, i.e. adsorption at the surface and chemisorption on the active sites created by the impregnation of the lignite coke with sulfuric acid. When inorganic adsorbents are used such as clays, the mercury is physisorbed at the surface of these clay layers and chemisorbed on the sites formed by the SO<sub>3</sub> doping.

In the case of wet processes, the scrubber collects the mercury in the form of HgCl<sub>2</sub>(g) which is very soluble in water. When the mercury present in the flue gases is mainly in an oxidized form, this removal is significant. The introduction of mercaptan can also improve the retention of mercury by trapping it in the form of mercury sulfides. However, the efficiency of the wet treatment can be reduced if there is sulfate present in the washing water or an increase in the pH.

At the exit of the chimney stack, the residual mercury can be in gaseous or particulate form. The latter is Hg(II) oxide and the particles carrying the mercury tend to be larger, i.e. > 2.5 µm, due to the fact that the condensation is heterogeneous. Gaseous mercury is either in the form of mercuric chloride or elemental mercury. The distribution between these different species depends on the type and efficiency of the treatment method of the flue gases upstream. In fact, as the latter is more efficient, the proportion of elemental mercury in the chimney stack is greater.

## **METHODS FOR REDUCING THE AMOUNT OF MERCURY IN THE FLUE GASES**

Today, the French waste-to-energy incinerators have the equipment necessary to enable a reduction in the mercury released. For particle filtration, the use of filter bags enables a reduction of 67% whereas an electrofilter ensures only a reduction in the order of 29%. However, the association of both methods, together with a gas scrubber, would guarantee a greater efficiency. Furthermore, the presence of an SCR (Selective Catalytic Reduction) system would increase the elimination of mercury, as it favors the oxidation of Hg<sup>0</sup> to HgCl<sub>2</sub>.

To reach a significant reduction in the mercury released i.e. >95 %, it would be necessary to use a filter bag and inject an adsorbent. Most waste-to-energy incinerators already have similar equipment for the elimination of dioxins.

Several types of adsorbent exist: organic (active carbon, lignite coke) and inorganic (clays). Concerning active carbon, injection in the gas stream would be better than the installation of a filter bed which is more expensive to run. In addition, in order to improve mercury reduction, it is possible to impregnate the active carbon with a chemical substance, such as sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) which would be better for industrial use in a waste-to-energy incinerator. The ability to trap mercury would be reduced at too high a temperature ( $200^\circ C$ ). Therefore, a temperature of  $140^\circ C$  would be a good compromise for a waste-to-energy incinerator.

Lignite coke works through a chemisorption phenomenon with the formation of a sulfuric acid layer at the surface in the presence of  $SO_2$  which favors mercury trapping. However, the efficiency of lignite coke is also reduced at elevated temperatures.

Finally, the use of clay has the advantage of being a non-explosive and non-flammable product. In addition, performance equivalent to that of organic adsorbents can be reached. In fact, the adsorption and absorption mechanisms (physical for the trapping between the clay layers) and (chemical by the doping in  $SO_3$ ) enable an efficient reduction in the concentration of mercury.

Feedback from the waste-to-energy incinerator operators confirms the efficiency of the above types of product. However, the efficiency of the same adsorbent varies according to the injection conditions (temperature, interferences with another species, and reaction time, etc.) and is specific to each waste-to-energy incinerator. Improvement in the mercury reduction performance must therefore first follow an optimization of the parameters and injection conditions.

The costing for the use of different adsorbents reveals that active carbon is not only the cheapest but also the best for the reduction of mercury.

Concerning wet flue gas treatment, the oxidized mercury ( $HgCl_2(g)$ ) elimination yield is very satisfactory. This efficiency can be explained by the high solubility of  $HgCl_2$  in water. However,  $Hg^0$  is not or very little soluble in water. The efficiency of the mercury reduction in a wet scrubber alone is in the order of 78%.

In the case where there is too much mercury to treat, certain processes enable very satisfactory reduction. Most of these systems have a functioning principle which favors the formation of oxidized mercury which is easier to eliminate. With this in mind, two systems were installed on existing waste-to-energy incinerator. One project in Germany consisted in an injection of a bromide solution in the input waste stream. However, we have certain reservations concerning the formation of brominated dioxins due to the presence of bromide in the waste input. The second process in Sweden has a wet scrubber using a mixture of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) and an additive. For this type of system, the storage and handling of  $H_2O_2$  must be done under special restrictive conditions.

