

**Projet d'orientations concernant les  
meilleures techniques disponibles et les  
meilleures pratiques  
environnementales**

Nouvelles techniques

## Nouvelles techniques

Les experts techniques qui ont élaboré les orientations sur les meilleures techniques disponibles et les meilleures pratiques environnementales ont identifié plusieurs techniques qui, même si elles en sont encore au stade de l'étude en laboratoire ou à la phase pilote, ont déjà donné des résultats prometteurs du point de vue de leur efficacité pour contrôler le mercure. Ces nouvelles techniques sont conçues soit pour le contrôle des émissions de mercure spécifiquement, soit pour le contrôle de plusieurs polluants. Des informations sur quelques-unes de ces techniques sont fournies ci-après. Il est reconnu que ces techniques peuvent ne pas être encore largement disponibles et que certaines Parties auront besoin d'un renforcement des capacités et d'une formation pour pouvoir garder ces techniques à l'étude et en évaluer l'opportunité.

### 1 Nouvelles techniques de contrôle des émissions de mercure des centrales électriques au charbon

Il existe de nombreuses techniques nouvelles de contrôle des émissions de mercure des centrales électriques au charbon. Même si elles en sont encore au stade de l'étude en laboratoire ou à la phase pilote, certaines de ces techniques ont donné des résultats prometteurs du point de vue de leur efficacité et de leur coût. Elles sont conçues soit pour le contrôle spécifique des émissions de mercure, soit pour le contrôle des émissions de plusieurs polluants. Des informations sur quelques-unes de ces techniques sont fournies ci-après.

#### 1.1 Sorbants non carbonés

Les oxydes métalliques, par exemple le  $\text{TiO}_2$ , sont des sorbants non carbonés utilisés pour le piégeage du mercure des gaz de combustion. Les études en laboratoire et les études pilotes réalisées aux États-Unis (Suriyawong *et al.* 2009) ont montré une efficacité d'élimination élevée du mercure, pouvant atteindre 94 %, pour le  $\text{TiO}_2$  sous irradiation UV. Des sorbants à base de cuivre sont également utilisés pour contrôler les émissions de mercure dans les gaz de combustion du charbon. On a constaté que l'imprégnation de  $\text{CuO}_x$  sur des sorbants neutres à base d'alumine ( $\text{CuO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) améliore l'oxydation catalytique du mercure élémentaire en présence d'acide chlorhydrique, et que le taux d'adsorption du mercure était de plus de 75 % dans les premiers stades du procédé d'élimination (Du *et al.*, 2015). Les sorbants non carbonés peuvent également être mélangés avec du charbon actif pour améliorer les performances. Un mélange de  $\text{CuO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  et de charbon actif peut éliminer plus de 90 % du mercure élémentaire à un coût réduit pour les applications industrielles (Du *et al.*, 2015).

#### 1.2 Plasma non thermique

La technologie du plasma non thermique offre une solution prometteuse pour l'oxydation du mercure élémentaire. Elle est reconnue comme un procédé potentiel d'élimination du NO, du  $\text{SO}_2$  et du mercure élémentaire. Les espèces chimiquement actives comme O, OH,  $\text{HO}_2$  et  $\text{O}_3$  formées par l'effet corona pulsé induisent l'oxydation du  $\text{Hg}^0$ . Le HCl peut favoriser l'oxydation du mercure grâce aux atomes de chlore produits par le procédé plasma (Ko *et al.*, 2008). Le taux moyen d'oxydation du mercure élémentaire par le système à décharges à barrière diélectrique (DBD) est de 59 % (Jia *et al.*, 2013). Une autre étude a montré que les taux d'oxydation du NO, du  $\text{SO}_2$  et du mercure élémentaire par le système à effet corona atteignent respectivement 40, 98 et 55 % (Xu *et al.*, 2009).

#### 1.3 Coke actif traité au cérium

Le coke actif est un sorbant régénérable utilisé pour le contrôle de plusieurs polluants (NO,  $\text{SO}_2$  et mercure élémentaire). Le coke actif vierge peut éliminer 30 à 40 % du mercure élémentaire, alors que le coke actif chargé avec 5 % de  $\text{CeO}_2$  peut atteindre un taux stable de rétention du mercure élémentaire supérieur à 60 % (Hua *et al.*, 2010).

