

# ESSEVA

## Etude du SVDU Sur les Emissions de Vif Argent (Mercure) *SVDU's Study on Quick Silver Emissions (Mercury)*

---

Etude sur le mesurage, le comportement et le traitement  
du mercure dans les centres de valorisation énergétique  
de déchets municipaux et assimilés

*Study on measurement, behaviour and abatement of  
mercury in municipal and similar waste-to-energy plants*

---

## RAPPORT

Mars  
2021





LE SVDU, SYNDICAT NATIONAL DU TRAITEMENT ET DE LA VALORISATION DES DECHETS URBAINS ET ASSIMILES, regroupe près de 60 entités actives dans la valorisation énergétique des déchets. Représentant près de 110 installations et 90% de la capacité d'incinération du parc français, les adhérents du SVDU traitent et valorisent chaque année en moyenne près de 13 Mt de DMA (Déchets Municipaux et Assimilés) et fournissent autour de 4 TWh d'électricité pour moitié renouvelable, ainsi que 8 TWh d'ENR&R (Energie Renouvelable et de Récupération) contribuant au verdissement des réseaux de chaleur. Le SVDU, membre de la FEDENE et adhérent à la FNADE (Fédération Nationale des Activités de la Dépollution et de l'Environnement) ainsi qu'au *CEWEP (Confederation of European Waste-to-Energy Plants)*, a pour objet la promotion de l'activité et des intérêts de la profession.

Il œuvre donc à :

- faire connaître et porter les enjeux actuels et futurs liés à la valorisation énergétique des déchets, en lien avec ses partenaires français et européens ;
- être force de proposition auprès des instances françaises et européennes, en participant activement à l'élaboration des législations et réglementations françaises, européennes et internationales les concernant ;
- apporter une expertise et formuler des recommandations et des propositions sur l'ensemble des questions économiques, sociales, administratives, techniques, financières, juridiques, fiscales ou normatives intéressant la profession.

Solution Industrielle permettant une gestion des déchets respectueuse de l'environnement, la valorisation énergétique des déchets s'intègre pleinement dans un processus multi-filières s'inscrivant dans la hiérarchie européenne du traitement des déchets et dans le cadre de l'économie circulaire. Elle permet notamment de contribuer à l'atteinte des objectifs nationaux à horizon 2023, en matière d'énergies renouvelables, de substituer l'énergie provenant de combustibles fossiles par l'énergie de récupération thermique et électrique issue de la combustion des déchets, de contribuer à la réduction des gaz à effet de serre et d'optimiser le coût de traitement des déchets.

Nota : voir glossaire en fin de document pour les abréviations utilisées dans ce document.

## MEMBRES DU GT ESSEVA, COMITE DE PILOTAGE ET DE SUIVI (SVDU)

- Marine Assensi (SVDU/FEDENE), Romain Béa (Dalkia Waste Energy), Hubert de Chefdebien (CNIM), Christophe Coste (Suez), Pascale Darde (Dalkia Waste Energy), Sylvain Durécu (Séché), Bérengère Forcet (SVDU/FEDENE), Lionel Kosior (Suez), Serge Le Coadou (CNIM), Cédrik Priault (Véolia), Bernard Siret (Lab/CNIM), François Vuong (Lab/CNIM)
- assistés de Jean-Pierre Huet (Valonergie), consultant, Yossra Chetouani et Antoine Portalès, stagiaires
- avec le concours sur la métrologie de Jean Poulleau, Cécile Raventos et Corentin Vancayseele (INERIS)

## REMERCIEMENTS

Le GT ESSEVA remercie tous ceux qui ont permis la réalisation de cette étude et tous ceux qui ont contribué par leurs informations, leurs commentaires, leur disponibilité à enrichir la connaissance du GT sur le mercure, permettant ainsi la réalisation de ce rapport dont nous espérons qu'il puisse aider tous ceux qui s'intéressent à la valorisation énergétique des déchets à mieux appréhender la question du mercure.

- Marie April, Sandra le Bastard, Elizabeth Poncelet (ADEME)
- Les collectivités maîtres d'ouvrage des 4 CVE (Centres de Valorisation Energétique) des déchets sur lesquels ont eu lieu les essais ESSEVA
- Les exploitants des 4 CVE
- Guillaume Bomel et le bureau du SVDU
- Ghislain Eschassériaux, Pascal Roger (FEDENE Services)
- Jean Poulleau, Cécile Raventos, Corentin Vancayseele (INERIS)
- Lorenzo Ceccherini, Claudio Mazzari, Lighea Speziale, Carsten Spohn (CEWEP)
- Renato Boero, Nicola Castellini, Giovanni Corti (IREN)
- Valentina Cipriano (UTILITALIA)
- Frank Hernitschek (Walhalla kalk, groupe Lhoist Allemagne)
- Maria Leibetseder (Air Innovation)
- Sébastien Blanc, Christophe Laurent (Lhoist)
- M. le directeur du CVE de Munich Nord
- Stefano Consonni, Mario Grosso, Senem Ozgen (LEAP - Politecnico di Milano)
- Ivan Panini (Studio Alfa)
- Dimitrios Fotakis (Evo-AG, Matthias Hesse (SWB), Kai Keldenich (STEAG), Thorsten NOLL (TÜV Rheinland Energy), Dr Andreas Wecker (VGB Power Tech)
- Xavier Chaucherie, Thierry Gosset (SARPI)
- Professor Dr.-Ing. B. Vosteen (Vosteen Consulting GmbH)
- Dr.-Ing. Rico Kanefke (SUEZ Allemagne)
- Yvonnick Hermange (LECES)
- Saïd Madoui (CME)
- Laurent Louin, Emmanuel Parmentier, Kevin Watiez (ENVEA)
- Michael Boness, Edouard Deshayes, Stéphane Mabecque, Aurélie Moll (SICK)
- Fabien Burato, Eric Moreau, Damien Quénel (DURAG)
- Hans Maas, Patrick Belliard, Michael Thomas (Thermo Fisher)
- Paul Mouchot, Juliette Poupenev (Sistec), Esko Lehtomäki, Johanna Fallström, Rami Vuorinen, Stefania Aspholm (GASMET)
- Nadia Zerouali (Néreides), Richard Munchmeyer, Svante Wallin (OPSIS)
- Warren Corns, Tony Rogers (PS Analytical)



## CITATION DE CE RAPPORT

SVDU, Hubert de Chefdebien (CNIM), Christophe Coste (Suez), Pascale Darde (DWE), Sylvain Durecu (Séché), Jean-Pierre Huet (Valonergie), Cédrik Priault (Véolia), Bernard Siret (Lab/CNIM).

Mars 2021, ESSEVA, étude sur le mesurage, le comportement et le traitement du mercure dans les centres de valorisation énergétique de déchets municipaux et assimilés, 200 pages.

Contact : [svdu@fedene.fr](mailto:svdu@fedene.fr)

Cet ouvrage est disponible en ligne sur le site : [www.ademe.fr/mediatheque](http://www.ademe.fr/mediatheque)

## MOTS-CLEF

Mercuré dans les déchets, émissions de mercure, captation du mercure, réglementation mercure, *BREF* incinération, Meilleures Techniques Disponibles, CVE, centre de valorisation énergétique des déchets, analyseur mercure en continu, méthode de référence pour mesurage du mercure, piège adsorbant, mesurage du mercure en semi-continu

## KEYWORDS

*Mercury in waste, mercury emissions, mercury capture, mercury legislation, incineration BREF, Best Available Techniques, E-f-W, Energy-from-Waste, W-t-E, Waste-to-Energy facility, mercury AMS, mercury CEMS, mercury SRM, mercury continuous measurement, mercury standard reference method, sorbent trap, mercury long-term sampling*

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Ce document est diffusé par l'ADEME

20, avenue du Grésillé

BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

Numéro de contrat : 1706C0039

Étude réalisée par SVDU GT ESSEVA pour ce projet  
cofinancé par l'ADEME

Coordination technique ADEME :

Sandra LE BASTARD, Marie APRIL, Robin VILLES,  
ingénieurs,

Jean-Christophe POUET, Chef de service SMVD

Direction Economie Circulaire et Déchets (DECD)

Service Mobilisation et Valorisation des Déchets  
(SMVD)

# SOMMAIRE

<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>13</b>
<b>EXECUTIVE SUMMARY</b> .....	<b>15</b>
<b>1. L'étude ESSEVA</b> .....	<b>17</b>
<b>1.1. Nouvelles exigences - Le BREF incinération</b> .....	<b>17</b>
<b>1.2. Acteurs d'ESSEVA</b> .....	<b>17</b>
<b>1.3. Objectifs</b> .....	<b>18</b>
1.3.1. Mesurage du mercure.....	18
1.3.2. Comportement du mercure en CVED.....	18
1.3.3. Captation du mercure .....	18
<b>1.4. Programme général ESSEVA</b> .....	<b>18</b>
1.4.1. Recueil d'informations .....	18
1.4.2. Essais .....	19
1.4.3. Analyse et synthèse.....	19
<b>2. Eléments de contexte</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1. Caractéristiques du mercure</b> .....	<b>20</b>
2.1.1. Propriétés physiques .....	20
2.1.2. Effet sur la santé.....	20
2.1.3. Présence de mercure dans l'environnement et émissions .....	21
2.1.4. Emissions anthropogéniques de mercure .....	21
<b>2.2. Dispositions réglementaires et normatives</b> .....	<b>21</b>
2.2.1. Convention de Minamata.....	21
2.2.2. Réglementations française et européenne antérieures sur les émissions des CVE.....	22
2.2.3. Réglementation européenne et française actuelle et à venir sur les émissions des CVE .....	22
2.2.3.1. IED dans la section spécifique à l'incinération .....	22
2.2.3.2. IED et BREF .....	23
2.2.3.3. Les conclusions MTD et NEA-MTD sur le mercure pour les CVE .....	23
2.2.3.4. Les guides d'application du BREF Incinération des associations professionnelles européennes et françaises .....	25
2.2.3.5. NEA-MTD mercure dans les BREF CLM et LCP .....	25
2.2.4. Réglementations d'autres pays sur les émissions de mercure des CVE.....	26
2.2.4.1. Italie, Espagne .....	26
2.2.4.2. Allemagne .....	26
2.2.4.3. Etats Unis .....	26
2.2.5. Normes sur le contrôle des émissions.....	27
2.2.5.1. NF EN 14181, Assurance qualité des AMS .....	27
2.2.5.2. FD X 43-132, Assurance qualité des AMS, Application des normes NF EN 14181, NF EN 13284-2, NF EN 14884.....	28
2.2.5.3. NF EN 15267-1 à 3 (et 4) - Certification des systèmes de mesurage automatisés.....	28
2.2.5.4. NF EN 15259 - Sections et sites de mesurage .....	29
2.2.5.5. Projet de norme NF X 43-551 - Exigences spécifiques aux mesurages des émissions des sources fixes (stratégie, mesurages, rapportage) - Sections et sites de mesurage .....	29
2.2.5.6. EN 14884: Détermination de la concentration en mercure total par AMS .....	29
2.2.5.7. NF EN 13211 - Méthode manuelle de détermination de la concentration en mercure – Méthode de référence (RM).....	30
2.2.5.8. Méthodes de référence (RM) et Méthodes de référence normalisées (SRM) .....	30
2.2.5.9. Utilisation de P-AMS à la place de méthodes manuelles.....	31
2.2.5.10. PD CEN/TS 17286 - Surveillance du mercure à l'aide de pièges adsorbant – Spécification en attente de validation utilisant des pièges adsorbants.....	31
2.2.5.11. Projet de norme ISO 21741 – Echantillonnage et détermination de la teneur en mercure dans les gaz de combustion en utilisant un piège d'amalgamation avec de l'or.....	31



2.2.5.12.	NF EN 17255-1,2 ; projets prEN 17255-3,4 - Systèmes d'acquisition et de traitement de données	32
2.2.5.13.	Procédures d'assurance qualité et méthodes de référence aux Etats Unis	32
2.2.5.14.	NF EN ISO 12846 - Dosage de mercure dans l'eau	33
2.2.6.	Certificats QAL1	33
2.2.7.	Rapports QAL2 et AST	34
2.2.7.1.	Fonction d'étalonnage, test de variabilité, incertitude	34
2.2.7.2.	Ecart type du test QAL2 parfois utilisé pour soustraction de l'incertitude avant comparaison à la VLE	35
2.2.8.	Autres obligations réglementaires et normatives	35
2.2.8.1.	Réglementation/Normes sur les produits	35
2.2.8.1.1.	Mercure prohibé dans les appareils de mesure	35
2.2.8.1.2.	Mercure limité dans les systèmes électriques et électroniques	35
2.2.8.1.3.	Mercure restreint dans les piles et batteries	35
2.2.8.1.4.	Mercure encore dans les amalgames dentaires	36
2.2.8.1.5.	Produits médicaux et pharmaceutiques	36
2.2.8.1.6.	Mercure interdit à l'exportation, à l'importation et dans les autres produits	36
2.2.8.2.	Recommandations de concentrations atmosphériques	37
2.2.9.	Vocabulaire international de métrologie	37
<b>2.3.</b>	<b>Techniques de combustion et de traitement des fumées utilisées en CVE</b>	<b>37</b>
2.3.1.	Combustion et récupération d'énergie	37
2.3.2.	Les principaux types de traitement des fumées (TF)	38
2.3.2.1.	TF sec	38
2.3.2.2.	TF semi-humide	38
2.3.2.3.	TF ¾ sec	39
2.3.2.4.	TF humide	39
2.3.2.5.	Dé-NOx et dé-diox	40
<b>2.4.</b>	<b>Collecte d'informations</b>	<b>42</b>
2.4.1.	Entretiens avec professionnels	42
2.4.2.	Conférences, séminaires	43
2.4.3.	Visites	43
<b>3.</b>	<b>Essais sur site</b>	<b>45</b>
<b>3.1.</b>	<b>Méthodologie</b>	<b>45</b>
3.1.1.	Sur le mesurage	45
3.1.2.	Sur le comportement du mercure	46
3.1.3.	Sur la captation du mercure	46
3.1.4.	Choix des sites	46
<b>3.2.</b>	<b>Programme général et programmes simplifiés des essais sur les 4 sites</b>	<b>47</b>
<b>3.3.</b>	<b>Schémas de principe du TF des 4 sites avec implantation des analyseurs</b>	<b>49</b>
<b>3.4.</b>	<b>Synthèse des essais réalisés sur le site A (d'août à septembre 2018)</b>	<b>53</b>
3.4.1.	Description du CVE A	53
3.4.2.	Implantation et type des appareils de mesure ESSEVA	53
3.4.3.	Planning des essais	53
3.4.4.	Fiabilité des mesures	54
3.4.4.1.	Comparaison analyseur SM4 cheminée / préleveur AMESA-M	54
3.4.4.2.	Comparaison analyseur SM4 amont / Watson amont	54
3.4.5.	Principaux phénomènes observés	54
3.4.5.1.	Efficacité des réactifs testés	54
3.4.5.2.	Spéciation mercure élémentaire / mercure ionique	55
3.4.5.3.	Influence de la température	55
3.4.6.	Conclusions	55
<b>3.5.</b>	<b>Synthèse des essais réalisés sur le site B (de novembre 2018 à avril 2019)</b>	<b>55</b>
3.5.1.	Description du CVE B	55
3.5.2.	Implantation et marque des appareils de mesure de mercure installés	56
3.5.3.	Planning des essais	56

3.5.4.	Analyse comparée des mesures avec laboratoire de contrôle.....	56
3.5.4.1.	Comparaison entre mesures du préleveur AMESA-M et du laboratoire de contrôle en cheminée 56	56
3.5.4.2.	Comparaison entre mesures de l'AMS et du laboratoire de contrôle avec spéciation en amont du TF	57
3.5.4.3.	Comparaison des mesures entre AMS et laboratoire de contrôle avec spéciation, en aval du traitement des fumées .....	57
3.5.4.4.	Comparaison entre mesures préleveur AMESA-M et AMS Durag (périodes de 1 à 3 semaines) en cheminée. ....	57
3.5.5.	Principaux phénomènes observés.....	58
3.5.6.	Conclusions et perspectives .....	58
<b>3.6.</b>	<b>Synthèse des essais réalisés sur le site C (de janvier à septembre 2019) .....</b>	<b>59</b>
3.6.1.	Description du CVE C .....	59
3.6.2.	Implantation et type des appareils de mesure ESSEVA .....	59
3.6.3.	Planning des essais .....	59
3.6.4.	Fiabilité des mesures .....	60
3.6.4.1.	Comparaison analyseur MERCEM300Z / préleveur AMESA-M .....	60
3.6.4.2.	Comparaisons courte durée avec un laboratoire de contrôle (pour les 2 AMS Hg installés) ....	60
3.6.5.	Principaux phénomènes observés.....	61
3.6.5.1.	Influence des DASRI .....	61
3.6.5.2.	Saturation du traitement des fumées .....	61
3.6.5.3.	Forme des pics en amont et des pics en aval de l'installation de TF .....	61
3.6.5.4.	Efficacité des réactifs.....	61
3.6.5.5.	Influence de la température des fumées sur la captation du mercure .....	61
3.6.5.6.	Émissions de mercure pendant les fonctionnements en phase transitoire .....	62
3.6.5.7.	Respect des valeurs limites d'émission.....	62
3.6.6.	Conclusions .....	62
<b>3.7.</b>	<b>Synthèse des essais réalisés sur le site D (de mars à août 2020).....</b>	<b>62</b>
3.7.1.	Description du CVE D .....	62
3.7.2.	Implantation et type des appareils de mesure ESSEVA .....	63
3.7.3.	Planning des essais .....	63
3.7.4.	Fiabilité des mesures .....	63
3.7.4.1.	Comparaison analyseurs / préleveur AMESA M (pour les 2 analyseurs en cheminée) .....	63
3.7.4.2.	Comparaisons sur une courte durée avec un laboratoire de contrôle (pour les 4 analyseurs présents tout au long du process) .....	64
3.7.5.	Principaux phénomènes observés.....	64
3.7.5.1.	Influence de la SCR (haute température).....	64
3.7.5.2.	Efficacité du coke de lignite à différents débits .....	64
3.7.5.3.	Influence de la température des fumées sur la captation de mercure .....	65
3.7.5.4.	Emissions de mercure pendant les fonctionnements en phase transitoire .....	65
3.7.6.	Conclusions .....	65
<b>4.</b>	<b>Enseignements.....</b>	<b>66</b>
<b>4.1.</b>	<b>Mercure présent dans les déchets .....</b>	<b>66</b>
4.1.1.	Origine du mercure dans les déchets .....	66
4.1.1.1.	Déchets municipaux .....	66
4.1.1.2.	DASRI.....	66
4.1.1.3.	Boues de stations d'épuration .....	67
4.1.1.4.	Importation de mercure en France dans les années 70 et 90.....	68
4.1.1.5.	Inventaire de l'utilisation du mercure en Europe en 2007 .....	68
4.1.1.6.	Mercure dans les déchets .....	70
4.1.1.7.	Teneurs en mercure admises dans les CSR et les SRF.....	71
4.1.1.8.	Teneurs en mercure de différents produits .....	71
4.1.1.8.1.	Mercure dans les appareils de mesure.....	71
4.1.1.8.2.	Mercure dans les systèmes électriques et électroniques .....	71
4.1.1.8.3.	Mercure dans les piles et batteries .....	72
4.1.1.8.4.	Mercure dans les amalgames dentaires.....	72
4.1.1.8.5.	Mercure dans les produits médicaux et hospitaliers.....	72



4.1.1.8.6.	Mercure dans les produits.....	72
4.1.2.	Recherche du mercure dans les déchets .....	73
4.1.2.1.	Systèmes de détection du mercure dans les véhicules d'apport de déchets .....	73
4.1.2.2.	Actions sur déchets collectés pour réduire le mercure entrant .....	73
<b>4.2.</b>	<b>Mesurage du mercure dans les fumées – Appareils et prestations disponibles sur le marché .....</b>	<b>74</b>
4.2.1.	Appareils de mesurage en continu – AMS (CEMS) .....	74
4.2.1.1.	Comparatifs des incertitudes données par les certificats QAL1 des AMS .....	75
4.2.1.2.	Données techniques, matériels et données d'exploitation des différents AMS certifiés .....	79
4.2.1.3.	Critères de choix des analyseurs .....	92
4.2.1.4.	La question de la plage de certification .....	92
4.2.1.5.	Dispositifs pour contrôle de la dérive et maintenance des AMS .....	93
4.2.1.5.1.	« Qualification » du TÜV .....	93
4.2.1.5.2.	Futurs protocoles de certification des générateurs de mercure .....	94
4.2.1.5.3.	Le calibrateur HovaCal et le module HovaMerc .....	94
4.2.1.6.	Fonction spéciation.....	95
4.2.1.7.	Prix – Durée de vie .....	95
4.2.1.8.	Sick Mercem 300Z.....	95
4.2.1.8.1.	Sonde.....	95
4.2.1.8.2.	Ligne de transport de l'échantillon de la sonde à l'analyseur .....	95
4.2.1.8.3.	Convertisseur .....	96
4.2.1.8.4.	L'analyseur.....	96
4.2.1.8.5.	L'échantillonnage .....	96
4.2.1.8.6.	Le système de calibrage .....	97
4.2.1.8.7.	Étapes de fonctionnement .....	97
4.2.1.9.	Envéa (Mercury instrument) – SM4.....	98
4.2.1.9.1.	Sonde/Convertisseur .....	98
4.2.1.9.2.	La ligne de transport de l'échantillon de la sonde à l'analyseur .....	98
4.2.1.9.3.	L'analyseur.....	98
4.2.1.9.4.	Système de calibrage .....	98
4.2.1.9.5.	Plage d'acquisition .....	99
4.2.1.10.	Envéa (Mercury instrument) – SM5.....	99
4.2.1.10.1.	Sonde/ligne de prélèvement .....	100
4.2.1.10.2.	Convertisseur/Analyseur.....	100
4.2.1.10.3.	Système de calibrage .....	100
4.2.1.10.4.	Plage d'acquisition .....	100
4.2.1.10.5.	Gamme de certification .....	100
4.2.1.10.6.	Spéciation Hg <sup>2+</sup> /Hg <sup>0</sup> .....	100
4.2.1.11.	Durag HM 1400 TRX2.....	100
4.2.1.11.1.	Sonde/Ligne prélèvement.....	101
4.2.1.11.2.	Le réacteur thermo-catalytique .....	101
4.2.1.11.3.	L'analyseur.....	101
4.2.1.11.4.	Le système de calibrage .....	102
4.2.1.12.	Gasmét CMM.....	102
4.2.1.12.1.	La technologie GASMET .....	102
4.2.1.12.2.	Système de prélèvement : .....	102
4.2.1.12.3.	Armoire climatisée de mesurage : .....	103
4.2.1.13.	Thermo Fisher Mercury Freedom Watson .....	104
4.2.1.13.1.	Sonde/Convertisseur: .....	104
4.2.1.13.2.	Fonctionnement .....	104
4.2.1.13.3.	Méthode de mesure : .....	105
4.2.1.13.4.	Le générateur d'azote .....	105
4.2.1.13.5.	Le(s) système(s) de calibrage.....	105
4.2.1.13.6.	Plage d'acquisition .....	106
4.2.1.14.	PS Analytical Sir Galahad 2 .....	106
4.2.1.14.1.	Sonde/Ligne de prélèvement.....	107
4.2.1.14.2.	Réacteur thermo-catalytique et piège à amalgamation à l'or .....	107
4.2.1.14.3.	Analyseur .....	107