## **METHODS FOR CONTINUOUS MEASUREMENT OF MERCURY IN FLUE GASES**

A real issue for the environmental control of mercury is the realization of reliable and continuous measurement enabling the speciation of mercury to be determined. First, to control the total quantity of mercury, it is necessary to have a converter which transforms the oxidized forms of mercury in the samples into elemental mercury  $Hg^0$ . This conversion can be done by wet chemistry, thermocatalysis or high temperatures (quartz cells). There are also certain analyzers which work by preconcentrating the mercury, in general in the form of an amalgam (gold leaf). By increasing the mercury concentration, the relative error when the

measurement is taken decreases and the limit of detection is lowered. We can distinguish two types of measurement:

- Analysis by adsorption on a trap (iodized active carbon) which is then analyzed in the laboratory. This can be defined as a semi-continuous measurement.
- Analysis by spectroscopic absorption enables continuous analysis. A UV beam passes through the gas samples.

Analyzers exist which enable continuous measurements to be taken but that also differentiate the different forms of mercury present.

The major challenge today is to develop a reliable and easy-to-use analysis system which can be used in much-polluted media such as upstream from the waste-to-energy incinerator flue gas treatment line.

### **FEEDBACK FROM WASTE-TO-ENERGY INCINERATOR OPERATORS IN EUROPE**

Mercury is an element whose behavior is very much influenced by its environment (temperature, pH, presence of other chemical species). The study applied to mercury in an industrial environment enables certain of its specificities to be understood. In a waste-to-energy incinerator or coal-fired power station, we can observe the phenomena of recurrent and random peaks in emissions. These can be identified using a continuous analyzer. In fact, these peaks are not generally detectable during standard regulatory measurements which are only occasional. The time over which the peak can appear varies from a few hours to several days. A sudden rise followed by a random rapid or progressive drop is often observed.

In the Netherlands, some university research involved the continuous measurement of mercury. Their partial conclusions show that the sources of mercury in waste are difficult to identify and quantify. In fact, only taking continuous measurements at the chimney stack did not enable peaks in mercury emissions to be determined (by regulation using the injection of an adsorbent). For example, Twence, a waste treatment company, only detected occasional peaks of mercury (5 per year) on its waste-to-energy incinerator.

In Sweden, the waste sector is carefully controlled and monitored. In addition, the recycling sector is very well-developed; consequently, very little mercury is present in the incinerated waste. Therefore, the waste-to-energy incinerator operators did not seem interested in the setting up of continuous measurement equipment on their installations.

In Germany, most waste-to-energy incinerators are equipped with continuous analyzers. About half of these installations detect peaks in mercury emission. However, the emission averages are generally very low, well below the norms.

The waste-to-energy incinerator in Offenbach uses an active coke impregnated with sulfur for better trapping of mercury. The control of the coke is done using continuous measurement at the chimney stack. If the measured value is too high, the amount of adsorbent added is automatically increased to 3 kg/h. Using this method, most peaks seem to be eliminated. This waste-to-energy incinerator observes about 2 peaks per year.

Since October 2011, the GfA Olching factory in Bayern, has a control system which uses active carbon injection. This consists of two continuous mercury measurements: one upstream and the other downstream of the flue gas treatment. When functioning normally, the injection of active carbon is 2 kg/h. If the beginning of a peak is detected on the upstream analyzer, the quantity injected is increased step-wise until it is at 50%. This is done until the peak disappears. The measurement curves enabled us to determine an inertia phenomenon with a delay of about 5 minutes between the appearance of the peak upstream and that downstream. Since the installation of this system, this waste-to-energy incinerator no longer observes emission peaks at the chimney stack.

The above feedback shows that the elimination of peaks is possible using the injection of adsorbents enabling a sharp increase in the flow of reactives. It is however important to note that in France, most waste-to-energy incinerators are not equipped with such an injection system.

### **FUTURE WORK**

In the future, it would be necessary to realize an experimental parametric study in order to validate the phenomena revealed in the present study such as variation of the operating conditions, influence of the waste entering the incinerator, and types of adsorbents, etc.

As a result of the little feedback and predominance of dry flue gas treatment in French waste-to-energy incinerator the selection of such a waste-to-energy incinerator is a priority. Furthermore, the analysis of the speciation upstream and downstream of the treatment line, associated with advanced instrumentation, is essential in order to completely understand the reaction mechanisms of mercury.