#### 1.4 Modules de média composite sorbant-polymère

Cette technique fait appel à un matériau composite sorbant-polymère (CSP) placé dans des modules installés en aval des systèmes de contrôle de la pollution atmosphérique existants. Le média composite peut adsorber à la fois le mercure élémentaire et le mercure oxydé. Les modules sont empilables, et chacun dispose d'un potentiel donné de rétention du mercure. La quantité de mercure adsorbé dépend donc du nombre de modules utilisés.

Cette technique peut être utilisée en association avec d'autres systèmes de contrôle de la pollution atmosphérique. La température optimale d'adsorption du mercure du média composite est de 85 °C; lorsque la température des gaz de combustion est plus élevée, il est possible d'installer un refroidisseur évaporatif en amont des modules d'adsorption.

Les modules de média composite montés en série peuvent réduire les émissions de mercure de 90 % ou plus. L'une des caractéristiques de la technique des modules d'adsorption à média composite est que le mercure capté est séparé des résidus de combustion du charbon tels que l'eau de lavage des gaz, le gypse, et les cendres volantes. À ce jour, la capacité installée de cette technique dans des centrales électriques au charbon est d'environ 1 000 MW.

## **2 Nouvelles techniques et autres procédés : Procédés de fusion et de grillage utilisés dans la production de métaux non ferreux (plomb, zinc, cuivre et or industriel comme spécifié à l'Annexe D de la Convention)**

Cette section traite de procédés émergents d'élimination du mercure ou de ceux qui ne sont pas couramment utilisés.

### **2.1 Épurateur au sélénium**

L'épurateur au sélénium (Sundström 1975; Reimers *et al.* 1976; Coleman 1978; Habashi 1978) est un laveur de gaz qui utilise la réaction entre le mercure avec le sélénium amorphe solide dans l'acide sulfurique. Il est principalement utilisé pour éliminer des concentrations élevées de vapeurs de mercure. La teneur en acide est maintenue entre 20 et 40 %. Elle doit rester dans cette fourchette car, à de faibles concentrations d'acide, il se forme des composés de soufre et de sélénium complexes et hautement solubles, ce qui nuit à sa réaction avec le mercure dans le gaz. À des teneurs en acide plus élevées, le pouvoir oxydant de l'acide entraîne la formation de dioxyde de sélénium ou de sélénite.

Si le gaz traité contient assez de sélénium, il n'est peut-être pas nécessaire d'ajouter du sélénium à la solution de lavage. Le rendement d'élimination du mercure d'un épurateur au sélénium est d'environ 90 à 95 %, ce qui conduit à des teneurs en mercure d'environ 0 à 2 mg/m<sup>3</sup>. Cependant lorsque la teneur en mercure initiale est faible, le rendement d'élimination peut tomber à moins de 90 %.

### **2.2 Élimination par mise en réaction avec de l'acide sulfurique**

#### **2.2.1 Description**

Plusieurs techniques de contrôle des émissions de mercure par fusion et grillage ont été mises au point en fonction de leur réaction avec l'acide sulfurique. Le procédé de Bolkem est intégré dans l'unité de production d'acide et l'élimination est obtenue avec de l'acide sulfurique à 99 %. Cet acide provient de la partie de l'unité de production d'acide vouée à l'absorption; il oxyde le mercure à température ambiante. L'acide résultant est dilué à 80 % et le mercure qu'il contient est précipité sous forme de sulfure avec du thiosulfate. Après filtrage du sulfure de mercure, l'acide est de nouveau acheminé vers l'étape d'absorption. Ce procédé ne consomme donc pas d'acide.