4.2.1.14.4.	Système de calibrage .....	108
4.2.1.14.5.	La description du cycle complet d'une spéciation.....	108
4.2.1.15.	Opsis système 400 (DOAS) .....	108
4.2.1.16.	P-AMS .....	110
4.2.2.	Mesurage ponctuel - SRM.....	110
4.2.3.	Pièges à sorbants ( <i>sorbent traps</i> ) - Echantillonnage de courtes et longues durées.....	112
4.2.3.1.	Le préleveur AMESA-M.....	113
4.2.3.2.	Préleveurs à spéciation .....	115
<b>4.3.</b>	<b>Comportement du mercure dans les CVE .....</b>	<b>116</b>
4.3.1.	Mercure élémentaire et composés du mercure .....	116
4.3.2.	Comportement du mercure dans les équipements d'une ligne de CVE.....	117
4.3.2.1.	Combustion et récupération de chaleur (Four-chaudière) .....	117
4.3.2.2.	Dépoussiéreurs .....	119
4.3.2.2.1.	Electrofiltres .....	119
4.3.2.2.2.	Filtres à manches.....	119
4.3.2.2.3.	Catalyseur polymère sorbant.....	122
4.3.2.2.4.	Dépoussiéreurs humides .....	122
4.3.2.3.	Laveurs .....	122
4.3.2.3.1.	Principes .....	122
4.3.2.3.2.	Diagrammes de Pourbaix .....	123
4.3.2.3.3.	Laveurs acides.....	124
4.3.2.3.4.	Laveurs basiques.....	125
4.3.2.3.5.	Laveurs derrière combustion de charbon ou de coke de lignite .....	127
4.3.2.3.6.	Laveurs en incinération de déchets dangereux.....	128
4.3.2.4.	Dé-NOx.....	129
4.3.2.4.1.	Dé-NOx SNCR.....	129
4.3.2.4.2.	Dé-NOx SCR High dust, Low dust.....	129
4.3.2.4.3.	SCR dé-NOx aval (tail end) .....	130
4.3.3.	Pics amont/pics aval - Réémissions .....	131
4.3.3.1.	Cendres détachées des faisceaux d'échangeurs.....	133
4.3.3.2.	Hypothèse Cl <sub>2</sub> .....	134
4.3.3.3.	Sensibilité des performances de captation du charbon actif au SO <sub>3</sub> .....	134
4.3.3.4.	Sensibilité du coke de lignite et du charbon actif au SO <sub>2</sub> .....	135
4.3.3.5.	Réflexions sur les pics de mercure – Lien avec HCl et rôle des SCR tail-end .....	135
<b>4.4.</b>	<b>Réactifs .....</b>	<b>140</b>
4.4.1.	Réactifs pour TF secs et semi-humides .....	140
4.4.1.1.	Réactifs essayés dans le cadre d'ESSEVA .....	140
4.4.1.1.1.	Sorbacal® Micro 7373 (ex Dioxorb 888 CA 20) .....	140
4.4.1.1.2.	Sorbacal® Micro 9377 (ex Dioxorb® 787 CA 10).....	140
4.4.1.1.3.	Sorbacal® Micro 5099 (ex Minsorb DX Mercury (CA 25)).....	141
4.4.1.1.4.	Coke de lignite .....	141
4.4.1.2.	Réactifs non essayés dans le cadre d'ESSEVA .....	141
4.4.2.	Réactifs pour TF humides.....	141
4.4.2.1.	TMT 15 .....	142
4.4.2.2.	Polysulfure de sodium .....	142
4.4.3.	Brome .....	142
4.4.4.	Efficacité des réactifs essayés.....	143
4.4.4.1.	Calcul de l'efficacité d'abattement.....	143
4.4.4.2.	Abattement observé par adsorbants sur TF secs et semi-humides.....	143
4.4.4.3.	Effet d'un accroissement de dosage du coke de lignite .....	144
4.4.4.4.	Contrôle des émissions de dioxines bromées avec le Sorbacal Micro 7373 (Dioxorb 888 CA20 bromé) .....	145
4.4.4.5.	Abattement observé par réactifs sur TF humide .....	146
<b>4.5.</b>	<b>Mesures effectuées .....</b>	<b>147</b>
4.5.1.	Propos liminaires .....	147
4.5.1.1.	Signification de « gaz brut » selon les usines .....	147
4.5.1.2.	Définitions de « valeurs brutes » et « valeurs corrigées » .....	147
4.5.2.	Vue d'ensemble des différentes comparaisons effectuées .....	148



4.5.3.	Comparaisons effectuées entre mesures des AMS, SRM et préleveur long terme.....	150
4.5.3.1.	Comparaisons des mesures entre AMS et AMS sur gaz brut.....	150
4.5.3.2.	Comparaisons des mesures entre 2 AMS en cheminée (puis entre eux et AMS avant SCR tail end)	152
4.5.3.2.1.	QAL2 des 3 AMS montés en aval sur l'usine D.....	155
4.5.3.2.2.	Recherche d'explications.....	158
4.5.3.3.	Comparaisons entre mesures manuelles et mesures en continu.....	159
4.5.3.4.	Comparaison entre mesures manuelles.....	160
4.5.3.5.	Comparaison des mesures par préleveur semi continu avec celles des AMS et SRM.....	161
4.5.4.	Hypothèses pour expliquer partiellement les écarts.....	161
4.5.4.1.	Calibrage des AMS.....	161
4.5.4.2.	Niveau du point d'échelle.....	161
4.5.4.3.	Mercure particulaire.....	161
4.5.4.4.	Rétro-soufflage.....	161
4.5.4.5.	Teneurs en particules élevées.....	162
4.5.4.6.	Prise en compte des incertitudes.....	162
4.5.5.	Caractéristiques de performance des méthodes de mesurage : limite de quantification, incertitudes de mesure.....	162
4.5.5.1.	Ecarts entre les méthodes de mesurage.....	162
4.5.5.2.	Méthode GUM.....	162
4.5.5.3.	Limites de Quantification.....	163
4.5.5.3.1.	LQ de la SRM.....	163
4.5.5.3.2.	LQ des AMS.....	163
4.5.5.4.	Incertitudes de mesure pour la SRM.....	163
4.5.5.5.	Incertitudes de mesure des AMS.....	164
4.5.5.6.	Incertitude SRM pas toujours très inférieure à incertitude des AMS (comme elle devrait).....	164
4.5.5.7.	Examen de 18 rapports QAL2 sur le mercure provenant de CVE européens.....	165
4.5.5.8.	Incertitudes à considérer en valeur absolue à faibles concentrations.....	165
4.5.6.	Concentrations amont/aval observées/obtenues - Respect des VLE potentielles.....	166
4.5.7.	OTNOC.....	166
4.5.7.1.	Arrêts-démarrages – Correction 11%O <sub>2</sub> .....	166
4.5.7.2.	Régénération dé-NOx SCR.....	167
<b>4.6.</b>	<b>« Rex » mise en œuvre : recommandations, problèmes rencontrés, solutions.....</b>	<b>168</b>
4.6.1.	Pour les AMS à mercure en cheminée.....	168
4.6.1.1.	Mise en place de l'AMS Hg en cheminée.....	168
4.6.1.1.1.	Section et point de mesurage.....	168
4.6.1.1.2.	Conditions d'environnement des équipements.....	168
4.6.1.1.3.	Check list.....	169
4.6.1.2.	Fiabilité des mesures.....	169
4.6.1.2.1.	Calibrage des AMS.....	169
4.6.1.2.2.	Autres contrôles des équipements de mesurage.....	170
4.6.2.	Pour les AMS à mercure en amont du TF.....	171
4.6.3.	Pour les mesures SRM.....	172
4.6.4.	Pour les mesures en spéciation.....	172
4.6.4.1.	Spéciation par AMS.....	172
4.6.4.2.	Spéciation par méthode manuelle.....	173
4.6.4.3.	Spéciation par préleveur semi-continu.....	173
4.6.5.	Pour l'utilisation du réactif.....	173
4.6.6.	Pendant les phases de démarrage/arrêt ligne d'incinération.....	173
4.6.7.	Dispositifs de stockage et d'injection des réactifs.....	173
4.6.7.1.	Injection et distribution de CA / coke / autres réactifs.....	175
4.6.8.	Régulation.....	175
4.6.8.1.	TF humides.....	176
4.6.8.2.	TF secs, semi-humides et ¾ secs.....	176
4.6.8.3.	Ligne d'injection complémentaire pour gros pics.....	177
4.6.9.	Dispositions pour la maîtrise des émissions de mercure en incinération de déchets.....	177
4.6.9.1.	Détection du pic.....	177
4.6.9.2.	Injection massive immédiate.....	177
4.6.9.3.	Ajuster les paramètres process et purger les pièges à mercure.....	178

4.6.9.4. Que faire en cas de gros pic de mercure ? .....	178
--	-----

## **5. Conclusions..... 179**

### **5.1. Bilan / Principaux résultats obtenus ..... 179**

5.1.1. Mesurage .....	179
5.1.1.1. AMS .....	179
5.1.1.2. Préleveur en semi-continu .....	180
5.1.1.3. SRM .....	180
5.1.2. Comportement et traitement du mercure dans les CVE .....	181
5.1.2.1. Mercure dans les déchets .....	181
5.1.2.2. Mercure dans les gaz non traités .....	181
5.1.2.3. Réémission en TF secs, semi-humides, ¾ secs .....	181
5.1.2.4. TF humides .....	182
5.1.2.5. Dé-NOx tail end .....	182
5.1.2.6. Respect de la future VLE .....	182

### **5.2. Recommandations ..... 183**

5.2.1. Recommandations générales .....	183
5.2.2. En cas de pic très important .....	183
5.2.3. Sur les appareils de mesurage .....	183
5.2.3.1. Retour d'expériences .....	183
5.2.3.2. Mesure amont .....	183
5.2.3.3. Spéciation .....	184
5.2.3.4. Redondance .....	184
5.2.3.5. Personnel .....	184
5.2.4. A propos du traitement .....	184
5.2.4.1. Sur le contrôle-commande .....	184
5.2.4.2. Sur les OTNOC .....	184

### **5.3. Perspectives ..... 184**

## **6. LISTE des ANNEXES ..... 186**

**Annexe 1 : INERIS - Etude relative au suivi des émissions de mercure et à leur abattement**

**Annexe 2 : Récapitulatif des mesures comparatives effectuées**

**et**

**Annexe A : CR essais sur le site A**

**Annexe B : CR essais sur le site B**

**Annexe C : CR essais sur le site C**

**Annexe D : CR essais sur le site D**

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 187**

## **INDEX des TABLEAUX..... 191**

## **INDEX des FIGURES ..... 193**

## **ABREVIATIONS et SIGLES, ACRONYMES, UNITES ..... 197**

**NB : Le sommaire ci-dessus n'inclut que les titres de rang 1 à 5 (et donc pas ceux de rang 6)**





## RÉSUMÉ

Le SVDU, qui regroupe les exploitants de CVE (Centres de Valorisation Energétique) des Déchets municipaux et assimilés français, veille à faire fonctionner ses installations dans le respect des règles de protection de l'Environnement et de la Santé.

Dès avant la publication des conclusions du nouveau *BREF* Incinération sur les meilleures techniques disponibles qui renforcent les obligations sur les émissions de mercure, le SVDU a décidé, avec le concours de l'ADEME, de lancer l'étude ESSEVA pour améliorer ses connaissances en matière de :

- mesurage du mercure en continu, semi-continu et périodique ;
- origine et comportement du mercure dans les CVE ;
- captation du mercure par les systèmes de Traitement des Fumées (TF).

Les essais faits pendant plusieurs mois au cours des années 2018 à 2020 sur 4 CVE exploités par les membres du SVDU et représentatifs du parc français ont permis de compléter les informations recueillies au sein du réseau professionnel et scientifique du SVDU par :

- la mise en œuvre comparative :
  - de la plupart des analyseurs en continu du mercure disponibles sur le marché européen (Durag, Envéa, Gasmét, Opsis, PS Analytical, Thermo Fisher, Sick),
  - d'un préleveur semi-continu utilisable sur court ou long termes (Amesa-M),
  - de la méthode de référence par deux laboratoires de terrain (Leces et CME) et quatre laboratoires d'analyse (Carso, Ianesco, MPT, SGS) ;
- l'étude des phénomènes de transformation et de transfert du mercure dans les installations avec traitement des fumées par voies sèche,  $\frac{3}{4}$  sèche et humide ;
- l'analyse de l'efficacité des dispositifs existants sur les CVE pour l'abattement du mercure et des améliorations possibles ainsi que l'essai de réactifs permettant de capter le mercure : coke de lignite, minéraux additivés de charbon actif, Dioxorb, Minsorb (Sorbacal), adsorbant bromé sur TF sec, TMT 15, polysulfure sur TF humide.

Cette étude s'est révélée de la plus haute utilité pour appréhender le comportement d'un métal que l'on pourrait qualifier de « capricieux » du fait de sa survenue par pics en CVE ainsi que de sa sensibilité à de nombreux paramètres et, de ce fait, le grand soin qu'il convient d'apporter à son mesurage et à sa captation.

En sus d'un rappel exhaustif des réglementations et normes applicables aujourd'hui en France au mesurage du mercure, le rapport formule de nombreuses recommandations pratiques pour les exploitants ainsi que des préconisations pour les différents acteurs sur les travaux complémentaires nécessaires.

Ainsi le rapport offre un retour d'expérience détaillé sur la mise en œuvre des dispositifs de mesurage du mercure, par exemple sur :

- les appareils de mesurage en continu (*AMS*), le choix de la technique de conversion du mercure ionique en mercure élémentaire en rapport avec les interférents de mesurage et les poisons du catalyseur éventuel, le matériau de la ligne d'échantillonnage (PFA plutôt que PTFE), l'auto-calibrage à zéro et au point d'échelle, le rétro-soufflage et le rétrobalayage ainsi que leurs effets sur les moyennes mesurées, l'impact de la fonction spéciation sur la justesse des mesures moyennes, les dispositions particulières pour le mesurage sur gaz brut et l'éventualité de mesurage *in situ* ;
- la méthode de référence (*SRM*), qui nécessite des précautions particulières parfois au-delà des recommandations des normes en vigueur et qui peut être adaptée pour mesurer séparément le mercure élémentaire et le mercure ionisé (spéciation) ;

- le préleveur semi-continu par pièges adsorbants (*sorbent traps*) qui pourrait, s'il est validé à cet effet, constituer une alternative à la *SRM* par rapport à laquelle il bénéficie d'une période d'échantillonnage étendue. Selon les conclusions du *BREF* incinération, il peut, par ailleurs, remplacer la mesure en continu quand la concentration en mercure est faible et stable (par exemple pour la combustion de certaines boues ou de combustibles solides de récupération) mais, si ce n'est pas le cas, ne permet évidemment pas de réagir en présence de pic de mercure important.

Le rapport présente de nombreuses mesures de mercure comparatives et discute les sources possibles des divergences observées entre les mesures des différents dispositifs de mesurage. Cette base de données peut aussi servir de référence, par exemple pour les proportions de mercure élémentaire et ionisé ou gazeux et particulaire.

L'INERIS a apporté un soutien déterminant pour l'établissement du rapport et de ses annexes sur les aspects métrologiques axés sur les performances des *AMS* et des laboratoires (*SRM*). On notera en particulier des informations sur :

- les Limites de Quantification (LQ), les incertitudes de mesure correspondantes et les limites d'émission les plus basses qui peuvent y être associées ;
- les raisons techniques pour lesquelles il convient, pour le contrôle de conformité aux VLE (Valeurs Limite d'Emission), de ne pas remplacer l'intervalle de confiance à 95% par l'écart-type des paires de mesures obtenues lors des contrôles *QAL2*, comme on peut le voir parfois sur certaines usines ;
- l'arrivée prochaine d'une nouvelle norme française qui recommande l'usage d'incertitudes absolues en deçà de seuils de concentration pour le mercure et d'autres substances.

Le comportement du mercure dans chaque élément des différents types de traitement des fumées étudiés est décrit et, plus particulièrement, les hypothèses pouvant expliquer les mécanismes d'accumulation et de réémission dans les dé-NOx *SCR* en queue de traitement.

Le rapport présente les performances des différents réactifs qui, compte tenu des contraintes ATEX qui compliquent l'utilisation de certains réactifs pour des périodes d'essai, ont pu être essayés. On trouvera des éléments sur le contrôle des émissions : influence de la température, choix des réactifs en fonction des déchets traités (par exemple en cas de co-incinération de déchets d'activité de soins), adjonction le cas échéant d'un adsorbant additivé supplémentaire pour faire face des pics importants, utilité de la mesure amont. Une section est aussi consacrée à la façon de faire face à un pic de mercure exceptionnellement important.

Le GT ESSEVA est confiant dans la capacité des maîtres d'ouvrage et exploitants à respecter pour le 3 décembre 2023 la future VLE de 20 µg/Nm<sup>3</sup> en moyenne journalière en conditions normales de fonctionnement malgré les aspects métrologiques critiques mentionnés dans le rapport. Il recommande toutefois de mettre à profit le délai pour équiper les CVE le plus vite possible, se familiariser tant avec les appareils de mesurage qu'avec le comportement du mercure et sa captation, ce qui peut prendre plusieurs mois, et former le personnel. En effet, une des conclusions de l'étude est que le comportement du mercure diffère d'un CVE à l'autre et d'une ligne à l'autre d'un même CVE.

Le rapport propose aussi des voies d'amélioration de la situation : meilleure connaissance des déchets contenant du mercure et du comportement du mercure, validation de la nouvelle technique alternative à la méthode de référence normalisée, mesurage en parallèle d'analyseurs en continu, essais de réactifs, optimisation de la régulation...

## EXECUTIVE SUMMARY

SVDU, the French association of W-t-E (Waste-to-Energy) plants operators ensures that its facilities operate in compliance with the most advanced Environment and Health rules.

Even before the publication of the conclusions on Best Available Techniques of the new Waste Incineration BREF - which strengthens obligations on mercury emissions - SVDU decided to launch the ESSEVA study, with the support of ADEME, in order to improve its knowledge on:

- Continuous, semi-continuous and periodic mercury measurements;
- Origin and behaviour of mercury in W-t-E plants;
- Abatement of mercury by Flue Gas Cleaning (FGC) systems.

The study includes tests carried out for a few months from 2018 to 2020 in 4 SVDU plants picked up as representative of the French W-t-E installations. These tests allowed to complement the theoretical information collected within the professional and scientific network of SVDU by:

- Comparative monitoring from:
  - Most of the continuous mercury analysers available on the market (supplied by Durag, Envea, Gasmel, Opsi, PS Analytical, Thermo Fisher, Sick),
  - A short or long term semi-continuous sampler (Amesa-M),
  - The reference method implemented by two field laboratories (Leces and CME) and four analytical laboratories (Carso, Ianesco, MPT, SGS);
- Analysis of mercury transformation and transfer phenomena within the installations with dry,  $\frac{3}{4}$  dry and wet FGC systems;
- Analysis of the effectiveness of devices for mercury abatement currently installed in W-t-E plants and the possible improvements and testing of reagents active on mercury abatement: lignite coke, minerals doped with activated carbon, Dioxorb, Minsorb (Sorbacal), brominated adsorbant on dry FGC, TMT 15, polysulfide on wet FGC.

This study has proven to be of the utmost usefulness in understanding the behaviour of a metal, which could be qualified as “temperamental” due to its occurrence in peaks of concentration in W-t-E plants as well as its sensitivity to many process parameters. The comprehensive analysis undertaken clearly shows that great care should be taken for mercury abatement and monitoring.

In addition to an exhaustive review of the regulations and standards applicable today in France for mercury measurements, the report makes numerous practical recommendations to operators as well as suggestions for future work.

Thus, the report provides detailed experience feedback on the implementation of mercury measurement devices, for example on:

- The continuous measuring devices (AMS), the choice of the technique for converting ionic mercury into elemental mercury in relation to the measurement interfering substances and poisons of the (possible) catalyst, the material of the sampling line (PFA rather than PTFE), self-calibration at zero and at the span check, backblowing and backflushing as well as their effects on the measured concentration averages, the impact of the speciation function on the accuracy of the measurements average, the special provisions for measurement in raw gas and the possibility of in situ measurement.
- The reference method (SRM) by control laboratories, which requires special precautions sometimes beyond the recommendations of the standards in force and which can be adapted to measure elemental mercury and ionized mercury separately (speciation).



- *The semi-continuous sampler using sorbent traps, which could, if validated for this purpose, constitute a better alternative to SRM thanks to the benefits from an extended sampling period. According to the Waste incineration BREF conclusions, it can replace the continuous measurement where the mercury input is low and stable (e.g. in some sewage sludges or solid recovered fuels facilities) but obviously, if it is not the case, does not allow to react in case of significant mercury peak.*

*The report presents various comparisons between mercury measurements and discusses the possible sources of the observed discrepancies between the measurements of different measuring devices. This database can also serve as a reference, for example, for the proportions of elemental and ionized or gaseous and particulate mercury.*

*Special support was provided by INERIS, the French national institute for industrial environment and risks, throughout the report and its annexes for metrological aspects focussing on the performance of AMSs and laboratories (SRM). It provides information in particular on:*

- *the Limits of Quantification (LOQ), the corresponding measurement uncertainties and the lowest limit values that can be associated to them;*
- *the technical reasons to refute the practice of replacing the 95% confidence interval for the control of compliance with the ELVs (Emission Limit Values) with the standard deviation of the pairs of measurements obtained during the QAL2 calibration tests;*
- *the upcoming arrival of a new French standard which recommends to use absolute uncertainties below certain concentration thresholds for mercury and other substances.*

*The behaviour of mercury in each element of the different types of FGC system studied is described and, more particularly, the reasons that can explain the mechanisms of accumulation and reemission of mercury in the de-NO<sub>x</sub> SCR at the tail end of the FGC system.*

*The report also shows the performance of the different reagents that were suitable for testing, given the ATEX constraints that complicate the use of certain reagents in test periods. It includes elements on emission control method and on the influence of temperature, suggests using additional adsorbent with additive for coping with significant peaks, discusses the usefulness of monitoring mercury in raw gas. A section is also devoted to how to deal with an exceptionally high peak in mercury concentration.*

*Thanks to the results of the study, the ESSEVA task force is confident in that the owners and operators will be able to comply as from December 2023 with the future daily ELV of 20 µg/Nm<sup>3</sup> during normal operating conditions, notwithstanding the critical metrology aspects outlined in the report.*

*However, the task force recommends to use the time until the deadline to get equipped as quickly as possible and to become familiar with both measuring devices as well as the behaviour of mercury and its capture, which may require several months and to train staff. Indeed, one of the conclusions of the study is that the behaviour of mercury differs from one W-t-E plant to another and from one line to another within the same plant.*

*The report also suggests ways to improve the situation: better knowledge of waste containing mercury and of the behaviour of mercury, validation of a new alternative technique to the standard reference method, parallel measurement of continuous analysers, testing reagents, optimizing regulation, etc.*

# 1. L'étude ESSEVA

---

## 1.1. Nouvelles exigences - Le BREF incinération

Le Bureau Européen de la Prévention et de la Réduction de la Pollution (*EIPPCB*) a élaboré pour le compte de la Commission Européenne dans le cadre de l'*IED* (Directive n°2010/75/UE sur les émissions industrielles<sup>1</sup>) un document de référence sur les MTD (Meilleures Techniques Disponibles) pour les installations d'incinération des déchets, appelé *BREF* (*Best Available Techniques REFerence document*). L'*EIPPCB* s'est appuyé pour cela sur un groupe de travail technique européen (*Technical Working Group, TWG*), dont font partie certains membres du Groupe de Travail ESSEVA. Le *BREF* Incinération a été le document de référence du SVDU pour cette étude.

Les techniques de mesurage en continu du mercure et de prise d'échantillon en longue durée se sont développées depuis quelques années.

Le *BREF* incinération a été publié en décembre 2019<sup>2</sup>. Les conclusions sur les MTD (Meilleures Techniques Disponibles) publiées séparément le 3 décembre 2019 font obligation, sauf cas particulier, de mesurer en continu le mercure dans les effluents gazeux d'incinération avant rejet à la cheminée. Ces conclusions MTD donnent aussi des plages de valeurs à ne pas dépasser sensiblement plus basses que la Valeur Limite d'Emission (VLE) actuelle (voir § 2.2.2 et § 2.2.3 sur la réglementation).

## 1.2. Acteurs d'ESSEVA

Le SVDU<sup>3</sup> regroupe les exploitants de 108 des 119 centres de Valorisation Energétique des Déchets municipaux et assimilés en France et à Monaco (dont 104 sur les 113 de plus de 3 t/h) et traite environ 13 Mt/an sur un total de plus de 14 Mt/an. Le SVDU veille à faire fonctionner ses installations dans le respect des règles de protection de l'Environnement et de la Santé.

La responsabilité du SVDU est donc d'anticiper la mise en œuvre du *BREF* Incinération afin d'être à même de conseiller ses clients maîtres d'ouvrage et de maîtriser les solutions techniques à mettre en place sur les unités de valorisation énergétiques de déchets municipaux et assimilés. L'*IED* fait obligation de mettre en œuvre les conclusions MTD dans un délai de 4 ans à partir de la date de publication des conclusions MTD sur l'incinération, soit avant le 3 décembre 2023.

Pour atteindre cet objectif, le SVDU a décidé en 2017, dès avant la diffusion du projet de *BREF* incinération<sup>4</sup>, de lancer une étude nommée « Etude du SVDU sur le Suivi des Emissions de Vif Argent » (ESSEVA). Cette étude, financée à hauteur de 45% par l'ADEME et pour le principal par SUEZ, VEOLIA, DalkiaWasteEnergy, Séché, CNIM-LAB est gérée administrativement par FEDENE Services et pilotée par le Groupe de travail « Mercure » du SVDU. Les maîtres d'ouvrage et les exploitants des 4 usines sur lesquelles ont eu lieu les essais ont contribué au succès de l'opération en donnant leur accord pour ce faire et surtout par leur participation active aux essais et à leur analyse.