Le mercure peut aussi être éliminé avant l'étape de lavage dans l'unité de production d'acide<sup>1</sup>. Le gaz à une température voisine de 350 °C est lavé à contre-courant avec de l'acide sulfurique à 90 % à environ 190 °C dans une tour à lit à garnissage. L'acide est formé *in situ* à partir du SO<sub>3</sub> présent dans le gaz. Le procédé consiste à convertir en sulfate le mercure élémentaire présent dans le gaz. L'acide est remis en circulation jusqu'à ce que la solution soit saturée en HgSO<sub>4</sub>, moment où commence la précipitation. Les cristaux de HgSO<sub>4</sub> sont ensuite séparés dans un décanteur. D'autres polluants présents avec le mercure dans le gaz sont éliminés dans l'épurateur. Le mercure peut être récupéré en mélangeant de l'oxyde de calcium avec les solides, puis en le chauffant pour provoquer la distillation du mercure qui peut ensuite être traité conformément à la Convention.

En variante, le mercure peut être précipité; les boues contenant le mercure sont alors éliminées de l'acide refroidi, filtrées et lavées. Une partie de cet acide est ensuite réacheminé vers l'étape de lavage. Dans une version révisée de ce procédé, le mercure est éliminé des gaz par lavage avec une solution d'ions sélénium pour produire du sélénium métallique ainsi que du séléniure mercurique.

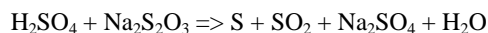
Un procédé au thiosulfate a également été décrit par Schulze (2009). Dans ce procédé, l'efficacité d'absorption du mercure dépend de la force et de la température de l'acide. Plus la température est faible et la concentration de l'acide est élevée, meilleure est l'efficacité d'absorption. Afin d'éviter une accumulation de mercure dans le produit acide, il est indispensable d'absorber la vapeur de mercure dans une tour de séchage à deux étages avec deux concentrations d'acide différentes, celle dans le deuxième étage de la tour de séchage étant supérieure à celle des unités d'absorption en aval.

L'acide contenant du mercure qui sort des tours de séchage doit être nettoyé avant d'entrer dans les circuits d'absorption. Les flux d'acide sont donc recueillis et traités dans des unités de réaction avec du thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O).

---

<sup>1</sup> [http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/GasCleaning/gcl\\_hg.htm](http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/GasCleaning/gcl_hg.htm); consulté le 16 avril 2015.

La totalité de l'acide présent dans les deux tours de séchage est lavée avec de l'air dans une tour de lavage pour éliminer le dioxyde de soufre dissous. L'acide lavé est acheminé vers une cuve de réaction dans laquelle on ajoute du thiosulfate de sodium à 40 % et un adjuvant de filtrage. Il se forme du soufre selon la réaction suivante :



Le soufre réagit avec le mercure dans l'acide pour former du sulfure de mercure (II) qui précipite. À ce stade, la température est d'environ 50 °C et la concentration en acide est d'environ 80 % en poids. L'acide traité déborde vers une cuve de maturation dans laquelle se produit la réaction.

Ces procédés ont été inclus dans cette section. On ne sait toutefois pas combien de fonderies ou de fours à griller utilisent actuellement ces procédés.

### 3 Nouvelles techniques : Installations d'incinération de déchets

#### 3.1 Adsorbent au charbon actif à haute efficacité

Un adsorbent au charbon actif à haute efficacité, commercialisé sous la marque JFE-Gas-Clean-DX, a été mis au point. Cet adsorbent utilise du charbon actif conditionné dans une cartouche dont la structure à lit fixe et écoulement latéral permet d'obtenir un contact efficace entre le gaz de combustion et le charbon actif.

La **Error! Reference source not found.** propose une illustration schématique de ce dispositif et la figure 8 représente la cartouche de charbon actif. Le dispositif se compose d'une cartouche de charbon actif de taille compacte, qui est facile à extraire et à installer dans le boîtier du dispositif. La structure à lit fixe et écoulement latéral permet d'obtenir une grande efficacité de contact entre le gaz de combustion et le charbon actif.