La coordination administrative et technique de l'étude a été assurée par Valonergie et SVDU. Pour les questions scientifiques, le GT ESSEVA s'est appuyé sur l'INERIS pour la métrologie du mercure. Les sujets techniques ont été débattus avant mise en œuvre avec deux organismes qui ont effectué les prélèvements de contrôle de courte durée, CME et LECES ainsi que les fournisseurs d'instruments de mesure du mercure, tels que DURAG, ENVEA,

---

<sup>1</sup> Voir <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32010L0075>

<sup>2</sup> Le *BREF* Incinération complet est disponible depuis le 20 décembre 2019 sur le site de l'*EIPPCB*, en langue anglaise seulement.  
[https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2020-01/JRC118637\\_WI\\_Bref\\_2019\\_published\\_0.pdf](https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2020-01/JRC118637_WI_Bref_2019_published_0.pdf)

Les conclusions MTD du *BREF* Incinération ont été adoptées le 12/11/2019 et publiées en tant que Décision d'exécution (UE) 2019/2010 de la Commission Européenne dans 23 langues de l'UE au Journal Officiel de l'Union Européenne du 3/12/2019.  
[https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L\\_.2019.312.01.0055.01.ENG&toc=OJ%3AL%3A2019%3A312%3ATOC](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L_.2019.312.01.0055.01.ENG&toc=OJ%3AL%3A2019%3A312%3ATOC)

<sup>3</sup> Site SVDU : <https://www.fedene.fr/les-syndicats/svdu/>

<sup>4</sup> Les projets successifs du *BREF* incinération ont été diffusés au groupe de travail technique européen (*TWG*) en mai 2017, février 2018 et le projet final en décembre 2018.



GASMET, SICK, THERMO FISHER ou PS ANALYTICAL qui ont loué leurs appareils de mesure à ESSEVA et ont assuré suivi et maintenance pendant les essais.

### **1.3. Objectifs**

ESSEVA poursuit plusieurs objectifs complémentaires.

#### **1.3.1. Mesurage du mercure**

L'objectif en termes de mesurage est de :

- inventorer les appareils de mesurage du mercure en continu (*AMS, Automated Measuring Systems*) disponibles sur le marché, de recenser leurs principes de fonctionnement et leurs performances fournies dans la documentation des constructeurs ou dans les documents de certification, de mettre en œuvre les modèles de plusieurs fournisseurs à différents points du traitement de fumées (sortie chaudière, cheminée, intermédiaire) et si possible en parallèle, d'identifier les contraintes d'exploitation liées à chacun ;
- identifier les dispositifs disponibles de prise d'échantillon de mercure à long terme (2 à 4 semaines ou moins), et éventuellement à court terme (future norme alternative), les méthodes employées et en mettre un en œuvre simultanément avec l'*AMS* en cheminée ;
- faire un point sur les méthodes de référence (*SRM, Standard Reference Methods*) et de les mettre en œuvre aux différents points de mesurage ;
- comparer les valeurs obtenues par les différents systèmes et d'évaluer leur précision aux différents niveaux de concentration observés.

#### **1.3.2. Comportement du mercure en CVED**

Cette partie de l'étude a pour objet :

- la recherche des sources de mercure dans les déchets municipaux, les déchets assimilés et les déchets traités avec eux en CVE (Centre de Valorisation Energétique des déchets), tels les DASRI (Déchets d'Activité de Soins à Risques Infectieux) ;
- l'observation et la compréhension du comportement du mercure depuis la chambre de combustion jusqu'à la cheminée dans différents types de traitement des fumées représentatifs du parc français de CVE ; l'étude de la littérature sur le sujet ;
- et ce avec une attention particulière à l'effet des corrections apportées aux valeurs brutes (normalisation P, T, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), à celui des auto-calibrages et autres spécificités des *AMS* (moyennage d'échantillons, etc.) ainsi qu'au comportement en situations autres que normales (*OTNOC, Other Than Normal Conditions*).

#### **1.3.3. Captation du mercure**

L'étude vise enfin à :

- identifier les dispositions à prendre pour capter le mercure libéré par la combustion des déchets ;
- essayer différents réactifs dans différentes configurations et en apprécier l'efficacité ;
- évaluer la faisabilité de respecter des VLE (Valeurs Limite d'Emission) en conditions normales de fonctionnement (*NOC*) en moyenne journalière dans les plages NEA-MTD (Niveaux d'Emission Associés aux Meilleures Techniques Disponibles). Accessoirement étudier le comportement des rejets de mercure à une maille plus fine, aussi bien en phase *NOC* qu'*OTNOC*.

### **1.4. Programme général ESSEVA**

#### **1.4.1. Recueil d'informations**

Le GT ESSEVA s'est appuyé sur les informations disponibles relatives aux équipements, systèmes de contrôle, réactifs et sur les retours d'expériences vécues dans d'autres pays européens. Les relations du SVDU avec les membres de plusieurs associations professionnelles européennes, *CEWEP, ESWET, FEAD, VGB, UTILITALIA*, ont permis d'enrichir les connaissances du GT ESSEVA avant d'établir le programme d'essais et ont permis de l'ajuster durant sa mise en œuvre.

Ce recueil d'information a été réalisé par :

- étude bibliographique ;
- discussions lors de réunions de groupes de travail des association professionnelles sectorielles européennes ;

- participation à des ateliers et conférences internationaux sur le mercure dans les déchets ;
- visites de CVE en Allemagne et en Italie ainsi que celle d'un site de production de réactifs.

Voir plus de détails § 2.4 ci-dessous.

L'étude des appareils de mesurage en continu a été confiée à l'INERIS, l'Institut national de l'environnement industriel et des risques, établissement public à caractère industriel et commercial placé sous la tutelle du ministère chargé de l'environnement (voir Annexe 1). INERIS a réalisé préalablement pour CEWEP, ESWET et FEAD une étude de référence sur les performances des systèmes de mesurage automatisés (AMS) et méthodes de référence normalisées (SRM) pour les rejets gazeux à l'atmosphère (INERIS Poulleau Jean, 2020).

En particulier, sur les performances des systèmes de mesurage du mercure, la prestation d'INERIS incluait :

- Recensement des systèmes de mesurage continu et semi continu certifiés (QAL1) existant sur le marché
- Analyse et comparaison de leurs performances et notamment de leur incertitude au niveau de la VLE de 50 µg/m<sup>3</sup> et du domaine de concentration couvert par les NEA-MTD (performances associées aux Meilleures Techniques Disponibles) ;
- Analyse des dispositifs proposés pour assurer le contrôle de la dérive (matériaux de référence et substituts) et la maintenance des systèmes de mesurage.

INERIS a aussi étudié quelques rapports QAL2 d'AMS que le GT ESSEVA avait pu se procurer avant le lancement des essais auprès d'exploitants de CVE à l'étranger.

- L'objectif était d'évaluer la pertinence de la procédure QAL2 appliquée, de la SRM, ainsi que des AMS actuellement utilisés, au regard de la durée des mesurages, des niveaux de concentration et des limites de quantification.

INERIS a également apporté son concours pendant la phase des essais :

- Avis sur les protocoles d'essais définis en portant un regard critique sur les aspects métrologie ;
- Relecture critique des rapports ;
- Soutien sur les enseignements de l'étude notamment sur la capacité des AMS et autres systèmes de mesurages à déterminer les concentrations avec la fiabilité nécessaire et notamment sur les niveaux d'incertitudes (relative et absolue).

### 1.4.2. Essais

Quatre installations représentatives du parc de CVE français ont été sélectionnées pour les essais sur site. Elles sont de capacités différentes (de 7,5 t/h à 28 t/h), traitant des déchets municipaux résiduels en base, éventuellement mélangés avec des DAE (Déchets d'Activités Economiques) ou des DASRI (Déchets d'Activités de Soins à Risques Infectieux) mais pas de boues de station d'épuration. Elles mettent en œuvre des procédés de traitement des fumées différents (humide, sec à la chaux ou au bicarbonate de sodium), mais toutes avec dé-NOx catalytiques (SCR *Selective Catalytic Reduction*) en queue de traitement (*tail end*). En effet, les informations recueillies en début d'étude avaient indiqué l'importance que peut avoir cet équipement dans les phénomènes éventuels de réémission du mercure capté.

On trouvera plus d'information sur ces installations au chapitre 3 ci-dessous.

Le projet ESSEVA complète le projet MIMOSA, mené en parallèle sur un CVE et aussi cofinancé par ADEME dans le cadre du programme CORTEA, Il élargit, d'une part, la panoplie des instruments de mesure utilisés et, d'autre part, les types de réactifs potentiellement intéressants pour l'abattement du mercure sur les différents procédés de traitement des fumées actuellement en fonctionnement en France.

Un premier livrable sur Mimosa (Antonini Gérard, 2018) a été mis en ligne fin avril 2020. Nous nous y référerons dans le présent rapport.

### 1.4.3. Analyse et synthèse

En plus de réunions périodiques de direction du projet, les membres du GT ESSEVA ont procédé pendant les phases d'essais sur sites à des réunions virtuelles ou téléphoniques hebdomadaires de pilotage au cours desquelles les résultats de la semaine, présentés sous forme de comptes rendus hebdomadaires agrémentés de nombreux graphiques et tableaux, étaient analysés pour adapter sans délai le programme d'essai.

Une synthèse des résultats des essais sur les usines ont été présentés aux Maîtres d'ouvrage respectifs.



## 2. Eléments de contexte

---

### 2.1. Caractéristiques du mercure

#### 2.1.1. Propriétés physiques

Les propriétés du mercure sont décrites en détail par exemple dans la fiche INERIS sur le mercure (INERIS, Vincent, J-M et als, 2010), dans le livrable 1 de l'étude Mimosa (Antonini Gérard, 2018) ou encore sur Wikipédia.

Le mercure élémentaire, ou mercure métallique,  $\text{Hg}^0$ , se trouve à l'état liquide dans les conditions normales de température et de pression. Ses températures de fusion et d'ébullition sous une atmosphère sont de  $-38,9^\circ\text{C}$  et de  $357^\circ\text{C}$ . Son numéro atomique est 80, sa masse volumique est de  $13,546 \text{ g/cm}^3$ .

Le mercure forme facilement des alliages, appelés amalgames avec presque tous les métaux à l'exception du fer, du nickel et du cobalt. L'alliage est également difficile avec cuivre, platine et antimoine.

Le mercure existe à divers degrés d'oxydation : 0 (mercure élémentaire); I (ion mercurieux,  $\text{Hg}_2^{2+}$ )<sup>5</sup> ; II (ion mercurique,  $\text{Hg}^{2+}$ , notamment,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_3$ ,

- $\text{HgCl}_2$  : chlorure mercurique ( $T_{\text{fusion}} : 280^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ébullition}} : 303^\circ\text{C}$ , vapeurs facilement condensables sous forme de cristaux,)
- $\text{HgO}$  : oxyde mercurique (se décompose à  $500^\circ\text{C}$ ), insoluble dans l'eau,
- $\text{HgS}$  : sulfure mercurique ( $T_{\text{fusion}} : 583^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ébullition}} : 584^\circ\text{C}$ ),
- $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  : sulfates mercurique et mercurieux ( $T_{\text{ébullition}} : 318^\circ\text{C}$ , se décomposent à  $T > 550^\circ\text{C}$ ),
- $\text{HgBr}_2$  : bromure mercurique ( $T_{\text{fusion}} : 238^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ébullition}} : 318^\circ\text{C}$ ),
- $\text{HgI}_2$  : iodure mercurique ( $T_{\text{fusion}} : 257^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ébullition}} : 359^\circ\text{C}$ ),

Le mercure élémentaire est quasiment insoluble dans l'eau. La solubilité des composés du mercure inorganique est très variable : des composés comme le chlorure mercurique sont très solubles dans l'eau ( $74 \text{ g/l}$  à  $20^\circ\text{C}$ ), alors que l'oxyde mercurique ou le sulfure mercurique sont complètement insolubles dans l'eau. La solubilité des composés organiques est également variable mais tous sont plus ou moins solubles.

Longueur d'onde de la raie du mercure en ultraviolet (UV-C) utilisée par les analyseurs,  $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ .

L'ancien nom du mercure est « vif argent ». En anglais, c'était de même « *quick silver* ». En allemand, c'est toujours « *Quecksilber* ». Cette dénomination, que nous avons retenue dans l'intitulé du projet ESSEVA, reflète bien le caractère exceptionnel de ce métal vivace et imprévisible. Les alchimistes lui avaient attribué le symbole du malicieux dieu des voleurs, Mercure :



Dans la suite de ce rapport, on utilisera indifféremment les termes suivants :

- $\text{Hg}^0$  ou mercure élémentaire ou mercure métallique :
- $\text{Hg}^{++}$  ou  $\text{Hg}^{2+}$  ou mercure ionique ou mercure oxydé.

#### 2.1.2. Effet sur la santé

L'OMS considère le mercure et ses composés comme produits chimiques extrêmement préoccupants pour la santé publique. Le mercure existe sous plusieurs formes, mercure élémentaire (ou métallique), inorganique ou organique, dont les effets toxiques sont variables.

---

<sup>5</sup> L'ion mercurieux,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , peut aussi être noté  $(\text{Hg—Hg})^{2+}$  pour mettre en évidence que les deux atomes de mercure sont liés par covalence, chacun n'ayant qu'un seul degré d'oxydation. Les composés mercurieux se forment en général avec des acides, en présence du mercure en excès. Ils sont peu stables en solution et tendent à se transformer en composés mercuriques. Le composé mercurieux le plus connu est le calomel, chlorure mercurieux,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , utilisé à l'état solide comme électrode de référence dans la mesure du potentiel redox.

<https://www.universalis.fr/encyclopedie/mercure-element-chimique/4-composes-mercurieux/>

Lorsque le mercure traverse l'air, l'eau, les sédiments, il peut faire l'objet de transformations complexes. Il peut ainsi, essentiellement sous l'effet du métabolisme bactérien en conditions anoxiques (oxygène disponible restreint) dans les eaux stagnantes ou les sédiments, former du méthylmercure, son composé le plus toxique.

Le mercure n'entre en pratique durablement dans les chaînes alimentaires quasiment que sous sa forme méthylée. L'exposition humaine au méthylmercure résulte principalement de la consommation de poissons et de crustacés le contenant.

Chez le fœtus (contamination par la mère), le nourrisson ou l'enfant, le principal effet sanitaire du méthyle mercure est l'apparition de troubles du développement neurologique. Le mercure peut aussi avoir des effets sur le système digestif, le système immunitaire, sur les poumons, les reins, la peau et les yeux (OMS, 2020).

### **2.1.3. Présence de mercure dans l'environnement et émissions**

Le mercure est un élément naturellement présent dans la nature que l'on retrouve dans l'air, l'eau et les sols (OMS, 2020) (INERIS, Vincent, J-M et als, 2010).

Il est présent dans la croûte terrestre en profondeur ou en affleurement. Ainsi le charbon contient du mercure et le cinabre, minéral mercuriel le plus répandu, composé de sulfure de mercure, HgS, a été exploité depuis au moins le néolithique pour fabriquer des pigments de teinte rouge vermillon. Le mercure élémentaire peut être extrait du cinabre par grillage à 700°C.

Le mercure du sol est libéré naturellement par l'activité volcanique et l'érosion des roches. Le mercure contenu dans la biomasse est émis lors des incendies de forêt.

### **2.1.4. Emissions anthropogéniques de mercure**

Le rapport du Programme des Nations Unies pour l'environnement de 2018 (UNEP - PNUE, 2019) indique que les émissions atmosphériques anthropogéniques évaluées pour l'année 2015 ont augmenté d'environ 20% par rapport à celles estimées pour l'année 2010 mises à jour (1880 t/an). Ceci résulte principalement de l'accroissement de l'activité économique, notamment en Asie orientale.

Ces émissions résultent principalement de la combustion de combustible fossile, particulièrement le charbon, pour la production d'énergie et d'autres procédés industriels à haute température comme la fusion des métaux, la production de ciment et la production de chlore et de soude. L'utilisation de mercure dans certains produits induit des émissions dans l'air et l'eau lors de l'élimination des déchets. L'utilisation intentionnelle principale du mercure est l'extraction d'or par orpillage artisanal, le mercure servant à capter les paillettes d'or par amalgamation avant d'être extrait par évaporation.

Parmi ces sources, le PNUE estime que près de 60% du total des émissions atmosphériques anthropogéniques mondiales (2220 t/an pour 2015) provient de l'orpillage artisanal et à petite échelle (37,7%, 838 t/an) et de la combustion du charbon (21%). Les secteurs industriels principaux émetteurs de mercure restent la production de métaux non ferreux (15% de l'inventaire global), la production de ciment (11%).

La contribution de l'incinération contrôlée des déchets (15 t/an) est estimée à 0,67% du total mondial alors que la mise en décharge non contrôlée (incendies à ciel ouvert, ...) représente 10 fois plus (6,6%).

Notons aussi que les rejets de mercure dans les eaux usées municipales comptent pour presque un quart des émissions mondiales dans l'eau qui s'élèvent à 580 t/an (hors orpillage artisanal, comptabilisé séparément, qui émet dans l'air et dans l'eau environ 1220 t/an).

Selon le rapport du PNUE de 2019, les émissions en 2015 des 28 Etats Membres de l'UE s'élevaient à 77 t de mercure, ce qui représente 3,5% du total anthropogénique mondial. Plus de 50% des dépôts de mercure en Europe proviennent du reste du monde.

## **2.2. Dispositions réglementaires et normatives**

### **2.2.1. Convention de Minamata**

La convention de Minamata a été signée le 10 octobre 2013 par 140 états au Japon, à Kumamoto, Préfecture dont dépend Minamata, en hommage aux habitants de cette ville, contaminés au mercure pendant des décennies par une usine pétrochimique. Elle est entrée en vigueur le 16 août 2017, après ratification par 50 états. A ce jour 115 états l'ont ratifiée.



La Convention requiert notamment l'interdiction par les Etats signataires d'ouverture de nouvelles mines de mercure et l'arrêt à échéance de 15 ans des mines existantes, l'abandon progressif de l'utilisation du mercure dans un certain nombre de produits et procédés, la restriction du recyclage du mercure aux usages encore autorisés et l'élimination du mercure récupéré.

La Convention enjoint aux signataires de contrôler sur leur territoire les émissions de mercure dans l'atmosphère, l'eau et le sol. Elle les invite à les réduire par la mise en œuvre des meilleures techniques et de valeurs limite d'émission.

### **2.2.2. Réglementations française et européenne antérieures sur les émissions des CVE**

En France, l'Arrêté du 9/6/1986 fixait aux installations de combustion de déchets une VLE de 0,38 mg/Nm<sup>3</sup> (valeur transcrite à 11 % O<sub>2</sub> sur sec) pour la somme des émissions atmosphériques de mercure et de cadmium totaux des CVE en mesure ponctuelle.

Cette VLE (pour Hg + Cd) était abaissée à 0,2 mg/Nm<sup>3</sup> (11 % O<sub>2</sub> sur sec) par l'arrêté du 25/1/1991 qui transcrivait en droit français les directives européennes n° 89-369 C.E.E. et n° 89-429 C.E.E. des 8 et 20 juin 1989 pour les installations d'incinération de déchets nouvelles et existantes. La concentration limite en mercure total pour les eaux résiduaires était fixée à 0,05 mg/l.

La circulaire Lepage du 25/2/1997 imposait aux installations nouvelles une VLE atmosphérique pour le mercure total seul de 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> (11 % O<sub>2</sub> sur sec) en mesure ponctuelle.

L'arrêté du 20/9/2002, transcription en droit français de la directive du Parlement européen et du Conseil du 4/12/2000 sur l'incinération des déchets (2000/76/CE), reprend pour toutes les installations (nouvelles et existantes) cette même VLE atmosphérique pour le mercure total seul de 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> (11 % O<sub>2</sub> sur sec) en mesure ponctuelle. Il fixe une concentration limite en mercure total pour les eaux résiduaires de 0,03 mg/l réduite à 0,025 mg/l par l'arrêté modificatif du 24 août 2017.

On trouvera dans le rapport Mimosa (Antonini Gérard, 2018) une liste d'autres textes réglementaires français relatifs au mercure.

### **2.2.3. Réglementation européenne et française actuelle et à venir sur les émissions des CVE**

La directive *IED* mentionnée ci-dessus (cf. § 1.1 sur le *BREF* Incinération) comporte une double série d'obligations :

- Celles bien connues qui viennent de la directive incinération et qui sont en vigueur depuis des décennies.
- Les nouvelles liées à la mise en œuvre des MTD définies par les conclusions du nouveau *BREF*.

#### **2.2.3.1. IED dans la section spécifique à l'incinération**

Dans son chapitre IV et son Annexe VI, elle reprend presque à l'identique les dispositions de la directive incinération du 4/12/2000. La VLE atmosphérique pour le mercure total est 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> (11 % O<sub>2</sub> sur sec) en mesure ponctuelle deux fois par an pendant une période allant de 30 minutes à 8 heures. La concentration limite en mercure total pour les eaux résiduaires de 0,03 mg/l mesuré une fois par mois pendant 24h.

Il est à noter que, pour les 7 substances dont l'Annexe VI requiert la mesure en continu (poussières, HCl, HF, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, COT), des règles sont fixées sur :

- la validité des moyennes ½-h et des moyennes journalières ;
- la soustraction aux valeurs mesurées corrigées en conditions normales (P, T, 11 % O<sub>2</sub> sur sec) de l'IC 95 % (intervalle de confiance à 95 %, dont les valeurs maximum sont données au niveau des VLE jour) avant comparaison aux VLE ;
- l'obligation de conformité aux VLE en continu dès que et tant que la ligne brûle des déchets (fonctionnement effectif hormis si brûleurs seuls, ou *R-EOT*, *Relevant Effective Operating Time*) ;

L'arrêté du 20/9/2002 a été adapté le 3/8/2010 (mesure du flux de dioxines par prélèvement en semi-continu), le 24/8/2017 et le 21/6/2018 (rejets liquides).

### 2.2.3.2. IED et BREF

En complément des dispositions ci-dessus (IED Ch. IV et Annexe VI & Arrêté du 20/09/2002) qui resteront en vigueur, les chapitres I et II de l'IED imposent pour les secteurs qu'elle couvre des obligations supplémentaires, notamment :

- l'établissement de documents de référence sur les MTD (Meilleures Techniques Disponibles), les BREF ;
- que ces BREF comportent des conclusions sur les MTD avec des plages de valeurs NEA-MTD (Niveau d'Emissions Associées aux Meilleures Techniques Disponibles ou BAT-AEL, *Best Available Technique Associated Emission Levels*) ;
- que les autorisations d'exploiter les installations correspondantes fixent des conditions telles que les NEA-MTD ne soient pas dépassés<sup>6</sup> en Conditions Normales de Fonctionnement (CNF, ou *Normal Operating Conditions, NOC*).

La directive IED a été transposée en droit français. Les BREF n'ont pas vocation à l'être. Leurs conclusions MTD, qui, comme indiqué ci-dessus, ont fait l'objet d'une Décision de la Commission Européenne sont directement applicables aux unités nouvelles<sup>7</sup> à publication de cette Décision au JOUE (Journal Officiel de l'Union Européenne) et, pour les unités existantes<sup>8</sup>, sous 4 ans de la date de publication de cette Décision.

Pour l'incinération, la mise en conformité doit donc avoir lieu avant le 3 décembre 2023. Cependant, un certain nombre de choses ne sont pas précisées dans les conclusions MTD du BREF incinération. La DGPR (Direction générale de la prévention des risques du Ministère de la Transition Ecologique) a indiqué son intention de publier à cet effet un AMPG (Arrêté Ministériel de Prescriptions Générales) attendu pour janvier 2021. Un projet de cet AMPG a été mis à consultation publique du 19/11 au 9/12/2020.

### 2.2.3.3. Les conclusions MTD et NEA-MTD sur le mercure pour les CVE

Les conclusions MTD 4, 5 et 31 du BREF pour l'incinération des déchets imposent, en règle générale la mesure en continu du mercure. Les plages NEA-MTD pour les émissions de mercure à l'atmosphère indiquées dans la conclusion MTD 31 sont sensiblement plus basses que la VLE actuelle (IED Annexe VI et arrêté du 20/09/2002) qui est de 50 µg/Nm<sup>3</sup> en mesure ponctuelle 2 à 4 fois par an :

- Les plages NEA-MTD sont identiques pour les installations existantes et pour les nouvelles : [ $< 5 - 20$ ] µg/Nm<sup>3</sup> en moyenne journalière dans des conditions normales de fonctionnement (NOC). On notera que selon la Commission<sup>9</sup> la notation « < X » pour la partie inférieure de la fourchette est utilisée lorsque celle-ci « ne peut pas être définie avec précision, par exemple lorsque les données obtenues dans le cadre de l'échange d'informations sont proches de la limite de détection. »
- Dans le cas des unités qui incinèrent des déchets « à teneur en mercure faible et stable avérée<sup>10</sup> », la surveillance continue peut être remplacée par l'échantillonnage de longue durée, de 2 à 4 semaines<sup>11</sup> ou par des mesures périodiques, à une fréquence minimale d'une fois tous les six mois. Pour l'échantillonnage de longue durée, la plage NEA-MTD, tant pour les lignes existantes que pour les lignes nouvelles, est : [ $1 - 10$ ] µg/Nm<sup>3</sup>. Pour les mesures périodiques, les plages NEA-MTD sont les mêmes que dans le cas de la surveillance en continu.
- Des valeurs **indicatives** sont aussi données pour les moyennes ½-hr : [ $15 - 40$ ] et [ $15 - 35$ ] µg/Nm<sup>3</sup> respectivement pour les lignes existantes et les lignes nouvelles.

---

<sup>6</sup> Voir Article 15.3 de l'IED.

<sup>7</sup> Selon les conclusions MTD sur l'incinération, la définition d'une installation nouvelle est : « Une unité autorisée pour la première fois après la publication des présentes conclusions sur les MTD, ou le remplacement complet d'une unité après la publication des présentes conclusions sur les MTD. »

<sup>8</sup> Selon les conclusions MTD sur l'incinération, la définition d'une installation existante est : « Une unité qui n'est pas une unité nouvelle. »

<sup>9</sup> Voir Section 3.3 de la Décision d'exécution de la Commission 2012/119/UE du 10/02/2012 établissant les lignes directrices sur la collecte de données, sur l'élaboration de documents de référence MTD et sur leur assurance qualité.

<sup>10</sup> Voir conclusion MTD n° 4 des conclusions MTD du BREF Incinération, note 5.

<sup>11</sup> Voir Conditions générales des Conclusions MTD sur l'incinération.



Pour atteindre ce résultat, la conclusion MTD 31 propose 5 MTD. Voir tableau ci-dessous.

Tableau 1: Liste des MTD pour l'abattement du mercure (c-MTD 31 du BREF incinération publié 3/12/2019)

	Technique	Description	Applicabilité
a.	Laveur (pH faible)	Voir la section 2.2. Laveur mis en œuvre à pH proche de 1. Le taux d'élimination du mercure de cette technique peut être amélioré par l'ajout de réactifs ou d'adsorbants à la liqueur de lavage, par exemple: — des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène pour transformer le mercure élémentaire en une forme oxydée soluble dans l'eau; — des composés soufrés pour former des complexes stables ou des sels avec le mercure; — des adsorbants carbonés pour adsorber le mercure, y compris le mercure élémentaire. Lorsqu'elle est conçue pour un pouvoir tampon suffisamment élevé pour le captage du mercure, la technique permet de prévenir efficacement les pics d'émission de mercure.	L'applicabilité peut être limitée par la faible disponibilité des ressources en eau, par exemple, dans les zones arides.
b.	Injection d'absorbant sec	Voir la section 2.2. Adsorption par injection de charbon actif ou d'autres réactifs, généralement en association avec un filtre à manches, avec formation d'une couche de réaction dans le gâteau de filtration et élimination des solides formés.	Applicable d'une manière générale.
c.	Injection de charbon actif spécial, hautement réactif	Injection de charbon actif hautement réactif dopé au soufre ou par d'autres réactifs afin d'améliorer la réactivité avec le mercure. En général, l'injection de ce charbon actif spécial n'est pas continue, et n'intervient qu'en cas de détection d'un pic de mercure. À cet effet, la technique peut être utilisée en combinaison avec la surveillance continue du mercure dans les fumées brutes.	Peut ne pas être applicable aux unités spécialisées dans l'incinération des boues d'épuration
d.	Ajout de brome dans la chaudière	Le bromure ajouté aux déchets ou injecté dans le four est transformé à haute température en brome élémentaire qui oxyde le mercure élémentaire pour donner HgBr <sub>2</sub> , soluble dans l'eau et hautement adsorbable. La technique est utilisée en association avec une technique de réduction des émissions en aval, par exemple un laveur ou un système d'injection de charbon actif. En général, l'injection de bromure n'est pas continue, et n'intervient qu'en cas de détection d'un pic de mercure. À cet effet, la technique peut être utilisée en combinaison avec la surveillance continue du mercure dans les fumées brutes.	Applicable d'une manière générale.
e.	Adsorption en lit fixe ou mobile	Voir la section 2.2. Lorsqu'elle est conçue pour une capacité d'adsorption suffisamment élevée, la technique permet de prévenir efficacement les pics d'émission de mercure.	L'applicabilité peut être limitée par la perte de charge globale associée au système d'épuration des fumées. Dans le cas des unités existantes, l'applicabilité peut être limitée par le manque d'espace.

Notons que la conclusion MTD 4 requiert (cf. note 6 de la conclusion MTD 4) la mesure une fois tous les 6 mois des dioxines et furanes bromés si des déchets incinérés contiennent des retardateurs de flamme bromés ou si l'incinérateur applique la MTD 31 d. avec injection de brome en continu.

Les plages NEA-MTD pour les concentrations de mercure dans les rejets aqueux directs et indirects indiquées dans les conclusions MTD pour l'incinération<sup>12</sup> [0,001 – 0,01 mg/l] sont sensiblement plus basses que la VLE actuelle qui est de 0,025 mg/l. (voir ci-dessus § 2.2.2)

<sup>12</sup> Voir conclusion MTD n° 33 des conclusions MTD du BREF Incinération.

#### **2.2.3.4. Les guides d'application du BREF Incinération des associations professionnelles européennes et françaises**

Les conclusions MTD du *BREF* incinération n'expliquant pas le contexte (très utile pourtant) d'établissement des MTD et des NEA-MTD et ne précisant pas les dispositions nécessaires à sa mise en œuvre, les associations professionnelles européennes du secteur, *CEWEP*, *ESWET*, *FEAD* et *Euroheat & Power*, ont rédigé un document explicatif (*CEWEP-ESWET-FEAD-EHP*, 2019) avec des propositions pour satisfaire aux nouvelles exigences.

On y trouvera des propositions pour :

- identifier les périodes *NOC* et *OTNOC*, sachant que les obligations de ne pas dépasser les NEA-MTD ne s'appliquent qu'en *NOC* et que la conclusion MTD 18 fait obligation de mesurer périodiquement les émissions en *OTNOC* et de réduire ces périodes ;
- calculer les moyennes ½-h et journalière en *NOC*
- décider si la teneur en mercure est « *faible et stable avérée* » ;
- établir un intervalle de confiance à 95% sur le mercure.

*SNIDE*, *SVDU* et *FNADE* ont aussi élaboré un projet de guide (*FNADE-SNIDE-SVDU*, 2021) de mise en œuvre du *BREF* Incinération qui reprend les aspects pratiques du guide européen et le complète pour l'application en France, en respectant notamment les dispositions de l'AMPG (voir ci-dessus § 2.2.3.2). Ce guide sera adapté et publié dès publication de l'AMPG.

#### **2.2.3.5. NEA-MTD mercure dans les BREF CLM et LCP**

Le *BREF CLM* (*Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide*, Production de Ciment, Chaux, Oxyde de magnésium) de 2013 (Conclusions MTD du 26/03/2013, publiées le 9/4/2013) ne propose pas de NEA-MTD pour les émissions de mercure. Il recommande seulement que les CSR (Combustibles Solides de Récupération) utilisés par les cimenteries aient de très faibles concentrations en mercure.

Le *BREF LCP* (*Large Combustion Plants*, ou GIC, Grandes Installations de Combustion) de 2017 (Conclusions MTD du 31/7/2017, publiées le 17/8/2017) ne propose de NEA-MTD pour mesure en continu que pour les installations de combustion de charbon ou de lignite de plus de 300 MW<sub>th</sub>, y compris en cas de coïncinération de déchets. Pour les installations de moindre capacité ([50 – 300] MW<sub>th</sub>) et les installations de coïncinération de déchets avec de la biomasse solide ou de la tourbe, les NEA-MTD se rapportent à des mesures ponctuelles à effectuer tous les 3 mois. Pour les installations de combustion de biomasse solide ou de tourbe et les cycles combinés à gazéification intégrée de plus de 100 MW<sub>th</sub> les NEA-MTD correspondent à des mesures ponctuelles à faire une fois par an.

Comme cela a pu être observé sur les centrales allemandes<sup>13</sup>, au contraire de ce qu'on observe en incinération de déchets, les concentrations en mercure des fumées issues de la combustion du charbon ou du lignite sont stables. L'expérience acquise dans de telles installations, si elle reste précieuse, n'est pas entièrement transposable du fait que le mercure apparaît par pics en incinération de déchets, qu'il y a des chlorures en abondance dans les fumées d'incinération et que les systèmes de traitement des fumées des centrales et des incinérateurs, même s'ils utilisent des équipements similaires, sont différents.

La conclusion MTD 23 du *BREF LCP* propose des NEA-MTD pour les installations à charbon ou lignite de plus de 300 MW<sub>th</sub>, seules assujetties à la mesure du mercure en continu, les NEA-MTD sont, en µg/Nm<sup>3</sup> pour les installations existantes [ $< 1 - 4$ ] (charbon), [ $< 1 - 7$ ] (lignite) et pour les nouvelles [ $< 1 - 2$ ] (charbon), [ $< 1 - 4$ ] (lignite).

Ces valeurs, sensiblement plus basses que celles du *BREF* incinération appellent les remarques suivantes. D'une part, comme déjà dit, les concentrations en mercure dans les gaz bruts sont stables, ce qui favorise la captation et, d'autre part, ces NEA-MTD sont des moyennes annuelles (dans des conditions normales de fonctionnement, *NOC*) et non, comme pour l'incinération, des moyennes journalières, ce qui bien sûr permet de lisser les résultats et donc est beaucoup plus aisé à réaliser.

---

<sup>13</sup> En Allemagne, les centrales à charbon ont produit plus de 150 TWh en 2019, soit 29,2% de l'électricité injectée sur les réseaux de transport d'électricité. C'est beaucoup moins qu'en 2018 (37,2% de la production électrique) mais la fin du charbon n'est pas pour tout de suite, au plus tard en 2038 selon les recommandations émises en janvier 2019 par la commission « croissance, changement structurel et emploi » (et si possible dès 2035).



Toutefois, par ailleurs, subsiste la question de la précision des mesures. Si, une concentration stable est favorable à la réduction de l'incertitude de mesure, l'incertitude n'en reste pas moins importante à faible concentration.

Quoi qu'il en soit, les installations de combustion de charbon de plus de 300 MW<sub>th</sub> ne sont plus que 4 en France<sup>14</sup> et, selon la PPE (Programmation Pluriannuelle de l'Energie), doivent fermer d'ici à 2022, donc sans devoir se mettre en conformité avec les conclusions MTD du *BREF LCP* publiées en août 2017.

## **2.2.4. Règlements d'autres pays sur les émissions de mercure des CVE**

### **2.2.4.1. Italie, Espagne**

Il n'y a pas de réglementation nationale ou régionale spécifique à la mesure en continu des émissions de mercure des CVE en Italie et en Espagne. Toutefois dans les Régions Lombardie, Piémont, Catalogne et Pays basque certaines UVE ont du fait de leur autorisation d'exploiter l'obligation de mesurer les émissions de mercure en continu et, pour certaines, avec des VLE.

### **2.2.4.2. Allemagne**

Les installations incinérant ou coïncinérant des déchets doivent mesurer le mercure en continu depuis avril 1999<sup>15</sup>.

La révision du 2/5/2013 de la *17 BImSchV*<sup>16</sup> (Gouvernement Fédéral Allemand, 2013) impose aux installations d'incinération de déchets et de coïncinération de déchets (si > 25% de l'énergie entrante vient de déchets) la mesure en continu du mercure et fixe trois VLE<sup>17</sup> :

- VLE 1/2-hr: 50 µg/Nm<sup>3</sup> ;
- VLE jour: 30 µg/Nm<sup>3</sup> ;
- VLE annuelle: 10 µg/Nm<sup>3</sup>. La VLE annuelle n'est entrée en vigueur qu'en 2019.

Toutefois, les installations en mesure de montrer que leurs émissions de mercure ne dépassent pas 20% de la VLE jour pendant un certain temps peuvent être dispensées de mesure en continu. L'usine de Munich Nord que nous avons visitée mesurait le mercure en continu sur 2 de ses 4 lignes de valorisation énergétique mais pas sur les 2 autres seulement tenues de procéder aux mesures périodiques requises par l'Annexe VI de l'*IED*. Une enquête récente indiquait qu'environ 1/3 des lignes de CVE allemands bénéficient de cette exemption<sup>18</sup>. Il semblerait toutefois que le régime dérogatoire soit amené à disparaître dans le cadre de la mise en œuvre du *BREF* incinération.

A la date de parution des conclusions MTD du *BREF* Incinération (3/12/2019), la *17 BImSchV* était le seul texte réglementaire, indiquant pour le mercure un IC 95% (intervalle de confiance à 95%) de même nature que ceux donnés par l'Annexe VI de l'*IED* pour les substances mesurées en continu (poussières, HCl, HF, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, COT). Cet IC 95% pour le mercure est de 40%<sup>19</sup>. La *17 BImSchV* ne dit pas que ceci se rapporte à la VLE jour comme les IC95 de l'*IED*. Le mode d'emploi est donné dans un guide.

On notera enfin que la *17 BImSchV* restreint la correction à 11 %O<sub>2</sub>, stipulée par l'*IED* pour les incinérateurs, aux mesures obtenues lorsque la teneur en oxygène excède 11%.

### **2.2.4.3. Etats Unis**

La réglementation américaine établie par l'*US EPA (Environmental Protection Agency)*, dite *US EPA MATS (Mercury and Air Toxics Standard Rule)*, dont l'application est obligatoire depuis 2015, vise à réduire les émissions des centrales électriques en gaz acides et métaux lourds, en particulier de mercure.

---

<sup>14</sup> Cordemais (Loire Atlantique), EDF, 2 unités, pour une puissance totale installée de 1 200 MW ; le Havre (Seine-Maritime) 1 unité, EDF, 600 MW ; Gardanne (Bouches-du-Rhône). 1 unité, Uniper, 600 MW ; Émile Huchet, à Saint-Avoid (Moselle). 1 unité, Uniper, 600 MW.

<sup>15</sup> Markus Gleis *UBA*, 30/1/2020, Atelier mercure du CEWEP à Düsseldorf.

<sup>16</sup> Noter que les grandes installations de combustion ressortent de la *13. BImSchV*.

<sup>17</sup> *17. BImSchV*, pour incinération, §8 pour VLE jour et VLE ½-h et § 10 pour VLE annuelle ; pour coïncinération : Annexe 3 avec différents cas.

<sup>18</sup> Source *ITAD*, association des exploitants de CVE allemands.

<sup>19</sup> IC 95% du Hg et des autres substances mesurées en continu donné à l'Annexe 4 de la *17. BImSchV*.

Les valeurs limite d'émission différent pour les installations existantes et nouvelles et selon la nature du combustible, ce qui fait une dizaine de VLE différentes. Elles sont exprimées en livre de mercure par milliard de *British thermal unit* de combustible entrant et/ou en livres de mercure par GWh d'électricité brute produite<sup>20</sup>.

On retiendra que rapporté aux conditions des installations européennes les plus strictes, ces VLE seraient équivalentes à environ 2,2 µg/Nm<sup>3</sup> pour les installations à charbon et 5,4 µg/Nm<sup>3</sup> pour les installations fonctionnant au lignite. Ces VLE s'appliquent en moyenne glissante sur 30 jours. (Masoomi Ida, 2020). Ces valeurs sont plus basses que celles des NEA-MTD pour l'incinération, mais comme on l'a remarqué pour les NEA-MTD des GIC, les émissions des centrales à charbon et à lignite sont plus stables et donc plus faciles à traiter. De plus, respecter des moyennes sur 30 jours est plus aisé que sur une journée.

## 2.2.5. Normes sur le contrôle des émissions

### 2.2.5.1. NF EN 14181, Assurance qualité des AMS

La norme européenne NF EN 14181 « *Émission de sources fixes - Assurance qualité des systèmes automatiques de mesure* » (Décembre 2014) spécifie les procédures à mettre en œuvre pour établir les niveaux d'assurance qualité (QAL) des systèmes automatiques de mesurage (AMS) installés dans les installations industrielles en vue de la caractérisation des effluents gazeux.

Elle définit 3 niveaux d'assurance qualité des AMS : QAL1, QAL2, QAL3 (*Quality Assurance Level*) ainsi qu'un test de surveillance annuel, AST (*Annual Surveillance Test*) qui consistent (INERIS, LNE, CETIAT, 2004) en :

- Pour le **QAL1**, à évaluer l'aptitude de l'AMS avant sa mise en œuvre dans les conditions opératoires spécifiques de l'installation à délivrer des résultats de mesure en conformité avec l'incertitude requise, en particulier au niveau de la VLE.

La version 2014 de la norme, a introduit l'exigence de certification des AMS conformément aux normes NF EN 15267-1, 2, 3, pour les nouvelles installations d'AMS.

- Pour le **QAL2**, à réaliser un contrôle d'assurance qualité lors de l'installation de l'AMS et à le renouveler tous les 3 ans pour les CVE et 5 ans pour les GIC. Le contrôle QAL2 doit également être mis en œuvre après une modification majeure du fonctionnement de l'installation industrielle, ou une panne de l'AMS. Il définit les procédures d'étalonnage et de validation de l'appareil après son installation sur une cheminée ou un conduit. Le contrôle QAL2 comporte 4 points essentiels :

- Des tests opérationnels permettent de valider que la mise en service et l'aptitude à l'emploi sont satisfaisantes.

- La fonction d'étalonnage de l'AMS doit être déterminée à l'issue de la comparaison des résultats de l'AMS d'une part et de ceux de la méthode de référence d'autre part, cette dernière étant mise en œuvre en parallèle par un laboratoire de contrôle. (NB : Au niveau français, le fascicule de documentation normatif FD X 43-132 (cf. § 2.2.5.2) exige que le laboratoire soit à minima accrédité et agréé pour la mise en œuvre des méthodes de mesurage pour les composés visés par le contrôle QAL2 et recommande qu'il soit accrédité pour le contrôle QAL2 (et AST)<sup>21</sup>).

- Les résultats permettent en outre de tester la variabilité de la réponse de l'appareil et de juger sa capacité à respecter les exigences réglementaires en matière d'incertitude dans les conditions du site sur lequel il est installé.

- Enfin, lors du contrôle QAL2, le domaine d'étalonnage valide de l'AMS est déterminé, en considérant comme valeur de seuil haut, la valeur maximale des mesures étalonnées et normalisées de l'AMS pendant les essais augmentée de 10 %, ou 20 % de la VLE selon la valeur la plus élevée. Au-delà d'un certain nombre de dépassements du domaine d'étalonnage valide, le contrôle QAL2 doit également être réitéré.

---

<sup>20</sup> Présentation de Cormetech à l'atelier VGB de 2018 qui donne 0,013, 0,12, 0,04, 0,03, 0,0002, 0,0002, 0,04, 0,003 et 0,002 livres de Hg par GWh selon les cas.

<sup>21</sup> Il n'y a actuellement pas d'agrément pour les contrôles QAL2/AST ; il n'est pas non plus exigé que le laboratoire soit accrédité sur ces essais. Dans le FD X 43-132, il est exigé que le laboratoire soit accrédité et agréé pour la mise en œuvre des mesurages concernés par le QAL2 (mesurage de CO, O<sub>2</sub>), et recommandé qu'il soit accrédité pour les contrôles QAL2/AST.



- Pour le **QAL3**, à faire un suivi de l'AMS dans le temps afin de s'assurer qu'il continue de fonctionner dans le domaine d'incertitude exigé et qu'il n'a pas dérivé. Sa dérive et sa fidélité sont contrôlées au moyen de cartes de contrôle.
- Pour l'**AST**, à contrôler, annuellement entre 2 QAL2, la validité des valeurs mesurées de l'AMS à l'aide d'une série de tests opérationnels et la mise en œuvre de mesurages parallèles avec la méthode de référence, permettant d'obtenir au moins 5 couples de données valides. Cette procédure permet de déterminer si l'AMS fonctionne toujours dans les limites d'incertitude exigée, comme démontré dans l'essai précédent QAL2, et si la fonction d'étalonnage de l'essai QAL2 reste valide.

### **2.2.5.2. FD X 43-132, Assurance qualité des AMS, Application des normes NF EN 14181, NF EN 13284-2, NF EN 14884**

Le fascicule de documentation normatif FD X 43-132 (2017) a été élaboré afin d'aider les personnes responsables de la réglementation, les exploitants et les laboratoires de contrôle à mettre en œuvre la norme NF EN 14181. Pour les laboratoires de contrôle, le FD X 43-132 est indissociable de la norme NF EN 14181 pour l'accréditation pour les contrôles QAL2 et AST.

Le FD X 43-132 précise certaines dispositions de la norme NF EN 14181, mais aussi la complète avec des exigences qui peuvent donc conduire à une mise en application des étapes de la norme, différente sur certains points.

Elle introduit notamment :

- des exigences minimales d'accréditation des laboratoires de contrôle, pour la mise en œuvre des méthodes de références des composés visés par les contrôles QAL2 et AST ;
- la définition des rôles et responsabilités des fabricants et fournisseurs d'AMS, des laboratoires de contrôle, des exploitants et des pouvoirs publics dans la mise en œuvre de la norme NF EN 14181 ;
- la possibilité de ne pas mettre en œuvre sur site, un test de linéarité de l'AMS lors des contrôles QAL2 et AST, dont la réalisation en laboratoire est jugée préférable ;
- un cas de traitement des données supplémentaire (cas A2), permettant d'ajouter des mesures à zéro pour le calcul de la fonction d'étalonnage, si cela conduit à une fonction d'étalonnage plus représentative ;
- des conditions d'application des cas de traitement des données (cas A, B, C) un peu différents de ceux prévus dans la norme NF EN 14181 ;
- la possibilité d'élargir le domaine d'étalonnage valide de l'AMS par l'utilisation de matériaux de référence (gaz pour étalonnage ou substituts), sous réserve d'écarts entre valeurs des matériaux de référence et réponse de l'AMS ne dépassant pas des seuils définis ; cet élargissement est possible au-delà de 50 % de la VLE, limite imposée par la norme NF EN 14181 ;

Le FD X 43-132 a été révisé plusieurs fois (première version en 2007). Il a contribué à certaines modifications de la révision de la norme NF EN 14181 en 2014. Il est en cours de révision (2020-2021), et la nouvelle version sera publiée sous forme de norme homologuée.

### **2.2.5.3. NF EN 15267-1 à 3 (et 4) - Certification des systèmes de mesurage automatisés**

La série de normes européennes NF EN 15267 « Certification des systèmes de mesurage automatisés », parties 1, 2 et 3 (Mai 2009, Mai 2009, Février 2008) est applicable à tous les AMS de contrôle de l'air ambiant et des émissions de sources fixes, dont les analyseurs à mercure en continu<sup>22</sup>.

En particulier, la norme NF EN 15267-3 définit des procédures détaillées pour l'évaluation des caractéristiques de performance des AMS et les critères de performance qui doivent être respectés. Les résultats des tests de performances permettent d'évaluer l'incertitude de mesure de l'AMS et ainsi de pouvoir vérifier si elle est conforme à la spécification réglementaire, pour répondre à l'objectif du contrôle QAL1 de la norme NF EN 14181.

Cette norme précise notamment la plage de certification QAL1 requise pour les AMS. Celle-ci doit inclure une valeur minimale et une maximale et être adaptée à l'usage prévu pour l'AMS. :

<sup>22</sup> La partie 4 de la norme NF EN 15267 (Février 2017) concerne la certification des P-AMS (AMS portables), c'est-à-dire des analyseurs que peuvent utiliser les laboratoires de contrôle. En théorie les exploitants pourraient les utiliser aussi mais ils ne sont pas conçus pour une utilisation en longue durée. Voir § 2.2.5.9 et § 4.2.1.16.

- Pour les incinérateurs de déchets, depuis 0 si l'AMS est capable de mesurer 0, jusqu'à une valeur ne dépassant pas 1,5 fois la VLE en moyenne journalière ;
- Pour les GIC, depuis 0 si l'AMS est capable de mesurer 0, jusqu'à une valeur ne dépassant pas 2,5 fois la VLE en moyenne journalière.

Ceci explique les plages de certification multiples des AMS sur le marché et en particulier pour le mercure la plage de 0 à 45  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , souvent présente, qui correspond à 1,5 fois la VLE journalière de 30  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  en vigueur en Allemagne pour les CVE (cf. § 2.2.4.2). Pour une VLE journalière de 20  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , il faut, selon cette norme, des AMS certifiés de 0 à 30  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  ou moins.