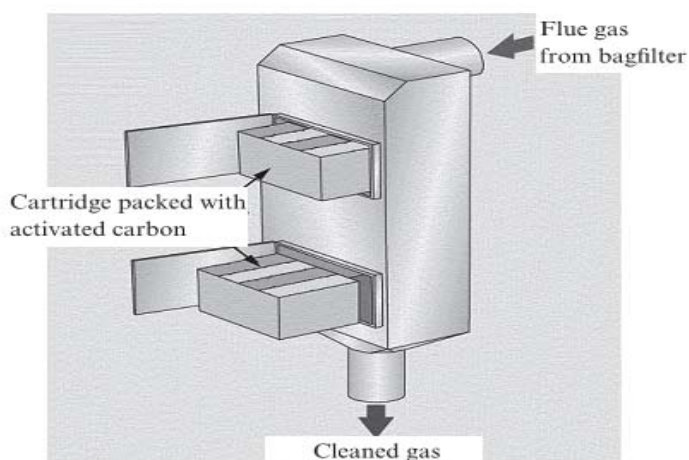
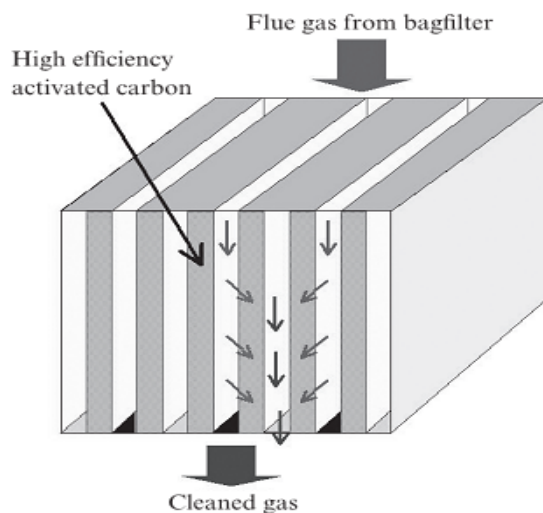


Figure 7 Adsorbent au charbon actif



**Figure 8** Cartouche garnie de charbon actif

Comme le montre la **Error! Reference source not found.8**, le gaz de combustion est dispersé de manière uniforme lorsqu'il traverse les nombreuses fines couches garnies de charbon actif installées dans la cartouche. Ainsi, on obtient un contact extrêmement efficace entre le charbon actif et les traces de substances nocives présentes dans le gaz de combustion, ce qui permet de réduire fortement la consommation de charbon actif. Avantage supplémentaire, l'utilisation de fines couches de charbon actif limite la perte de charge par comparaison à un adsorbent au charbon actif à lit mobile classique, qui subit une perte de charge d'environ 2 à 3 kPa. La perte de charge n'excède pas 0,5 kPa par étage de la cartouche de charbon actif, ce qui permet de maintenir un faible niveau de consommation électrique. Pour éviter que la poussière ne colmate le lit fixe de charbon actif, on installe généralement ce dispositif après le filtre à manches. On utilisera donc du charbon actif permettant de prévenir efficacement l'inflammation et de réaliser le traitement jusqu'à une température de fonctionnement maximale de 200 °C, qui correspond à la température des filtres à manches classiques.

Les essais effectués dans une usine d'incinération de déchets ont mis en évidence dans le gaz propre des concentrations de mercure inférieures au seuil de détection de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , pour une concentration d'admission de  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Six mois plus tard, cette usine d'incinération de déchets présentait toujours des concentrations de mercure inférieures au seuil minimum de détection.

#### *Avantages connexes*

Le principal avantage connexe est la réduction d'autres substances toxiques telles que les dioxines et les autres métaux lourds.

### **3.2 Usage du charbon de noix de coco comme substitut du charbon actif de houille**

Du charbon produit à partir de fibres et de coques de noix de coco a été mis au point afin de remplacer le charbon actif. Les fibres et les coques de noix de coco sont des déchets de la transformation de ce fruit très commun dans les régions tropicales.

Des essais ont montré que, dans certaines conditions, les coques de noix de coco présentaient une capacité d'adsorption du mercure élémentaire supérieure à celle des fibres de ce fruit. Durant les essais précités, le charbon de coques de noix de coco a fait preuve d'une capacité d'adsorption du mercure élémentaire ( $3\,142 \mu\text{g}/\text{g}$ ) très supérieure à celle du charbon actif de houille ( $119 \mu\text{g}/\text{g}$ ). Il pourrait donc à l'avenir constituer une source d'adsorbants capable de remplacer le charbon actif de houille utilisé à l'heure actuelle (Khairiraihanna et al. 2015).