#### **2.2.5.4. NF EN 15259 - Sections et sites de mesurage**

La norme NF EN 15259 (Novembre 2007) « *Qualité de l'air - Mesurage des émissions de sources fixes - Exigences relatives aux sections et aux sites de mesurage et relatives à l'objectif, au plan et au rapport de mesurage* » est une norme « chapeau », définissant des dispositions générales pour la mise en œuvre de la surveillance des émissions : depuis la définition de l'objectif des mesurages jusqu'à l'élaboration du rapport d'essais.

Elle précise également l'emplacement optimal de la section de mesurage pour disposer d'écoulements les plus uniformes possibles et de concentrations les plus homogènes possibles, sans gêne réciproque entre les équipements de mesurage. Des exigences sur la configuration des zones de travail visent à la mise en œuvre des mesurages dans des conditions satisfaisantes, concourant à la qualité des résultats.

Enfin, elle introduit une méthodologie pour tester l'homogénéité de la concentration des composés gazeux sur la section de mesurage. Jusqu'à sa parution, s'il était admis que la détermination des concentrations en composés particuliers et des débits-volumes requéraient un mesurage par exploration, en revanche la concentration en composés gazeux était considérée par défaut comme homogène sur la section de mesurage. Le mesurage était donc effectué pour ces composés en un seul point. La norme amène à considérer que pour les composés gazeux, la répartition sur la section de mesurage peut montrer également une répartition non homogène. Cependant dans le guide d'application français GA X 43-551 « *Harmonisation des procédures normalisées en vue de leur mise en œuvre simultanée* » (2014 - en cours de révision) (voir § 2.2.5.5), sont définies les configurations d'installations dans lesquelles il peut être supposé que la concentration est homogène pour ces composés ; ceci a été fait pour que cette étape de contrôle de l'homogénéité de la concentration en composés gazeux, lourde à mettre en œuvre, ne soit appliquée que lorsque nécessaire.

#### **2.2.5.5. Projet de norme NF X 43-551 - Exigences spécifiques aux mesurages des émissions des sources fixes (stratégie, mesurages, rapportage) - Sections et sites de mesurage**

Cette norme remplacera le GA X 43-551 cité ci-dessus, en l'élargissant à de nouvelles exigences. Elle devrait paraître courant 2021. Ce sera une norme « chapeau », comme la norme NF EN 15259, traitant également de l'ensemble des étapes du processus de mesurage.

Elle reprend notamment les dispositions relatives à la stratégie de mesurage qui sont actuellement définies dans différents textes (document du COFRAC et arrêté définissant les modalités d'agrément des laboratoires de contrôle) et introduit des dispositions pour prendre en compte l'abaissement futur des VLE, en adaptant les règles pour l'établissement de la stratégie de mesurage, et pour la définition des seuils d'incertitude que doivent respecter AMS et laboratoires de contrôle mettant en œuvre les méthodes de mesurages de référence.

Pour le mercure, ni la directive IED ni la réglementation française s'appliquant aux installations d'incinération de déchets ne prévoient de critère d'incertitude à respecter. La norme introduit des seuils d'incertitude en prescrivant, pour la SRM (cf. § 2.2.5.7) et pour les AMS, un seuil d'incertitude élargie à respecter, de 8  $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$  pour un niveau de concentration inférieur ou égal à 20  $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$ .

#### **2.2.5.6. EN 14884: Détermination de la concentration en mercure total par AMS**

La norme NF EN 14884 (Avril 2006) vise à préciser les procédures d'assurance qualité spécifiquement pour les AMS mesurant le mercure, en complément des dispositions décrites dans la norme NF EN 14181

Elle recommande notamment :

- une maintenance avant l'étalonnage prévu dans le contrôle QAL2 ;
- d'appliquer un traitement des données selon le cas B de la norme NF EN 14181 pour déterminer la fonction d'étalonnage, c'est-à-dire en forçant le passage de la droite d'étalonnage par 0, sous réserve



d'acceptation de l'autorité compétente ; elle recommande sinon d'utiliser le point 0 pour le calcul de la fonction d'étalonnage.

La norme est en cours de révision. La dernière version du projet de révision (novembre 2020) apporte davantage d'instructions pour la mise en œuvre des contrôles qualité que la version actuelle. Elle fixe notamment une exigence d'incertitude élargie relative de mesure de 40 % de la VLE, sauf disposition contraire de la réglementation.

#### **2.2.5.7. NF EN 13211 - Méthode manuelle de détermination de la concentration en mercure – Méthode de référence (RM)**

La norme NF EN 13211 « *Qualité de l'air - Émissions de sources fixes - Méthode manuelle de détermination de la concentration en mercure* » (Juillet 2001) spécifie une méthode de référence manuelle pour déterminer la concentration massique en mercure total dans les effluents gazeux émis par les conduits ou les cheminées. C'est la méthode adoptée comme méthode de référence normalisée (SRM) en France et, à notre connaissance, dans les autres pays européens. Voir ci-après § 2.2.5.8.

Elle a été validée pour l'incinération de déchets dans la plage de concentrations de mercure total comprises entre 1 µg/Nm<sup>3</sup> et 500 µg/Nm<sup>3</sup> et est applicable pour des fumées présentant la composition caractéristique suivante : Quantité totale de matière en suspension de 0 à 20 mg/Nm<sup>3</sup>, CxHy de 0 à 10 mg/Nm<sup>3</sup>, HCl de 0 à 50 mg/Nm<sup>3</sup>, HF de 0 à 10 mg/Nm<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> de 0 à 250 mg/Nm<sup>3</sup>, CO de 0 à 250 mg/Nm<sup>3</sup>, NOx de 0 à 500 mg/Nm<sup>3</sup>, CO<sub>2</sub> de 0 % à 15 % (fraction de volume), H<sub>2</sub>O(g) de 2 % à 25 % (fraction de volume) (effectif), O<sub>2</sub> de 8 % à 15 % (fraction de volume) (sec, effectif), température de 60°C à 140°C.

La SRM décrite par la norme NF EN 13211 consiste en une filtration des gaz prélevés pour piéger la fraction particulaire, suivie d'un barbotage dans une solution acide contenant du permanganate de potassium ou du dichromate pour piéger la fraction gazeuse. Les supports de prélèvements sont analysés selon la norme EN 1483 « *Qualité de l'eau - Détermination du mercure* », par spectrométrie d'absorption atomique après minéralisation filtre et traitement préalable des solutions d'absorption.

La méthode détermine la concentration en mercure total, c'est-à-dire la somme du mercure sous forme Hg<sup>0</sup> (mercure élémentaire) et Hg<sup>2+</sup> (mercure ionique), présent sous forme particulaire et sous forme gazeuse.

Les performances de la méthode en matière de limites de quantification et d'incertitude de mesure sont décrites au § 4.5.5.4

La norme est actuellement en cours de révision, avec une modification de certaines dispositions et des critères de performance. Pour l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique, la référence à la norme EN 1483, abrogée, est remplacée par la norme NF EN ISO 12846 « *Qualité de l'eau - Dosage de mercure - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) avec et sans enrichissement* » ; le projet de norme laisse la possibilité d'une analyse par spectrométrie de fluorescence atomique selon la norme NF EN ISO 17852 « *Qualité de l'eau - Dosage du mercure - Méthode par spectrométrie de fluorescence atomique* », sous réserve de démontrer que les performances répondent aux exigences.

De nouveaux référentiels ont par ailleurs été élaborés ou sont en cours d'élaboration pour décrire d'autres méthodes de mesurage.

#### **2.2.5.8. Méthodes de référence (RM) et Méthodes de référence normalisées (SRM)**

A propos de méthode de référence, signalons une nuance sémantique troublante. Les méthodes de références (RM, *Reference Methods*) sont décrites dans des normes, par exemple pour le mercure la NF EN 13211 présentée ci-dessus, mais cela n'en fait pas des « méthodes de références normalisées » (SRM, *Standard Reference Methods*).

Ce qui fait d'une RM une SRM, et donc la fait qualifier de « normalisée », c'est le fait qu'elle soit recommandée par la législation nationale ou européenne.

Ainsi la norme EN 15267-4 donne les deux définitions suivantes.

##### **« 3.3 méthode de référence, RM**

méthode de mesurage considérée comme une référence par convention et qui fournit la valeur de référence acceptée du mesurande.

- Note 1 à l'article : Une méthode de référence fait l'objet d'une description détaillée.

- Note 2 à l'article : Une méthode de référence peut être automatique ou manuelle.
- Note 3 à l'article : Il est possible d'employer des méthodes alternatives dès lors que leur équivalence à la méthode de référence a été démontrée.

[SOURCE : EN 15259:2007] »

#### « 3.4 méthode de référence normalisée, SRM

méthode de référence recommandée par la législation nationale ou européenne.

- Note 1 à l'article : Les méthodes de référence normalisées sont utilisées, par exemple, pour étalonner et valider le système de mesure et lors des mesures périodiques pour vérifier la conformité par rapport aux valeurs limites.

[SOURCE : EN 15259:2007] »

#### **2.2.5.9. Utilisation de P-AMS à la place de méthodes manuelles**

Ce sont les états qui définissent les méthodes de référence (RM) à appliquer sur leur territoire (en faisant ainsi des SRM ; voir § précédent).

En France il est indiqué dans l'arrêté définissant les modalités d'agrément qu'il est possible d'utiliser une méthode alternative sous réserve d'avoir démontré son équivalence à la méthode de référence conformément à la norme NF EN 14793.

Si un P-AMS (AMS portable) est certifié selon la norme NF EN 15267-4 (voir note de bas de page 22), la démonstration est incluse dans les tests de l'appareil.

Un laboratoire pourrait donc utiliser un P-AMS certifié à la place d'une SRM. Pour son accréditation : soit il existe une norme décrivant la méthode automatique et le laboratoire peut se faire accréditer selon cette norme. Soit il n'existe pas de norme et il doit demander une accréditation selon une méthode interne.

Nous n'avons pas connaissance de l'utilisation de P-AMS en méthode alternative à la SRM pour le mercure.

#### **2.2.5.10. PD CEN/TS 17286 - Surveillance du mercure à l'aide de pièges adsorbant – Spécification en attente de validation utilisant des pièges adsorbants**

La spécification technique européenne, reprise dans la collections des référentiels français sous forme de norme expérimentale, XP CEN/TS 17286:2019 (Juin 2019) propose l'utilisation de pièges adsorbants (*sorbent traps*) pour déterminer la concentration de mercure total en phase gazeuse émis par les sources fixes. La spécification traite tant du mesurage à court terme (mesures périodiques) que du mesurage à long terme (mesures semi-continues comme pratiqué en Belgique et en France pour les dioxines et furanes).

Cette méthode dérivée des méthodes développées aux Etats Unis (voir section suivante) en particulier pour les centrales à charbon présente l'intérêt de permettre l'abaissement de la limite de quantification en augmentant la durée de prélèvement jusqu'à plusieurs jours, ce que ne permet pas la SRM décrite par la norme NF EN 13211. Lorsque la spécification technique aura été validée, par des essais sur site, elle pourra prendre le statut de norme homologuée. Des essais comparatifs avec la méthode de référence, selon les prescriptions de la norme NF EN 14793 pourront lui donner le statut de méthode alternative équivalente à la méthode de référence décrite dans la norme NF EN 13211.

Dans l'attente de ces essais, comme précisé dans le domaine d'application de la spécification technique, la méthode décrite dans la norme NF EN 13211 demeure la seule méthode de référence admise pour les mesurages à court terme (périodiques) et pour étalonner les appareils de mesure en continu, y compris les dispositifs de prise d'échantillons à long terme (semi-continu). La validation est en attente de fonds européens.

#### **2.2.5.11. Projet de norme ISO 21741 – Echantillonnage et détermination de la teneur en mercure dans les gaz de combustion en utilisant un piège d'amalgamation avec de l'or**

La norme décrit une méthode de mesure du mercure dans laquelle le mercure est prélevé sur un filtre pour la fraction particulaire et avec un piège d'amalgamation composé d'or pour la fraction gazeuse.

La méthode est destinée aux mesurages à court terme (périodiques). Elle est applicable pour une plage de concentration de la fraction gazeuse comprise entre de 0,01 et 100 µg/m<sup>3</sup>, avec des volumes de prélèvement compris entre 0,005 et 0,1 m<sup>3</sup> et un débit de gaz prélevé compris entre 0,2 et 1 l/min, et pour une plage de la fraction particulaire comprise entre 0,01 et 100 µg/m<sup>3</sup> avec des volumes de prélèvement compris entre 0,05 m<sup>3</sup> et 1 m<sup>3</sup>.



Pour la fraction gazeuse, le piège d'amalgamation avec de l'or, est précédé d'une unité de réduction qui convertit le mercure oxydé aussi désigné par mercure ionique ( $\text{Hg}^{2+}$ ) en mercure élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ) et d'un piège à vapeur d'eau. Plusieurs options sont décrites pour cette unité.

La concentration en mercure gazeux est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) ou par spectrométrie de fluorescence atomique (AFS) après relargage du mercure par chauffage du piège d'amalgamation avec de l'or. La concentration en mercure particulaire est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide (CVAAS) ou par spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide (CVAFS) après mise en solution du mercure particulaire.

Le projet de norme fournit en annexe des résultats d'essais de comparaison de la méthode par amalgamation avec de l'or à la méthode de référence décrite dans la norme NF EN 13211. Les essais ont été réalisés sur plusieurs installations : des effluents gazeux provenant d'installations d'incinération de boues, d'incinération de déchets et de combustion de charbon. La conclusion est « *une concordance acceptable* ».

Ces résultats semblent prometteurs et font que la méthode mérite d'être examinée. Des essais complémentaires seraient requis pour disposer de résultats de performance de la méthode en termes de répétabilité et de reproductibilité, dans les différentes configurations proposées. Des essais complémentaires seraient également nécessaires pour démontrer l'équivalence de cette méthode alternative à la méthode de référence. En effet, les informations fournies ne permettent pas de disposer de l'ensemble des éléments requis par la norme NF EN 14793 ; en outre la démonstration d'équivalence nécessite de doubler les systèmes de prélèvement, y compris de la méthode de référence, ce qui n'était pas le cas.

#### **2.2.5.12. NF EN 17255-1,2 ; projets prEN 17255-3,4 - Systèmes d'acquisition et de traitement de données**

La norme dédiée aux systèmes d'acquisition et de traitement de données (*DAHS : Data acquisition and handling systems*) associés aux AMS comprend plusieurs parties.

Deux sont publiées :

- Partie 1 : spécification des exigences relatives au traitement et à la déclaration de données ;
- Partie 2 : spécification des exigences relatives aux systèmes d'acquisition et de traitement de données.

Les deux suivantes sont en cours d'élaboration :

- Partie 3 : Spécification des exigences relatives aux essais de performance des systèmes d'acquisition et de traitement de données ;
- Partie 4 : Spécification des exigences relatives à l'installation et à l'assurance qualité ainsi qu'au contrôle qualité continu des systèmes d'acquisition et de traitement de données.

L'objectif de la norme est de définir des dispositions pour l'assurance qualité des *DAHS*, en vue d'assurer un processus de traitement de données optimal et approprié, et en vue de la certification des *DAHS*.

Le système d'acquisition et de traitement de données (*DAHS*) reçoit les données brutes, telles qu'elles sont mesurées, et moyennées par l'AMS ; il convertit, calcule des moyennes, enregistre et rapporte les données suivant les exigences de la législation.

Les données d'entrées du *DAHS* peuvent inclure les données fournies par l'AMS, des données périphériques nécessaires au calcul des données déclarées ainsi que des informations relatives aux conditions de fonctionnement de l'installation, utiles pour appliquer des critères de sélection de données.

#### **2.2.5.13. Procédures d'assurance qualité et méthodes de référence aux Etats Unis**

Les procédures d'Assurance Qualité américaines apparaissent à première vue similaires à celles de l'Europe mais diffèrent par de nombreux points.

L'Assurance Qualité des *CEMS (Continuous Emissions Monitoring System)*, nom américain des AMS, est décrite dans la réglementation relative à la protection de l'environnement au titre 40 du Code de l'environnement, *CFR 40, (Code of Federal Regulations)*, parties 60 et 75.

Plusieurs méthodes existent :

- Méthode Ontario-Hydro (ASTM D6784-02), par filtration et absorption dans plusieurs solutions (chlorure de potassium, mélange acide nitrique et peroxyde d'hydrogène, mélange permanganate de potassium et acide sulfurique), permettant une spéciation du mercure, c'est-à-dire la détermination des concentrations

en mercure élémentaire  $Hg^0$  et en mercure ionique  $Hg^{2+}$ , la somme des 2 correspondant au mercure total; la méthode est adaptée pour des concentrations de 0,5 à 100  $\mu g/m^3$  ;

- Méthode 29 pour le mesurage du mercure et d'autres métaux, par filtration et l'absorption dans plusieurs solutions (mélange acide nitrique et peroxyde d'hydrogène, mélange permanganate de potassium et acide sulfurique), permettant une spéciation du mercure ; mais des tests de validation ont montré que la spéciation n'était pas fiable ;
- Méthode 101A, par filtration et absorption dans une solution (mélange permanganate de potassium et acide sulfurique) ; la plage de concentration est fonction de la sensibilité du spectrophotomètre utilisé ;
- Méthode 30B *Sorbent trap* ou 30A IRM, adaptée pour des concentrations de 0,1 à 50  $\mu g/m^3$

Une comparaison détaillée des systèmes américains et européens a été faite par David Graham, Uniper Technologies Ltd.<sup>23</sup>

#### **2.2.5.14. NF EN ISO 12846 - Dosage de mercure dans l'eau**

La norme NF EN ISO 12846 de Juin 2012 spécifie « *Qualité de l'eau - Dosage de mercure - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique (SAA, en anglais AAS) avec et sans enrichissement* ».

Comme mentionné au § 2.2.5.7, elle remplace la norme NF EN 1483 référencée dans la version actuelle de la norme NF EN 13211.

#### **2.2.6. Certificats QAL1**

En Europe, les AMS sont certifiés par le *MCERTS* en Grande Bretagne ou le *TÜV Rheinland* en Allemagne, qui ont conclu des accords de reconnaissance mutuels, de sorte que certains appareils ont été certifiés par les deux organismes, le plus souvent sur la base des mêmes rapports d'essais de certification. Les certificats des AMS certifiés *QAL1* sont téléchargeables aux adresses suivantes :

- <http://www.qal1.de/en/>

- <https://www.csagroupuk.org/services/mcerts/mcerts-product-certification/mcerts-certified-products/mcerts-certified-products-continuous-emission-monitoring-system-and-transportable-cems/>

Les hauts de plage de certification des AMS sont déterminés en fonction des VLE journalières fixées pour les installations (1,5 fois la VLE journalière pour l'incinération, 2,5 fois pour les GIC) (voir § 2.2.5.2). L'incertitude élargie est calculée au niveau de la VLE journalière. En l'absence de VLE européenne pour le mercure, certains constructeurs se sont référés à la VLE journalière allemande de 30  $\mu g/Nm^3$  (plage de 0 à 45  $\mu g/Nm^3$ ) ; pour certains appareils, il a été considéré des concentrations plus basses, applicables aux centrales à charbon ou lignite), jusque 2  $\mu g/Nm^3$  (plage de 0 à 5  $\mu g/Nm^3$ ).

Les certificats qui sont délivrés décrivent brièvement la constitution des AMS certifiés : l'analyseur avec, en amont, sa sonde et son système de prélèvement et de conditionnement des gaz. Ils fournissent ensuite les valeurs des caractéristiques de performance des AMS et l'incertitude de mesure. Le contenu des certificats est cependant différent selon s'il s'agit d'un certificat *MCERTS* ou *TÜV*. Voir détails dans l'étude INERIS sur les émissions de mercure en Annexe 1.

L'incertitude de mesure est établie lors de la certification des AMS par approche *GUM*<sup>24</sup>, Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure qui est une approche fondée sur la loi de propagation de l'incertitude décrite dans l'EN ISO 14956 ou l'ISO/IEC GUIDE 98-3.

Cette incertitude élargie est calculée en identifiant toutes les composantes qui influencent le mesurage et en quantifiant l'incertitude associée à chaque composante. Cette approche est souvent appelée budget d'incertitudes.

La méthode inclut plusieurs sources d'incertitudes avec une plage de variation des facteurs d'influence suffisamment large pour couvrir la plupart des matrices et des conditions d'environnement et de mise en œuvre sur site (variation de température ambiante, de tension électrique d'alimentation, de débit et pression de

<sup>23</sup> Présentations de David Graham, Uniper Technologies Ltd, "Stack Emissions Monitoring using Mercury CEMS: An Overview of Quality Assurance Requirements", ICMGP Cracovie, Pologne, September 2019 et "Mercury Measurement Uncertainty and Calibration Challenges" à l'atelier CEWEP sur le Hg le 30/1/2020 à Düsseldorf.

<sup>24</sup> GUM: *Guide to the expression of uncertainty in measurement*.



prélèvement, d'interférents, etc.), excluant toutefois le facteur humain, qui n'est pas pris en considération car cela exigerait des comparaisons de mise en œuvre de l'AMS par différents utilisateurs (ce qui n'est pas possible, particulièrement lors de certification QAL1).

Les différences de performance entre les différents analyseurs et les incertitudes du système d'acquisition et de traitement des données (DAHS, *Data Acquisition and Handling System*) dans le cas des méthodes automatisées n'est pas non plus pris en compte dans le budget d'incertitude. Ainsi les données sont enregistrées et traitées, mais la performance des AMS est évaluée seulement pour l'équipement de mesurage et de sa ligne de prélèvement associée lorsque le mesurage est extractif ; en revanche, l'influence du système d'acquisition et de traitement n'est pas incluse dans le budget d'incertitude

Il est à noter que la norme NF EN 15267-3 indique la mention suivante en ce qui concerne le résultat du budget d'incertitudes : « *Il convient que l'incertitude totale de l'AMS déterminée à partir des essais conformes à la norme soit au moins 25 % inférieure à l'incertitude maximale admissible spécifiée par exemple dans les réglementations applicables. Une marge suffisante pour la contribution à l'incertitude par rapport à l'installation de l'AMS est nécessaire pour passer avec succès les niveaux QAL2 et QAL3 de l'EN 14181.* ». La norme recommande donc que le résultat de l'incertitude fourni dans le certificat de l'AMS, soit inférieur à 75 % du critère d'incertitude plutôt qu'au critère lui-même. Cela laisse une « marge » de 25 % pour la contribution à l'incertitude de mesure de l'AMS, de l'installation et la mise en œuvre de l'AMS et des mesurages périphériques requis pour normaliser les mesures (c'est-à-dire les exprimer dans les conditions de référence du site : aux conditions normales de température et pression, sur gaz sec et, pour l'incinération, à 11 % d'O<sub>2</sub> ; selon les AMS : les mesurages périphériques peuvent inclure le mesurage de la température des gaz, de la pression absolue du gaz, de la teneur en vapeur d'eau et de la teneur en O<sub>2</sub>).

Le certificat donne l'incertitude élargie relative et souvent aussi l'incertitude absolue au niveau de concentration auquel l'incertitude relative a été déterminée.

Cette incertitude  $U_{\text{certif-AMS}}$ , peut être comparée à l'incertitude maximale  $U_{\text{GUM,maxAMS}}$  permettant à l'AMS de passer le test de variabilité mis en œuvre lors de l'étalonnage QAL2.

On trouvera des informations plus détaillées dans le rapport INERIS pour CEWEP-ESWET-FEAD (INERIS Poulleau Jean, 2020) et dans l'Annexe 1 au présent rapport

## **2.2.7. Rapports QAL2 et AST**

### **2.2.7.1. Fonction d'étalonnage, test de variabilité, incertitude**

L'étalonnage de l'AMS lors du contrôle QAL2, imposé par la réglementation et décrit dans la norme NF EN 14181 (voir § 2.2.5.1) pour toutes les mesures en continu, consiste à déterminer la fonction d'étalonnage de l'AMS à partir de mesurages en parallèle de l'AMS et de la SRM, puis à vérifier la variabilité de l'AMS.

- La fonction d'étalonnage est calculée à partir des couples de mesures [AMS ; SRM], dans les conditions de mesurage de l'AMS, par exemple sur gaz humide quand l'AMS mesure sur gaz humide.
- Le test de variabilité a pour objectif de valider l'aptitude de l'AMS à fournir des résultats de mesurage avec une incertitude conforme au seuil réglementaire au niveau de la VLE. Lorsque la réglementation ne fixe pas de seuil comme c'est le cas pour le mercure, il pourrait être considéré une incertitude égale à deux fois celle de la SRM à ce même niveau de la VLE.