#### *Avantages connexes*

Outre la réduction des problèmes d'élimination des déchets grâce à une consommation d'additifs moins importante, l'utilisation de déchets comme les coques de noix de coco pourrait offrir des avantages économiques. Cependant, il sera toujours nécessaire d'éliminer de manière appropriée le charbon de noix de coco contaminé par le mercure.



## References

### Coal

- Du W, Yin L B, Zhuo Y Q, Xu Q S, Zhang L, Chen C H (2015) Performance of CuOx-neutral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents on mercury removal from simulated coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology*, 131: 403–408
- Hua X Y, Zhou J S, Li Q K, Luo Z Y, Cen K F (2010) Gas-Phase Elemental Mercury Removal by CeO<sub>2</sub> Impregnated Activated Coke. *Energy Fuels*, 24 (10): 5426–5431
- Jia B J, Chen Y, Feng Q Z, Liu L Y (2013) Research progress of plasma technology in treating NO, SO<sub>2</sub> and Hg<sub>0</sub> from flue gas. *Applied Mechanics and Materials*, 295-298: 1293–1298
- Ko K B, Byun Y, Cho M, Hamilton I P, Shin D N, Koh D J, and Kim K T (2008) Pulsed Corona Discharge for Oxidation of Gaseous Elemental Mercury. Chemistry Faculty Publications. Paper 2. [http://scholars.wlu.ca/chem\\_faculty/2](http://scholars.wlu.ca/chem_faculty/2).
- Suriawong A, Smallwood M, Li Y, Zhuang Y, Biswas P (2009) Mercury capture by nano-structured titanium dioxide sorbent during coal combustion: lab-scale to pilot scale studies. *Aerosol and Air Quality Research*, 9:394–403
- Xu F, Luo Z, Cao W, Wang P, Wei B, Gao X, Fang M, Cen K (2009) Simultaneous oxidation of NO, SO<sub>2</sub> and Hg<sub>0</sub> from flue gas by pulsed corona discharge, *Journal of Environmental Sciences*, 21: 328–332.
- ZMWG (2015) ZMWG Comments on Guidance on BAT/BEP for Coal-fired power plants and Coal-fired industrial boilers 1 August 2015; [http://mercuryconvention.org/Portals/11/documents/BAT-BEP%20draft%20guidance/Submissions/ZMWG\\_3.pdf](http://mercuryconvention.org/Portals/11/documents/BAT-BEP%20draft%20guidance/Submissions/ZMWG_3.pdf)

### **Smelting and roasting processes used in the production of non-ferrous metals (lead, zinc, copper and industrial gold as specified in Annex D to the Convention)**

- Coleman, R.T.J. (1978). Emerging Technology in the Primary Copper Industry. Prepared for the U.S, EPA; [data2.collectionscanada.ca/pdf/pdf001/p000001003.pdf](http://data2.collectionscanada.ca/pdf/pdf001/p000001003.pdf); accessed on 7 April 2014, Habashi, F. (1978). Metallurgical plants: how mercury pollution is abated. *Environmental Science & Technology* 12, pp. 1372–1376.
- Habashi, F. (1978). Metallurgical plants: how mercury pollution is abated. *Environmental Science & Technology* 12, pp. 1372–1376.
- Reimers, J. H., et al. (1976). A review of Process Technology in Gases in the Nonferrous Metallurgical Industry for the Air Pollution Control Directorate, [nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=91018I2W.txt](http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=91018I2W.txt); accessed on 7 April 2014, Jan H. Reimers and Associates Limited, Metallurgical Consulting Engineers, Oakville, Ontario, Canada.
- Schulze, A. (2009). Hugo Petersen – Competence in gas cleaning systems downstream nonferrous metallurgical plants. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy – Sulphur and Sulphuric Acid Conference 2009, pp. 59–76.
- Sundström, O. (1975). Mercury in Sulfuric Acid: Bolden Process Can Control Hg Levels during or after Manufacture. *Sulfur No. 116*, The British Sulfur Corp., January–February 1975: pp. 37–43.