Actuellement, la réglementation en France ne fixe pas de critère d'incertitude pour la mesure en continu du mercure puisque celle-ci n'est pas imposée. Les normes NF EN 13211 décrivant la SRM et la norme NF EN 14884 fixant des dispositions pour les AMS, ne fixent pas non plus de critère d'incertitude. Avec la révision du BREF incinération, les conclusions sur les MTD imposent pour certaines installations une surveillance du mercure en continu (cf. § 2.2.3.3). Le projet d'AMPG (Arrêté Ministériel de Prescriptions Générales) transposant certaines de ces exigences et soumis à consultation (cf. § 2.2.3.2) prévoit un critère d'incertitude élargie relative de 40 % pour le mercure. Ce même critère est fixé dans le projet de révision de la norme NF EN 14884.

Le test de variabilité consiste à éprouver la fidélité de l'AMS au regard du seuil d'incertitude réglementaire, en vérifiant que l'écart-type  $S_D$  des écarts entre les mesures normalisées (c'est-à-dire exprimées dans les conditions de référence du site) de l'AMS étalonné (c'est-à-dire auquel on applique la fonction d'étalonnage déterminée) et

de la SRM, est inférieur à l'incertitude réglementaire (exprimée en incertitude-type) pondérée par un coefficient  $k_v$  tenant compte du nombre de couples de mesures<sup>25</sup>.

Dans le test, le fait que les mesures de l'AMS et de la SRM soient normalisées signifie que le test prend aussi en compte la variabilité des mesurages périphériques (mesurages d'O<sub>2</sub>, et le cas échéant, de vapeur d'eau).

Comme pour les QAL1, des informations plus détaillées sont disponibles dans le rapport INERIS pour CEWEP-ESWET-FEAD<sup>26</sup> (INERIS Poulleau Jean, 2020) et dans l'Annexe 1 au présent rapport.

### **2.2.7.2. Ecart type du test QAL2 parfois utilisé pour soustraction de l'incertitude avant comparaison à la VLE**

Conformément à la norme NF EN 14181 (voir § 2.2.5.1), l'écart-type des écarts entre les mesures normalisées de l'AMS et les mesures normalisées de la SRM est indiqué dans les rapports d'essai QAL2 (en France, en ne prenant en compte que les valeurs mesurées inférieures à la VLE). Dans certaines usines en Allemagne et en Italie, cet écart-type est utilisé à la place de l'incertitude définie par l'intervalle de confiance à 95% (IC 95%) pour être soustrait aux valeurs moyennes mesurées avant comparaison aux VLE, conformément à l'IED, Annexe VI, Partie 8, § 1.2.

Cet écart-type ne correspond pas à l'incertitude de mesure de l'AMS. Il n'apparaît donc pas justifié d'utiliser cet écart-type à la place de celle-ci pour la vérification du respect des valeurs limites.

## **2.2.8. Autres obligations réglementaires et normatives**

### **2.2.8.1. Réglementation/Normes sur les produits**

En adoptant la convention de Minamata, les pays signataires se sont accordés sur un certain nombre de produits, dont la fabrication, l'importation et l'exportation devaient être interdites au plus tard en 2020. La convention prévoit ainsi l'interdiction du mercure dans les thermomètres, instruments de mesure de la tension, batteries, interrupteurs, crèmes et lotions cosmétiques et certains types de lampes fluorescentes. Certains vaccins et les amalgames dentaires ne sont pas concernés (voir ci-dessous).

#### **2.2.8.1.1. Mercure prohibé dans les appareils de mesure**

La directive 2007/51/CE du 25/9/2007 du Parlement européen et du Conseil interdit à effet du 3/4/2009 la commercialisation d'instruments de mesure au mercure : thermomètres - médicaux ou d'appartement -, baromètres, tensiomètres et manomètres médicaux sont concernés. Toutefois, certaines applications particulières, notamment dans le domaine médical, ont été exclues, les produits de remplacement du mercure n'étant pas alors disponibles. La directive ne s'applique pas non plus aux appareils d'occasion ni aux antiquités.

Selon la commission, l'interdiction devait permettre de réduire les émissions de mercure de 33 tonnes par an dans l'UE, 25 à 30 tonnes provenant des seuls thermomètres

La vente de thermomètres médicaux à mercure a été interdite en France par un arrêté du 24/12/1998 et leur utilisation dans les hôpitaux français est prohibée par circulaire ministérielle depuis septembre 1999. En milieu hospitalier la durée de vie des thermomètres était estimée à deux mois.

#### **2.2.8.1.2. Mercure limité dans les systèmes électriques et électroniques**

Les lampes fluocompactes (LFC) ou lampes à basse consommation (LBC) dérivées des tubes au néon, qui ont été imposées au marché depuis 2010 en remplacement des lampes à incandescence à filament de tungstène (arrêt de la vente des ampoules de 40 et 25 watts le 1/9/2012) contiennent encore du mercure. (Voir directive 2011/65/UE du 8/6/2011).

#### **2.2.8.1.3. Mercure restreint dans les piles et batteries**

Les piles contenant du mercure ne sont plus autorisées à la vente en France depuis 1994, à l'exception des piles bouton qui ont bénéficié de dérogations. Le décret 2015-849 du 10/7/2015 (publié le 12/7) transpose en droit

<sup>25</sup> Dans le cas des contrôles QAL2, l'écart-type des écarts  $S_D$  est comparé à  $k_v \sigma_0$  avec  $k_v < 1$ . Par exemple pour 15 couples,  $k_v$  vaut 0,9761 et pour 18 couples 0,9803. En revanche dans l'AST,  $S_D$  est comparé à  $1.5 k_v$ , ce qui conduit à une comparaison à une valeur plus élevée :  $1.5 k_v = 1.37$  pour 5 couples, 1.43 pour 8 couples.

<sup>26</sup> Voir l'historique des versions successives de ce rapport en note de bas de page n° 65.



français la directive européenne 2013/56/UE du 20/11/2012 et met fin à compter du 1/10/2015 à la dérogation dont bénéficiaient les piles bouton dont la teneur en mercure était inférieure à 2% en poids

Depuis cette date, l'interdiction de mise sur le marché porte sur l'ensemble des piles et accumulateurs, intégrés ou non à des appareils, qui contiennent plus de 0,0005% de mercure en poids. Le poids des piles bouton varie de moins de 0,5g à quelques grammes.

#### 2.2.8.1.4. *Mercure encore dans les amalgames dentaires*

L'usage du mercure dans les amalgames dentaires, qui n'est pas visé par la convention de Minamata, ne semble toujours pas restreint. Sur le site du Ministère des Solidarités et de la Santé, on peut lire (Ministère des Solidarités et de la Santé, 2017) début novembre 2020 : « *L'amalgame dentaire (couramment appelé « plombage ») est un matériau utilisé dans le monde entier depuis le début du XXI<sup>e</sup> siècle [sic, en fait XIX<sup>e</sup>] pour traiter les caries. Il est composé d'environ 50% de poudre d'alliage métallique (argent, étain, cuivre) et de 50% de mercure.* » Selon le règlement européen 2017/852 du 17 mai 2017<sup>27</sup>, l'utilisation du mercure dans les amalgames dentaires représente l'utilisation de mercure la plus importante dans l'Union et constitue une source significative de pollution. Il conviendrait donc d'éliminer progressivement l'utilisation d'amalgames dentaires.

#### 2.2.8.1.5. *Produits médicaux et pharmaceutiques.*

Selon l'OMS<sup>28</sup> (Organisation Mondiale de la Santé), le mercure, sous forme de thiomersal (éthylmercure), est utilisé en très petites quantités comme conservateur dans certains vaccins et produits pharmaceutiques. L'éthylmercure est rapidement métabolisé par l'organisme et ne s'y accumule pas.

Le thiomersal<sup>29</sup> (également connu sous le nom de thimérosal, de mercurothiolate ou de 2-éthylmercuriothio-benzoate de sodium) est un composé contenant environ 49% de mercure. Il est utilisé depuis les années 1930 dans la fabrication de certains vaccins et autres produits médicaux pour prévenir toute prolifération bactérienne et fongique dans certains vaccins lors de leur stockage et, plus particulièrement, lors de l'utilisation de flacons multidoses ouverts. Il est aussi employé dans la fabrication de vaccins pour inactiver certains micro-organismes et toxines ainsi que pour maintenir une chaîne de fabrication stérile.

Il est également utilisé comme conservateur ophtalmologique, agent antibactérien, antifongique vétérinaire topique et anti-infectieux topique. On le trouve aussi prescrit comme bactériostat ou fongostat, comme conservateur dans les antitoxines, les allergènes de test cutané, les antiseptiques, les solutions pour lentilles de contact et les produits cosmétiques comme le maquillage des yeux.

Par ailleurs, l'oxyde mercurique peut se retrouver dans certains colorants cellulaires comme l'hématoxyline-éosine à raison de 0,2% même si cet ingrédient semble avoir été substitué dans les derniers réactifs commercialisés. Dans la médecine vétérinaire, la lutte contre la parvovirose du canard se fait par injection d'un vaccin à base d'un virus inactivé contenant également du mercuriothiolate sodique.

Enfin, le sulfate mercurique est utilisé couramment, en polarographie, dans la mesure de la demande chimique en oxygène au sein des laboratoires non médicaux, où il intervient comme complexant des ions chlorure empêchant ceux-ci d'interférer dans le dosage.

#### 2.2.8.1.6. *Mercure interdit à l'exportation, à l'importation et dans les autres produits*

Le mercure a longtemps été un ingrédient clé dans les peintures, notamment au latex. Les Etats-Unis ont interdit en 1990 l'utilisation du mercure dans la peinture d'intérieur au latex après l'empoisonnement au mercure l'année précédente d'un garçon de quatre ans dans le Michigan qui avait respiré des vapeurs de peinture dans sa maison nouvellement peinte (ONU (UN), 2019).

L'exportation de mercure est interdite en Europe et ailleurs, comme aux Etats Unis, son importation très limitée. On trouvera dans le règlement 2017/852 du 17 mai 2017<sup>30</sup>, de nombreuses informations sur les utilisations et

<sup>27</sup> Règlement du Parlement européen et du Conseil relatif au mercure, 2017/852 du 17 mai 2017 (publié au JOUE du 24/5/2017). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX%3A32017R0852>

<sup>28</sup> <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>

<sup>29</sup> [https://www.who.int/vaccine\\_safety\\_committee/topics/thiomersal/questions/fr/](https://www.who.int/vaccine_safety_committee/topics/thiomersal/questions/fr/)

<sup>30</sup> Règlement 2017/852 du 17 mai 2017 (publié au JOUE du 24/5/2017). Voir note ci-dessus.

produits interdits. Voir notamment les considérants (17) à (25), qui mentionnent, entre autres, les procédés de production de polyuréthane et d'alcooates, méthylates ou éthylates de sodium ou de potassium faisant appel au mercure. Les articles 3 à 11. Des dérogations sont prévues pour les produits essentiels à des fins militaires et de protection civile ainsi que les produits utilisés pour la recherche, pour l'étalonnage d'instruments ou comme étalon de référence.

### **2.2.8.2. Recommandations de concentrations atmosphériques**

L'OMS a publié en 2005<sup>31</sup> la troisième édition des directives de qualité de l'air extérieur pour l'Europe (*WHO Air Quality Guidelines for Europe*). Le tableau donnant les valeurs guides pour les composés non cancérigènes altérant la qualité de l'air extérieur indique pour le mercure une valeur guide de 1 µg/m<sup>3</sup> pour une durée d'exposition d'un an.

### **2.2.9. Vocabulaire international de métrologie**

On trouve de nombreuses définitions métrologiques dans les normes. Mais toutes ne sont pas dans chaque norme. De plus, les normes coûtent cher et elles sont publiées en versions monolingues.

Ce n'est qu'en toute fin de la rédaction du rapport ESSEVA, qu'à l'occasion d'une conversation avec Mme. Raventos (INERIS) sur les mots propres, tels que « précision » (pas un mot métrologique), « exactitude », « justesse », « robustesse », « étroitesse », « biais », etc., nous avons appris l'existence du Vocabulaire international de métrologie (VIM).

Ce document, disponible en ligne<sup>32</sup>, donne les définitions précises des termes métrologiques. Rédigé en français et en anglais, les deux versions étant présentées côte à côte, il fournit donc aussi la traduction de ces termes en cette langue. Par ailleurs, il a été traduit dans de nombreuses autres langues<sup>33</sup>.

Si l'annexe 1, rédigée par l'INERIS, et les parties du rapport principal ESSEVA proposées par INERIS emploient très certainement les mots justes, celles rédigées par les membres du GT ESSEVA, qui ont des connaissances en métrologie mais ne sont pas experts en cette science délicate, ne prétendent pas à l'orthodoxie lexicale.

Nous espérons que nos lecteurs voudront bien nous pardonner et sauront s'accommoder d'un langage parfois scientifiquement imprécis mais, nous l'espérons, compréhensible.

## **2.3. Techniques de combustion et de traitement des fumées utilisées en CVE**

### **2.3.1. Combustion et récupération d'énergie**

Dans la plupart des CVE, les déchets livrés le plus souvent par camions dans un hall de déchargement sont déversés dans une fosse de stockage où ils sont mélangés au grappin pour les homogénéiser, notamment en termes de PCI, puis chargés dans une trémie suivie d'une goulotte et introduits dans le four par un alimentateur. Une grille mobile apporte l'air de combustion, assure le ringardage des déchets en feu et évacue les mâchefers. Les gaz de combustion traversent la chaudière en réchauffant de l'eau, la vaporisant et surchauffant la vapeur. Ils entrent ensuite dans le traitement de fumées.

---

<sup>31</sup> Les deux premières éditions de ces directives ont été publiées en 1987 et 1999. Voir :

[https://document.environnement.brussels/opac\\_css/electfile/Air\\_40.pdf](https://document.environnement.brussels/opac_css/electfile/Air_40.pdf)

<sup>32</sup> Le « Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés » (VIM, 3<sup>e</sup> édition) publié sous la référence *JCGM 200:2012* est une version corrigée (corrections mineures) de la 3<sup>e</sup> édition qui annule et remplace le *JCGM 200:2008* ainsi que la 2<sup>e</sup> édition de 1993.

Le *JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology)*, qui compte parmi ses membres fondateurs le BIPM (Bureau International des Poids et Mesures). a été formé en 1997 par les sept Organisations internationales qui avaient préparé les versions originales du Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (*GUM*) (voir § 2.2.6 et § 4.5.5.2) et du Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux en métrologie (VIM).

Le VIM3 (*JCGM 200:2012*) peut être téléchargé au lien suivant (qui mène aussi à une version annotée mise à jour le 29 avril 2017 exclusivement consultable en ligne) : <https://www.bipm.org/fr/publications/guides/vim.html>

<sup>33</sup> Le VIM, publié par le *JCGM* en anglais et en français, a été traduit dans plusieurs autres langues, parmi lesquelles l'allemand, l'arabe, le catalan, le croate, l'espagnol (Espagne et Pérou), le hongrois, l'italien, le japonais, le portugais (Portugal et Brésil), le roumain, le russe, le serbe, le tchèque, le thaï, le turc et l'ukrainien. Voir :

<https://www.bipm.org/fr/publications/guides/vim.html>



Notons qu'il y a en France quelques installations à lit fluidisé qui requièrent avant enfournement une préparation préalable des déchets par extraction des pièces métalliques et broyage en menues fractions.

### **2.3.2. Les principaux types de traitement des fumées (TF)**

Les traitements de fumées sont classés de manière générique selon le type de procédé utilisé pour capter les gaz acides des fumées, HCl, HF et SO<sub>2</sub>.

#### **2.3.2.1. TF sec**

Dans un traitement des fumées sec, le réactif basique, chaux éteinte ou bicarbonate de sodium<sup>34</sup> (bicar), est injecté directement dans la gaine de fumées où il réagit avec les gaz acides. Un filtre à manches recueille les cendres volantes et les sels produits par les réactions qui se déposent sur le tissu des manches, formant un gâteau où se poursuivent les réactions avec le reliquat de réactif. Un système de décolmatage par injection d'air dans la manche filtrante à contre-courant des fumées fait tomber régulièrement le gâteau dans une trémie d'où il est évacué par vis. En effet, le volume et la pression de l'air injecté créent un soulèvement et un décollement du gâteau en surface extérieure des manches. La séquence de nettoyage est effectuée par secteurs et est pilotée par le 1<sup>er</sup> signal provenant soit d'un délai (réglable), soit du niveau de la chute de pression dans le gâteau et le tissu des manches.

Dans les TF secs, le mercure et les dioxines-furanes sont habituellement traités par injection séparée ou parfois simultanée d'un réactif adsorbant tel que le charbon actif (éventuellement imprégné au soufre, à l'acide sulfurique, à l'iode ou au brome) ou le coke de lignite en parallèle de la neutralisation des gaz acides avec le réactif basique. La captation de ces substances par l'adsorbant a lieu en même temps que celle des acides dans la gaine, puis surtout sur les manches à la traversée du gâteau dans lequel l'adsorbant s'accumule.

En CVE, les TF secs à la chaux fonctionnent typiquement entre 130 et 160°C. Ceux au bicar entre 180 à 200-210°C, plage de température nécessaire pour un bon fonctionnement avec ce réactif (voir recommandation sur température pour captation du mercure en § 4.3.2.2.2.). La chaux et le bicar captent bien les acides HCl, SO<sub>x</sub> et HF mais légèrement différemment selon leur réactivité spécifique. Le bicar capte le SO<sub>2</sub> un petit peu mieux que la chaux, mais moins le HF.

En matière de résidus (« refiom », résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères), les produits de réaction (sels et adsorbants) mélangés aux cendres volantes et à l'excès de réactifs doivent de façon générale, selon la réglementation française, être évacués après stabilisation en centre de stockage de déchets dangereux (décharge classe 1 ou mine de sel). Dans le cas du bicarbonate, les sels issus de la réaction peuvent éventuellement être recyclés par le fournisseur (consortium Solvay/Suez, 50/50). Cependant, les cendres et adsorbants chargés de mercure, d'autres métaux, de dioxines-furanes etc. extraits lors du procédé de recyclage de ces sels en bicar<sup>35</sup> doivent aussi être évacués vers les centres de stockage de déchets dangereux.

Les usines C et D de l'étude ESSEVA sont équipées de TF secs au bicar.

#### **2.3.2.2. TF semi-humide**

Le fonctionnement des traitements des fumées semi-humides est assez similaire à celui des traitements secs. Toutefois, le réactif basique est alors toujours de la chaux qui, dans ce cas, est pulvérisée sous forme de lait dans

---

<sup>34</sup> Le bicarbonate de sodium, anciennement appelé bicarbonate de soude, aussi dénommé carbonate monosodique ou hydrogénocarbonate de sodium, de formule NaHCO<sub>3</sub>, est souvent désigné par l'abréviation bicar, par exemple dans le nom de marque déposé par Solvay sous le nom de Bicar®.

<sup>35</sup> Le procédé Neutrec, exploité par l'usine Resolest (54), s'applique aux Résidus d'Épuration des Fumées d'incinération d'Ordures Ménagères (refiom) issus de la neutralisation des fumées par du bicarbonate de sodium. Ces résidus sont mis en solution avant d'être soumis à un traitement physico-chimique pour précipiter les sulfates éventuellement présents (par exemple refiom d'incinérateurs de boues) par addition de chaux et être filtrés. Il résulte de cette opération un résidu ultime et de la saumure riche en chlorure de sodium que l'on fait passer par des filtres à sable (pour arrêter les matières en suspension), des filtres à charbon (pour capter les matières organiques) et, enfin, sur une résine échangeuse d'ions (pour éliminer les métaux lourds) et ainsi obtenir une saumure épurée. Cette saumure est ensuite envoyée par pipeline vers la soudeuse de Dombasle où elle réutilisée dans le procédé Solvay pour refaire du bicarbonate de sodium.

un réacteur conçu pour assurer sa diffusion fine et homogène dans les fumées. Les réactions acides-base ont lieu en phase humide jusqu'à ce que les gouttelettes de lait de chaux se soient évaporées. Elle se poursuivent en phase sèche. Une partie des « refiom » est recueillie sous le réacteur.

Les fumées avec le reste de réactif et de « refiom » arrivent ensuite sur un filtre à manches fonctionnant comme dans les traitements secs. De la même manière que pour les TF secs, une injection de charbon actif ou de coke de lignite en parallèle du lait de chaux assure la captation du mercure, d'autres métaux et des dioxines-furanes.

Les TF semi-humides fonctionnent typiquement entre 130 et 160°C.

On voit sur la figure ci-dessous les schémas de :

- (a) TF sec avec injection en ligne d'un réactif basique et d'un adsorbant puis récupération des refiom dans un filtre à manches (sur ce schéma, une partie des refiom est recirculée) ;
- (b) TF semi-humide simple avec pulvérisation dans le réacteur semi-humide de lait de chaux et d'un adsorbant puis récupération des refiom dans un filtre à manches ;
- (c) TF  $\frac{3}{4}$  sec avec tour d'atomisation précédant le TF sec (sur ce schéma, une partie des refiom est réactivée à l'eau et recirculée dans le réacteur sec).

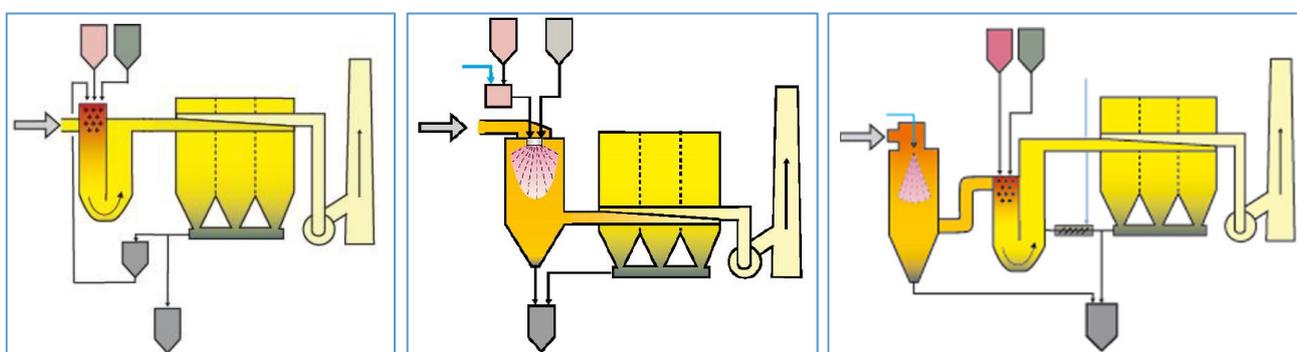


Figure 1: (a) TF sec (avec recirculation de refiom) (b) TF semi-humide (c) TF  $\frac{3}{4}$  sec (avec recirculation de refiom) – Dessins LAB/CNIM

### 2.3.2.3. TF $\frac{3}{4}$ sec

Le traitement des fumées de certaines installations comporte une tour d'atomisation, similaire à un réacteur semi-humide (avec lait de chaux ou eau seule), avant le TF sec (injection d'un réactif basique supplémentaire de type chaux technique à grande surface spécifique et à porosité plus élevée).

C'est le cas de l'usine A de l'étude ESSEVA.

### 2.3.2.4. TF humide

Les TF humides comportent un dépoussiéreur amont, très souvent un électrofiltre, suivi de laveurs en série, dont le premier, dit acide, à pH très faible (de l'ordre de 1) capte principalement le HCl et le second, dit basique capte essentiellement le SO<sub>2</sub> (voir § 4.3.2.3). Dans les laveurs, de l'eau finement pulvérisée tourne en boucle, « douchant » les gaz chargés pour y dissoudre les acides et capter les particules échappées au dépoussiéreur. Une purge dans chacun des laveurs évacue les eaux chargées d'acide dilué, de sels et du reliquat de cendres volantes vers une installation de traitement des eaux. Les eaux propres sont rejetées (ou évaporées) après passage dans un filtre-presse où sont recueillis les résidus sous forme de ce qu'on appelle un gâteau de filtre-presse. Les cendres volantes recueillies par le dépoussiéreur et ce gâteau doivent aussi, selon la réglementation française, être stabilisés et évacués en centre de stockage de déchets dangereux ou en mine de sel.

Mercure et dioxines-furanes sont également captés en général par des réactifs de type coke de lignite ou charbon actif et/ou TMT 15 (pour précipiter les métaux dont le mercure) injectés au niveau des laveurs et entraînés avec les eaux de lavage.

NB : En l'absence d'adsorbant injecté dans le laveur basique pour capter les dioxines-furanes, le réacteur catalytique (SCR) placé en queue de traitement aura la double fonction de réduire les NOx et de détruire les dioxines-furanes.



Les TF humides fonctionnent typiquement vers 60°C, ce qui correspond à la température de saturation des fumées en humidité au sein des laveurs pour la combustion des déchets ménagers et assimilés.

L'usine B des essais ESSEVA est équipée d'un TF humide.

On voit sur la figure ci-dessous le schéma d'un TF humide avec EF, laveurs acide et basique, de-diox, Venturi filtrant et traitement d'eau.

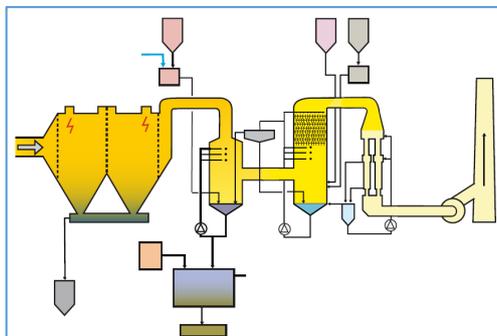


Figure 2: Traitement des fumées humide – Dessin LAB/CNIM

### 2.3.2.5. Dé-NOx et dé-diox

L'abattement des NOx produits lors de la combustion des déchets se fait avec de l'ammoniac qui réduit NO et NO<sub>2</sub> pour former du diazote (N<sub>2</sub>) et de l'eau. On peut aussi injecter de l'urée qui se décompose en ammoniac sous l'effet de la température.

L'ammoniac peut être injecté directement ou sous forme de solution ammoniacale diluée dans la chambre de combustion à haute température (environ 850°C). On parle alors de procédé *SNCR (Selective Non Catalytic Reduction)*. On peut aussi remplacer l'injection d'ammoniac par de l'urée qui dans le four, sous l'action de la chaleur, libère de l'ammoniac pour assurer la réaction de dé-NOx.

Pour obtenir les mêmes réactions à températures moindres, il est nécessaire de faire intervenir un catalyseur. On parle alors de procédé *SCR (Selective Catalytic Reduction)*. Le catalyseur le plus fréquemment employé pour cet usage est le pentoxyde de vanadium, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, déposé sur une céramique en nid d'abeille.

On peut installer les dé-NOx SCR dans les gaz chauds, dépoussiérés ou pas (*Low dust, High dust*) en amont du traitement des fumées, ou bien en aval sur des fumées dépoussiérées et dépolluées (disposition dite *Tail-End*). Le dimensionnement en volume et en section de passage du catalyseur ainsi que sa composition sont ajustés en fonction du débit et de la composition des fumées, de leur température et du niveau d'abattement requis. Les grandes installations de combustion brûlant du charbon utilisent préférentiellement les SCR installées en amont mais la plupart des CVE équipés de dé-NOx SCR en France, comme dans les autres pays européens disposent de SCR en aval (*tail-end*) soit froides (180-210°C), directement derrière un TF sec au bicar, soit plus souvent chaudes (230-280°C), ce qui nécessite alors un réchauffage des fumées avant l'entrée de la SCR.

Les SCR placées en queue de procédé de traitement des fumées ne sont pas soumises aux charges élevées en polluants et aux poisons des catalyseurs (métaux lourds et alcalins) comme le sont les SCR placées en tête, ce qui prolonge leur durée de vie.

L'unité de dé-NOx SCR est connue pour avoir un effet oxydant sur le mercure. Cette réaction peut toutefois être inhibée en cas d'oxydation du SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>, réaction qui concurrence l'oxydation du mercure élémentaire, mais ce phénomène bien connu en combustion de charbon et de lignite reste limité dans les fumées de CVE. En effet, la concentration en SO<sub>2</sub> y est inférieure à celle de HCl qui, lui, favorise l'oxydation du mercure.

Placée en tête, la SCR oxydera le mercure élémentaire, le mettant sous forme favorable pour sa captation par les équipements du TF en aval.

Une dé-NOx SCR placée en queue (*tail end*) est moins favorable pour la captation du mercure. En effet, le catalyseur SCR peut emmagasiner le mercure et le réémettre par la suite (effet éponge) sous l'effet de différents facteurs comme un excès de HCl à l'entrée de la SCR ou un accroissement de température. Pour éviter cet effet, il est donc important de réduire la concentration en mercure en amont de la SCR *tail end*.

La figure ci-dessous montre les schémas de TF sec avec dé-NOx SCR en queue :

- (a) sans réchauffage ;
- (b) avec réchauffage (échangeur gaz/gaz et brûleur).

Le dépoussiéreur en tête a pour but de séparer les poussières pour faciliter le recyclage des « *refiom* » au bicar. La configuration (a) ne se rencontre qu'avec du bicar car celui-ci requiert une température de fonctionnement plus élevée.

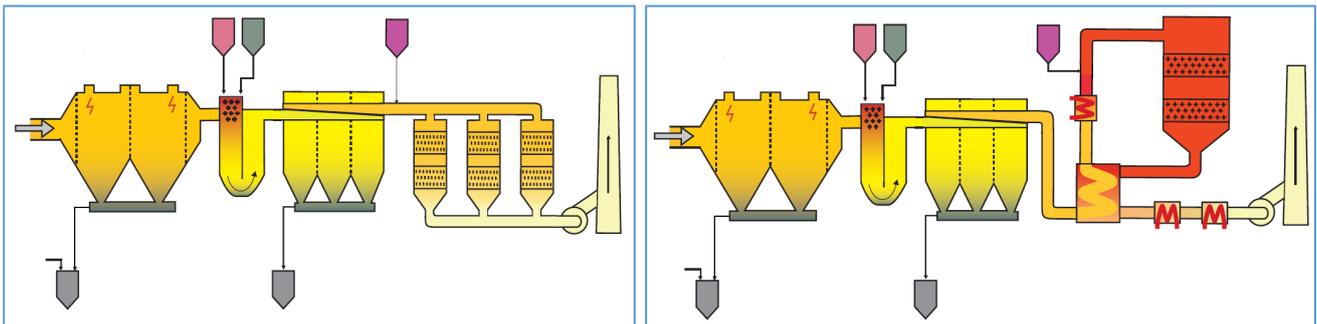


Figure 3: TF sec avec dé-NOx SCR en queue (a) sans (b) avec réchauffage - Dessins LAB/CNIM

La figure ci-dessous montre les schémas de TF humide avec modules électro-filtrants et :

- (a) réchauffage et dé-NOx SCR en queue (*tail end*) ;
- (b) dé-NOx SCR amont *low dust*.

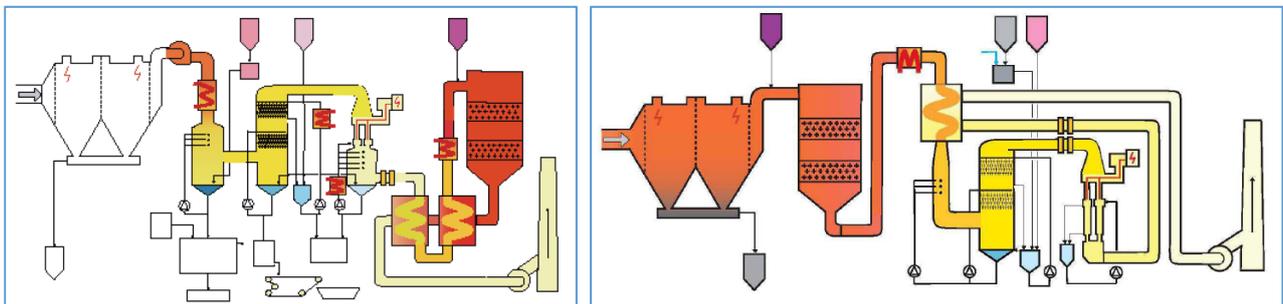


Figure 4: TF humide avec (a) dé-NOx SCR en queue, (b) dé-NOx SCR amont *low dust* – Dessins LAB/CNIM

On peut aussi combiner SNCR et SCR pour réduire les dimensions de la SCR qui est alors intégrée au sein de la chaudière (procédé du type Terminox).

La captation des dioxines et furanes se fait souvent comme indiqué ci-dessus par adsorption sur charbon actif ou coke de lignite, qui captent aussi le mercure, recueillis ensuite avec les « *refiom* » dans un filtre à manches ou le laveur.



Cependant la SCR peut aussi avoir un effet de captation et de destruction des dioxines et furanes à partir d'environ 210 à 220°C et jusque vers 350°C en entrée SCR (donc en montage amont *high dust* ou aval, *tail end*) avec un effet d'autant plus important sur les dioxines que la température est élevée. En *tail end*, elle peut être utilisée à cet effet en élément finisseur. Un niveau d'abattement spécifique requis sur ces polluants peut toutefois conduire à un surdimensionnement important du volume du catalyseur et/ou de sa composition.

Des phénomènes d'encrassement peuvent apparaître sur les catalyseurs, soit avec les poussières des fumées, soit avec des sels du type sulfates et bisulfates d'ammonium issus de la réaction entre des SOx et le réactif ammoniacal. Des procédés de nettoyage et/ou de régénération par chauffage temporaire sont souvent prévus pour réduire les inconvénients de ces phénomènes. Une régénération à 300°C pendant 8 h est par exemple programmée toutes les 1000 h sur l'usine C d'ESSEVA dotée d'une SCR froide. Ce n'est pas le cas des SCR chaudes des usines A et B.

La SCR, quand elle est présente et installée en aval, constitue le plus souvent la dernière pièce du traitement des fumées avant les analyseurs et le rejet des fumées épurées en cheminée. Plus rien n'arrête ce qu'elle laisse passer. Pour éviter cela, certaines installations comportent une injection complémentaire de réactif et un filtre à manches finisseur. La figure ci-dessous montre le schéma d'un TF sec au bicar, avec recirculation des refiom et FàM, dé-NOx SCR sans réchauffage, économiseur, TF sec à la chaux, avec recirculation des « refiom » et FàM.

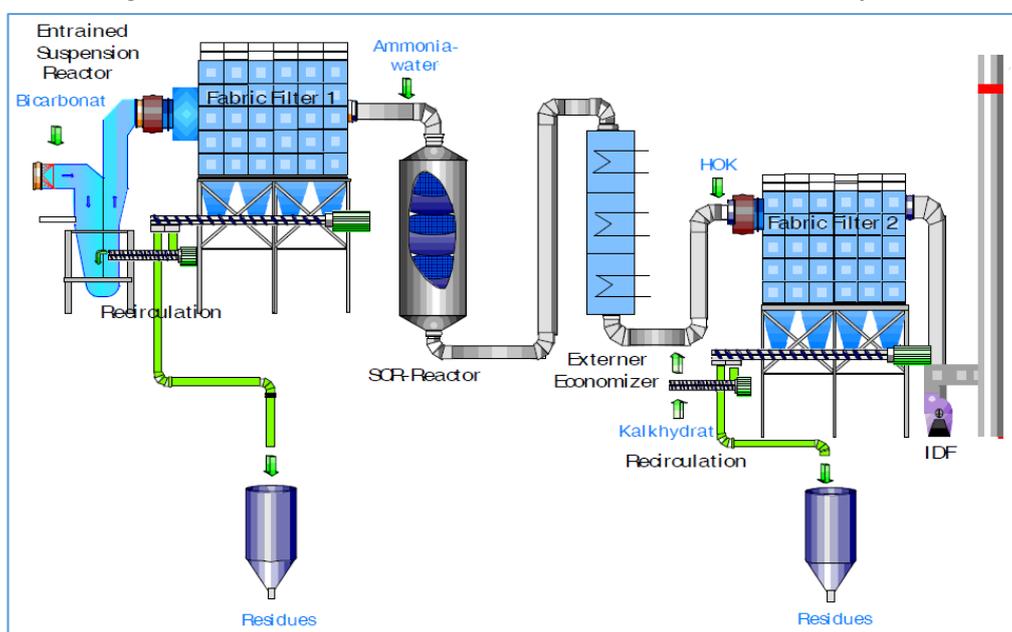


Figure 5: TF sec au bicar, dé-NOx SCR, TF sec à la chaux, avec recirculation des refiom et FàM – Dessin LAB/CNIM

## 2.4. Collecte d'informations

En complément d'informations bibliographiques, l'étude a comporté le recueil d'informations auprès d'experts et de praticiens du mesurage et du traitement du mercure dans les gaz de combustion. Les listes ci-dessous en donnent un aperçu. Les enseignements pertinents pour ESSEVA sont repris dans le présent rapport principal.

### 2.4.1. Entretien avec professionnels

De nombreux entretiens formels et informels ont eu lieu avec :

- les fournisseurs d'appareils de mesurage en ligne en continu (AMS) et de prise d'échantillon à long terme du mercure, notamment au lancement et à l'achèvement des essais, mais aussi pendant ceux-ci
- des organismes de contrôle des émissions mettant en œuvre les méthodes de référence (SRM) pour le mesurage périodique du mercure et l'étalonnage des AMS
- des fournisseurs de réactifs spécialisés dans la captation du mercure
- des exploitants mettant en œuvre le mesurage du mercure à l'émission d'usines de combustion de déchets dangereux (France, Allemagne) ou municipaux (Allemagne, Catalogne, Lombardie, ...)

- des participants à l'étude Mimosa, deux membres du GT ESSEVA étant également membres du comité de pilotage de l'étude Mimosa (Antonini Gérard, 2018).

#### 2.4.2. Conférences, séminaires

De manière plus formelle, les membres du GT ESSEVA ont participé à différentes manifestations relatives au mercure :

- Présentations des AMS et appareillage de prise d'échantillon sur le long terme par les fournisseurs
- Réunion n° 36 du réseau Prewin à Turin les 22 et 23/11/2018 avec retour d'expérience de 2 ans sur le mercure dans le *termovalorizzatore* (CVE) de Turin
- Conférence téléphonique entre GT ESSEVA et un groupe d'experts allemands du VGB<sup>36</sup> sur le mercure le 18/6/2019
- Salon de l'Analyse industrielle à la Défense le 5/2/2019 avec présentation de l'INERIS
- Atelier CEWEP sur les problèmes de mesure en continu dans les CVE à Bruxelles les 28 et 29/11/2019
- Participation d'un représentant du GT ESSEVA à l'atelier du VGB « *Mercury control 2019* » pour GIC et CVE<sup>37</sup> à Berlin les 5 et 6/12/2019 avec présentation partielle d'ESSEVA
- Accès ultérieur aux problématiques présentées lors des séminaires Mercure VGB de 2016, 2017, 2018.
- Atelier CEWEP (suscité par ESSEVA) sur le mercure dans les CVE à Düsseldorf le 30 janvier 2020
- Discussions avec professionnels français et européens à l'occasion des présentations d'ESSEVA faites par les membres du GT ESSEVA à l'ASTEE 2/7/2019, au CEWEP 4/7/2019 et 9 et 20/9/2019, à la Journée thématique des émissions industrielles à Paris (FIMEA), à l'AMORCE 31/1/2020, à IRRC Vienne (virtuel) 16/10/2020.
- Présentations aux Maîtres d'Ouvrage des 4 usines où ont eu lieu les essais ESSEVA les 25/1/2019, 1/7/2019, 22/11/2019, 3/3/2020 et 20/11/2020.

#### 2.4.3. Visites

Une mission a été effectuée en Allemagne les 29 et 30/4/2019 pour visiter l'usine de Munich Nord où le mercure est mesuré en continu depuis plusieurs années ainsi qu'une installation, WALHALLA KALK près de Regensburg (Bavière), de production de réactifs pour le traitement des gaz de combustion au cours de laquelle les participants ont été reçus par l'un des concepteurs des réactifs élaborés spécialement pour la captation dans les CVE et les installations de combustion de différents polluants dont le mercure (voir § 3.1.3).

Une mission en Italie, les 16 et 17/1/2020, a permis de visiter les usines de Turin (Piémont) et Piacenza (Lombardie) soumises à des exigences sévères sur les émissions de mercure. Cette mission a aussi donné l'occasion d'échanges au pôle de Piacenza de l'institut *Politecnico di Milano* avec plusieurs universitaires travaillant sur le mercure, des exploitants italiens de CVE, membres d'UTILITALIA, et le directeur technique d'un laboratoire (studio Alfa) procédant depuis plusieurs années à des mesurages de mercure (QAL2) sur fumées de CVE.

Trois autres visites de sites faites les 27 et 28/6/2017 dans le cadre de la révision du BREF incinération par certains membres du GT ESSEVA méritent aussi d'être mentionnées.

- L'usine d'incinération de déchets dangereux de Limay où SARPI a procédé pendant plusieurs années à des essais de mesurage et de traitement du mercure dans ses fumées
- L'usine d'analyseurs d'ENVEA à Poissy où sont intégrés les équipements SM4 et AMESA-M (construits en Allemagne par ENVEA GmbH) et où est basé le support technique pour ces instruments.
- Le banc d'essai de l'INERIS à Verneuil-en-Halatte où jusqu'à 12 organismes de contrôle peuvent prélever simultanément des échantillons du même gaz de combustion. Le banc d'essai permet l'organisation d'essais d'aptitude, auxquels les laboratoires agréés par le Ministère de la Transition Ecologique pour le contrôle des

<sup>36</sup> Le VGB est une association technique allemande d'exploitants d'installations de production d'énergie. <https://www.vgb.org/en/>

A ce titre, un groupe de travail dédié à la présence du mercure dans les fumées des centrales thermiques s'est constitué depuis plusieurs années pour partager les connaissances sur le mesurage, le comportement et l'abattement du mercure.

<sup>37</sup> Bien que principalement intéressé par les problématiques relatives aux Grandes Installations de Combustion, le VGB a aussi pris en compte le cas spécifique des Centres de Valorisation Energétique des déchets.



émissions à l'atmosphère des installations classées, sont tenus de participer, dans le cadre du maintien de leurs agréments. L'obtention des agréments est subordonnée à l'obtention d'une accréditation selon la norme NF EN ISO/CEI 17025, qui exige également que le laboratoire participe à des essais d'aptitude pour la surveillance de ses performances. Le banc ne permet cependant pas la génération de matrice avec du mercure et ne peut donc pas être utilisé pour des comparaisons inter-laboratoires de mesurage de cette substance.

## 3. Essais sur site

---

### 3.1. Méthodologie

Le mesurage du mercure en continu et le respect de VLE plus basses que celles fixées jusqu'à présent sont des sujets complexes sur lesquels une expérience plus ou moins importante existait à l'étranger (Allemagne, Etats-Unis, Italie, Suède, Finlande, Espagne) et surtout dans des domaines connexes à la valorisation énergétique des déchets municipaux et assimilés : centrales à charbon, à lignite, incinération de déchets dangereux.

L'équipe du GT ESSEVA, agissant en comité de pilotage et de suivi, a été constituée d'experts en exploitation de CVE, de spécialistes en traitement des fumées, d'ingénieurs ayant une bonne connaissance des systèmes de mesurage, de bons connaisseurs de la réglementation applicable, et notamment des *BREF*, et de généralistes familiers du réseau professionnel européen.

La collecte d'informations auprès de multiples sources a été entreprise dès le début d'ESSEVA pour bâtir le programme et ensuite, durant sa réalisation pour approfondir les connaissances et rechercher des explications aux phénomènes observés, les questions en suspens demeurant nombreuses pour les experts.

Les 4 sites d'essai ont été choisis pour être représentatifs du parc français tout en incluant les éléments relatifs aux points d'attention que nous avons identifiés (par exemple la *SCR* en queue de TF). Voir par après § 3.1.4, sur le choix des sites.

#### 3.1.1. Sur le mesurage

Pour le mesurage, nous avons mis en œuvre la panoplie des systèmes disponibles (*AMS*, *SRM*, échantillonnage semi-continu en courte et longue durée) tant sur les gaz épurés que sur les gaz bruts (ou juste dépoussiérés) et, sur une usine (D), en position intermédiaire pour appréhender le comportement individuel des équipements du TF tels que le filtre à manches et la *SCR*. Nous avons aussi souvent que possible procédé à des mesures en parallèle :

- deux *AMS* sur gaz bruts sur l'usine A ;
- deux *AMS* sur gaz épurés sur l'usine D ;
- *AMS* et *PSC* (préleveur semi-continu) sur gaz épurés avec comparaisons en longue durée sur les 4 usines et en courte durée sur les usines B, C et D ;
- *AMS* et *SRM* sur gaz épurés sur les 4 usines, sur gaz intermédiaire (avant *SCR*) sur l'usine D. (NB : sur le site A, la comparaison *AMS/SRM* avait eu lieu lors de l'étude antérieure à ESSEVA réalisée par la collectivité et validait les mesures de l'analyseur. Il n'était donc pas utile de reprendre cette procédure) ;
- *PSC* et *SRM* sur gaz épurés (en courte durée) sur les 4 usines (NB : comme précédemment, essais faits précédemment à ESSEVA sur site A) ;
- Echantillon *SRM* envoyé pour analyse à deux laboratoires différents sur l'usine D ;
- Adaptation de l'échantillonnage de la *SRM* par un laboratoire permettant la spéciation du mercure sur usines B et C et double échantillonnage sur l'usine B par ce laboratoire pour mesurer, d'une part, le mercure total tel que décrit pour la *SRM* et, d'autre part, par méthode adaptée de la *SRM*, spéciation du mercure élémentaire et du mercure ionique.

Le choix des *AMS* testés a été fait après étude effectuée par INERIS des performances certifiées (*QAL1*) des instruments disponibles sur le marché européen. De plus, un appareil en cours de certification a été retenu car il avait été évalué sur une plage de concentration plus faible que les appareils certifiés et présentait, *a priori*, une limite de quantification basse.

Le préleveur semi-continu AMESA-M a été choisi car il permet les prises d'échantillon en longue durée indiquée comme MTD dans les conclusions MTD incinération (voir c-MTD 31 et c-MTD 4, note 5) et en courte durée qui pourraient devenir une méthode alternative à la *SRM* (voir § 2.2.5.10). De plus, cet instrument est similaire à l'AMESA-D installé sur la plupart des CVE français et belges depuis plusieurs années pour le suivi en continu des dioxines et furanes.

Les 2 laboratoires de terrain retenus pour la mise en œuvre des *SRM*, LECES et CME, sont bien connus des membres du GT ESSEVA pour être particulièrement attentifs aux procédures et à l'amélioration de leurs pratiques.



### 3.1.2. Sur le comportement du mercure

Comme indiqué plus haut, la collecte d'informations initiée dès le début du projet ESSEVA s'est poursuivie tout au long de sa réalisation, en plus d'études bibliographiques, d'une part, en saisissant les opportunités comme les colloques, ateliers, etc. sur le sujet du mercure et de la mesure et d'autre part à l'occasion de rencontres, visites et événements organisés ou suscités grâce au réseau professionnel du SVDU en Europe.

Durant les essais sur les 4 sites, une réunion hebdomadaire, *a minima* téléphonique, réunissait les membres du GT ESSEVA, comité de pilotage, qui discutaient les résultats de la semaine pour réorienter si nécessaire la suite des essais. Les ingénieurs et techniciens d'exploitation suivant les essais sur site participaient à ces réunions. Sur les sites C et D deux stagiaires exclusivement alloués aux essais assuraient la production d'un rapport hebdomadaire.

### 3.1.3. Sur la captation du mercure

Après un tour d'horizon des réactifs disponibles pour la captation du mercure, le GT ESSEVA s'est rendu sur un site de production de réactifs (WALHALLA KALK) où il s'est entretenu notamment avec un concepteur de réactifs pour CVE (Frank Hernitschek, *Dipl.-Ing. Technische Chemie*).

Le choix des réactifs a été fait en prenant en compte plusieurs éléments. Dans un premier temps, nous avons étudié les performances avec les réactifs habituels des sites, en faisant varier les dosages (sites A, B, C, D). Sur le site de l'usine D, nous avons aussi pu faire varier la logique d'injection en fonction du signal mercure sur gaz brut.

Dans un second temps, nous avons pu essayer d'autres réactifs sur les sites A, B et C. Pour ne pas perturber le fonctionnement des sites sur lesquels avaient lieu les essais (vidange des silos, etc.), les réactifs autres qu'habituels ont été injectés à partir de *big bags*.

Certains réactifs à base de charbon n'ont pas été testés (voir § 4.4.1.2) car leur zone de stockage devenait ATEX, ce qui compliquait singulièrement l'organisation de la zone du TF pour des essais de courte durée.

On a par contre pu essayer des adsorbants à base argileuse (voir § 4.4.1.1) « dopés » au brome et/ou au soufre réputés efficaces pour la captation de mercure.

Enfin, pour le cas de concentrations basses en mercure dans les gaz bruts qui n'auraient pas permis de tester convenablement analyseurs et adsorbant, nous avons prévu avec l'autorisation des maîtres d'ouvrage et des administrations de tutelle la possibilité d'injecter de dosettes de mercure dans le four. Les dosettes de mercure se présentent sous la forme de petites fioles hermétiques contenant du mercure élémentaire. Chaque fiole est introduite directement dans le four au niveau du feu et explose sous l'effet de la chaleur. Le mercure ainsi dégagé se mélange au flux de fumées.



Figure 6: Dosette de mercure (10 g)

### 3.1.4. Choix des sites

Quatre installations représentatives du parc de CVE français ont été sélectionnées pour les essais sur site. Elles sont de capacités différentes (lignes de 7,5 t/h à 28 t/h), traitant des déchets municipaux résiduels en base, éventuellement mélangés avec des DAE (Déchets d'Activité Economique) ou des DASRI (Déchets d'Activités de Soins à Risque Infectieux) mais pas de boues de station d'épuration. Elles mettent en œuvre des procédés de traitement des fumées différents (humide, sec à la chaux ou au bicarbonate de sodium), mais toutes quatre avec dé-NOx SCR en queue (*tail end*), fonctionnant à différentes températures (180°C, 210°C et 240°C). En effet, les

informations recueillies en début d'étude avaient indiqué l'importance que peut avoir cet équipement dans les phénomènes éventuels de réémission du mercure capté.

La disponibilité des installations et de leur personnel, leurs périodes d'arrêt pour maintenance, la place disponible pour disposer les instruments d'essais et les piquages nécessaires ont aussi été pris en compte pour le choix des sites.

Les essais sur sites se sont finalement articulés en 4 campagnes :

- **CVE A** : ligne de 8 t/h brûlant 75% de déchets municipaux résiduels et 25% de DAE et de résidus de centre de tri avec TF ¾ sec de 47.000 Nm<sup>3</sup>/h (11% O<sub>2</sub>, gaz sec) avec électrofiltre, injection de chaux et coke de lignite, filtre à manches, échangeur fumées/fumées, brûleur gaz (de 205 à 210°C) dé-NOx SCR (210°C) ;
- **CVE B** : ligne de 11 t/h brûlant déchets municipaux résiduels et DAE avec TF humide de 60.000 Nm<sup>3</sup>/h (11% O<sub>2</sub>, gaz sec) avec électrofiltre, laveur acide à la chaux, laveur basique à la soude, électrofiltre humide aval, échangeur fumées/fumées, échangeur fumées/vapeur, dé-NOx SCR (210°C) ;
- **CVE C** : ligne de 7,5 t/h brûlant 90% de déchets municipaux résiduels, 5% de DAE et 5% de DASRI avec TF sec de 40.000 Nm<sup>3</sup>/h (11% O<sub>2</sub>, gaz sec) avec électrofiltre, injection de bicarbonate de sodium et de coke de lignite, filtre à manches, (brûleur de régénération) et dé-NOx SCR (180°C) ;
- **CVE D** : ligne de 28 t/h brûlant 96% de déchets municipaux résiduels et 4% de déchets assimilables OM (refus de tri, de CS et de DAE) avec TF sec de 150.000 Nm<sup>3</sup>/h avec 2 électrofiltres en parallèle, injection de bicarbonate de sodium et de coke de lignite, filtre à manches, échangeur fumées/fumées, brûleur, dé-NOx SCR (240°C), économiseurs.

### 3.2. Programme général et programmes simplifiés des essais sur les 4 sites

Pour chaque site, un protocole d'essai a été établi définissant :

- La mise en service et réglage analyseur Hg ;
- La 1<sup>re</sup> période de mesure sur 15 jours avec adsorbant habituel au dosage actuel ;
- La vérification de la mesure de l'AMS avec mesure SRM par un laboratoire ;
- Puis nouvelles conditions de fonctionnement de l'installation (température, proportion de DASRI, ...) ;
- Puis d'autres réglages avec une quantité de réactif injectée modifiée ou avec un autre réactif et protocole similaire.

Les programmes simplifiés ci-dessous donnent une vue d'ensemble des essais réalisés sur les 4 sites ESSEVA. On trouvera dans les Annexes A, B, C et D les plannings détaillés réalisés sur chaque site.

NB: les montages, démontages et transferts des analyseurs testés ne sont pas indiqués dans ces tableaux.

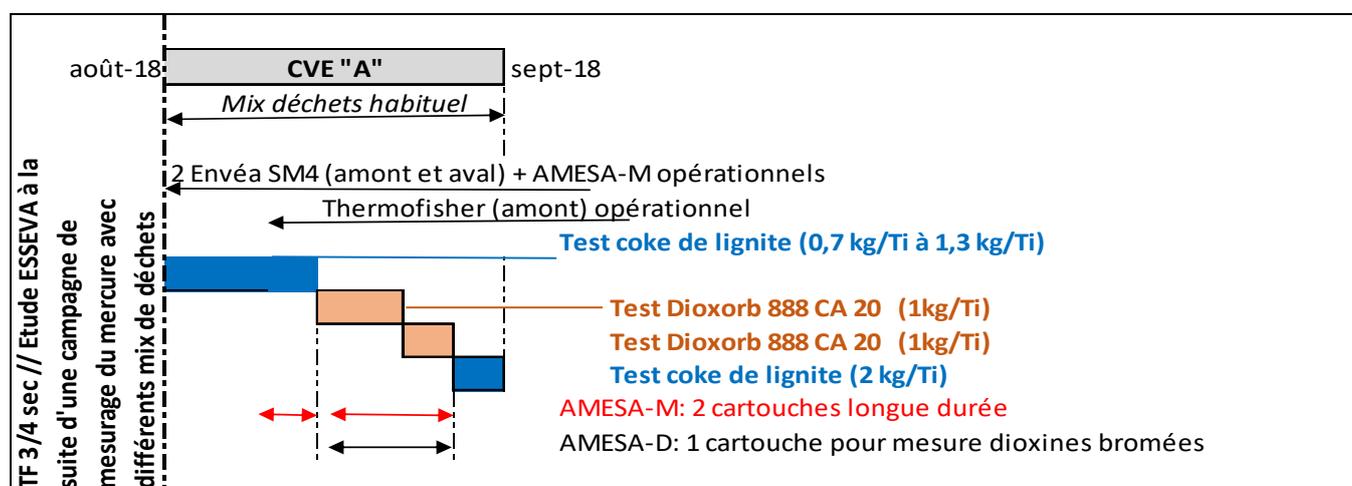


Figure 7: Programme simplifié des essais sur le site A



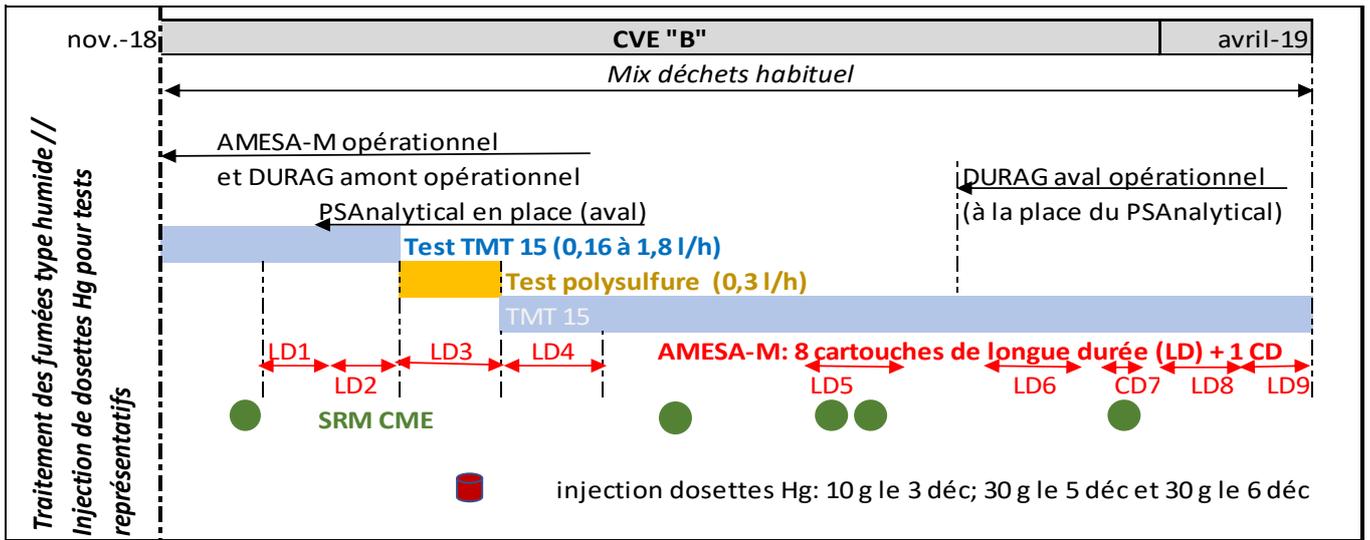


Figure 8: Programme simplifié des essais sur le site B

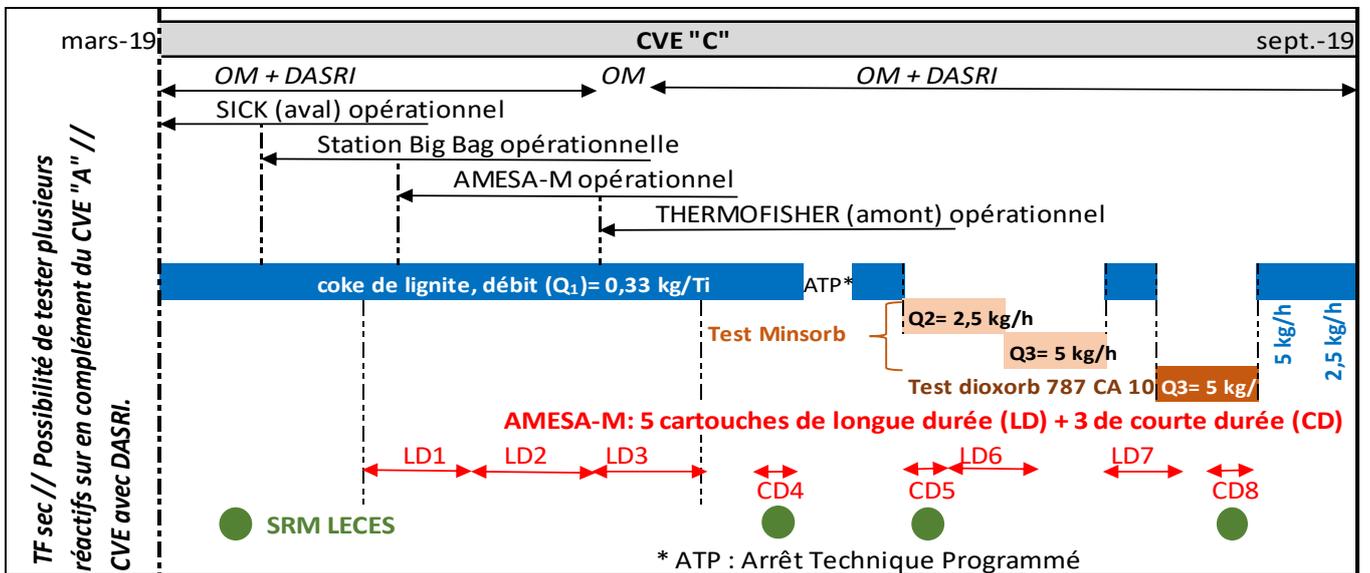


Figure 9: Programme simplifié des essais sur le site C

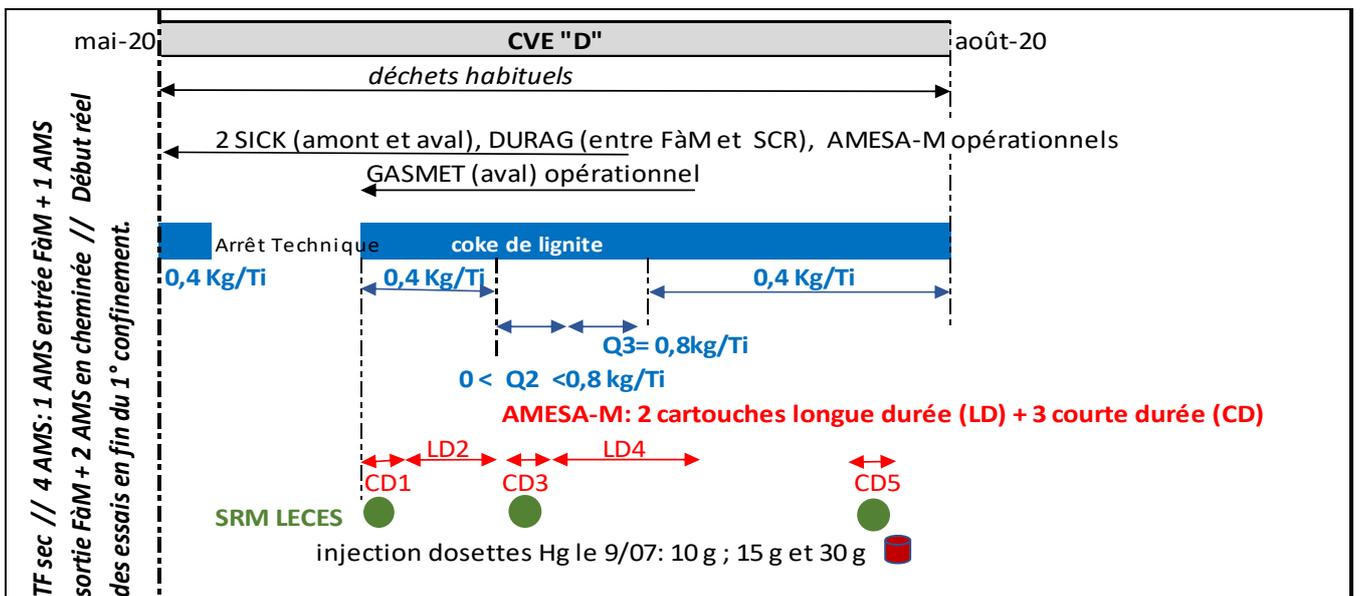


Figure 10: Programme simplifié des essais sur le site D

### 3.3. Schémas de principe du TF des 4 sites avec implantation des analyseurs

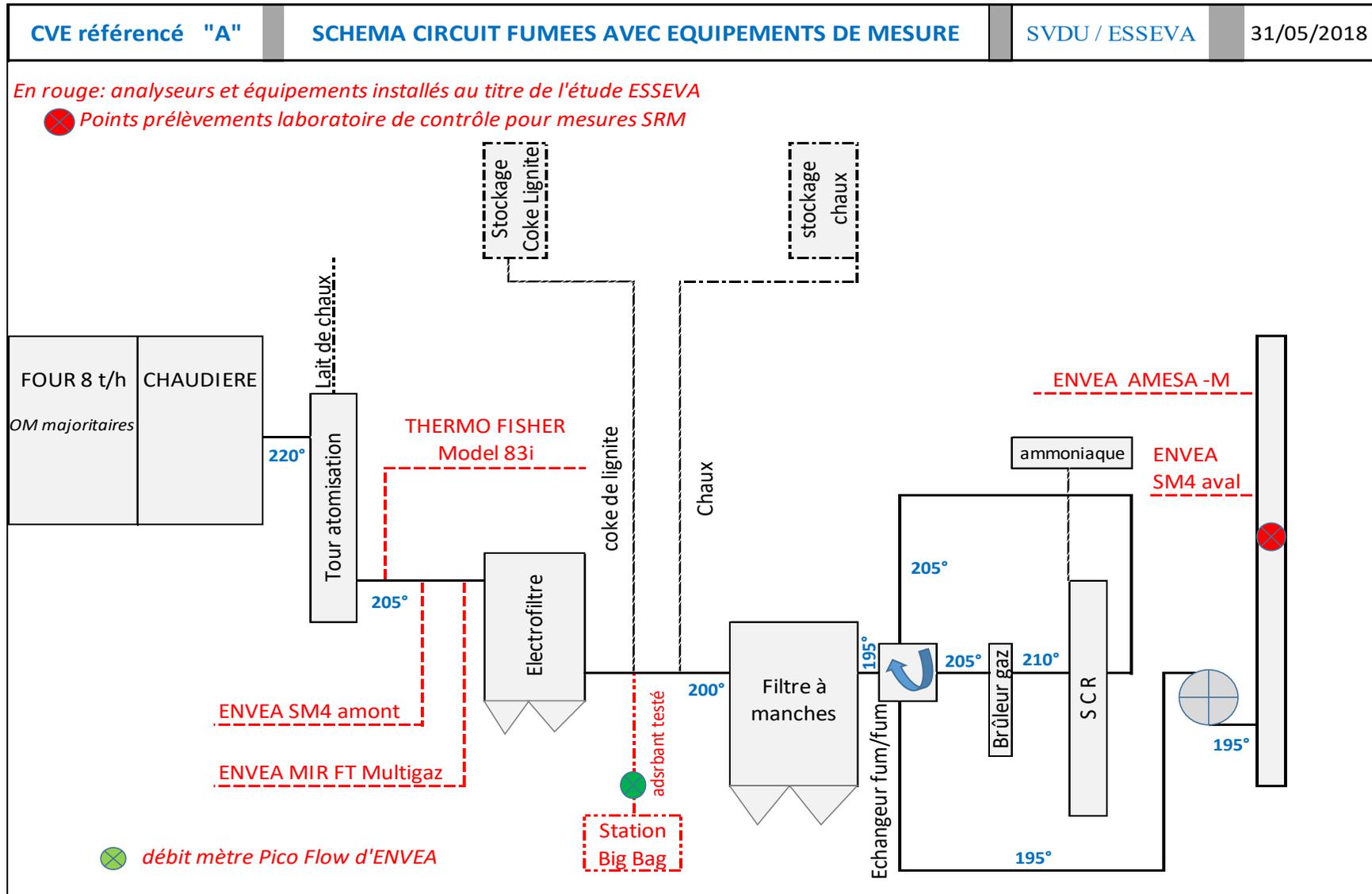


Figure 11: Schéma de principe du TF de l'usine A et des points de mesurage

En rouge: analyseurs et équipements installés au titre de l'étude ESSEVA

⊗ Points prélèvements laboratoire de contrôle pour mesures SRM

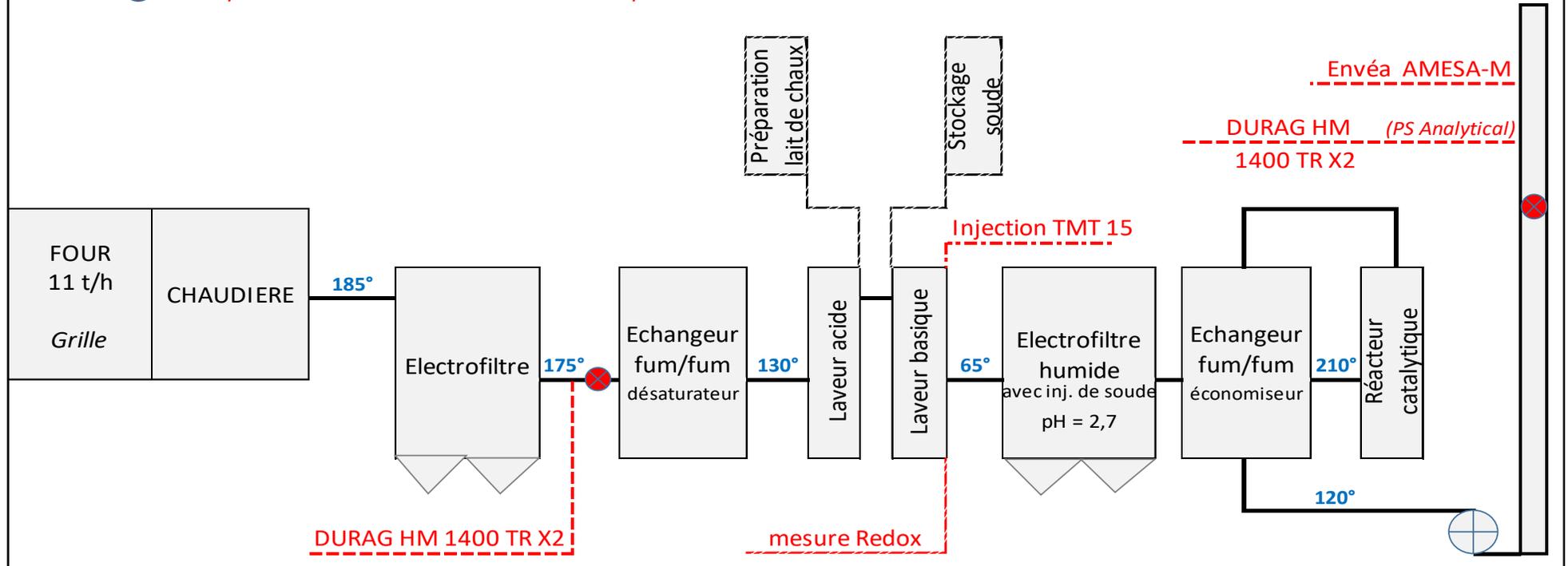


Figure 12: Schéma de principe du TF de l'usine B et des points de mesurage

En rouge: analyseurs installés au titre de l'étude ESSEVA

⊗ Points prélèvements laboratoire de contrôle pour mesures SRM

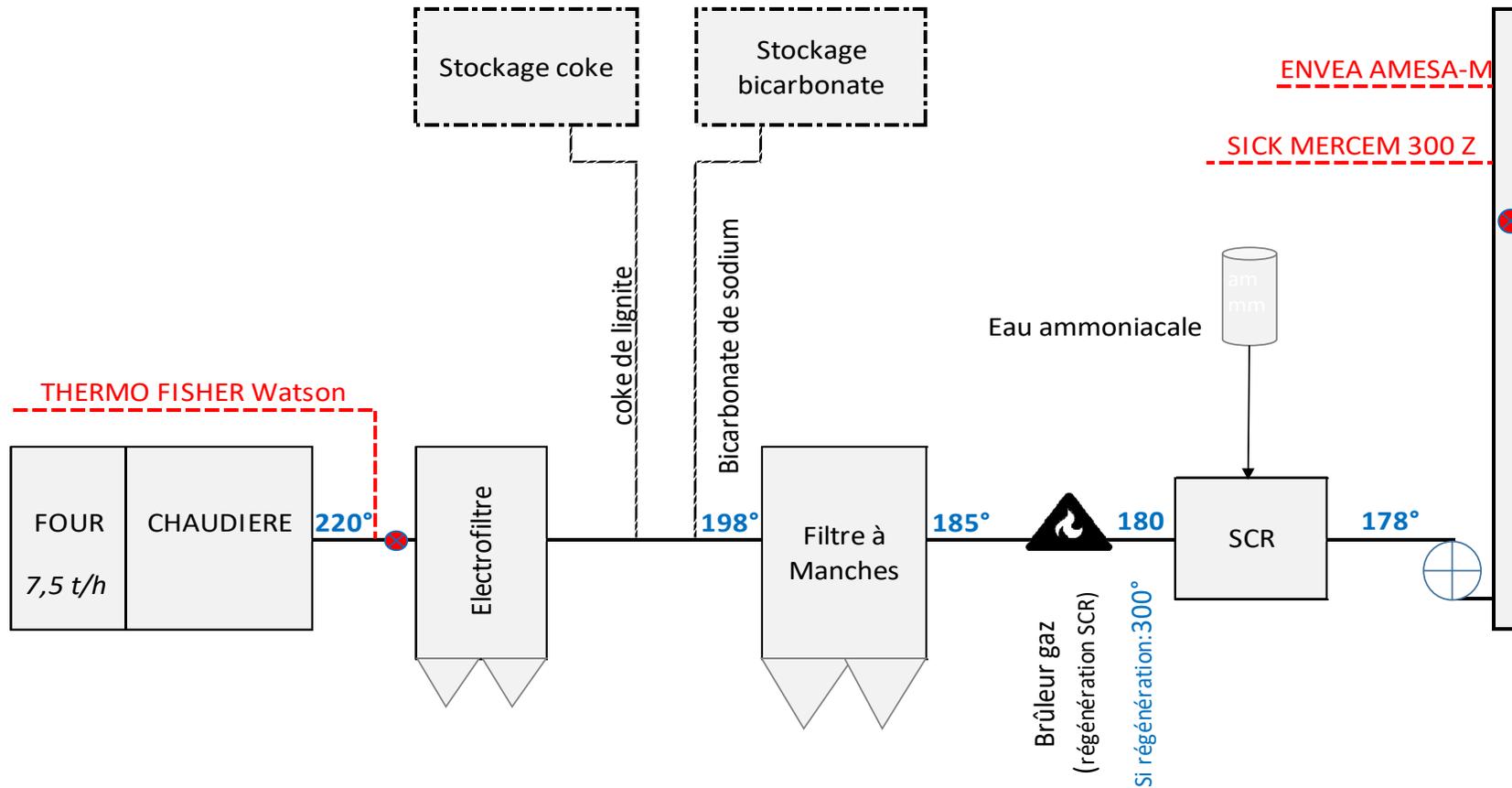


Figure 13: Schéma de principe du TF de l'usine C et des points de mesure

En rouge: analyseurs installés au titre de l'étude ESSEVA

⊗ Points prélèvements laboratoire de contrôle pour mesures SRM

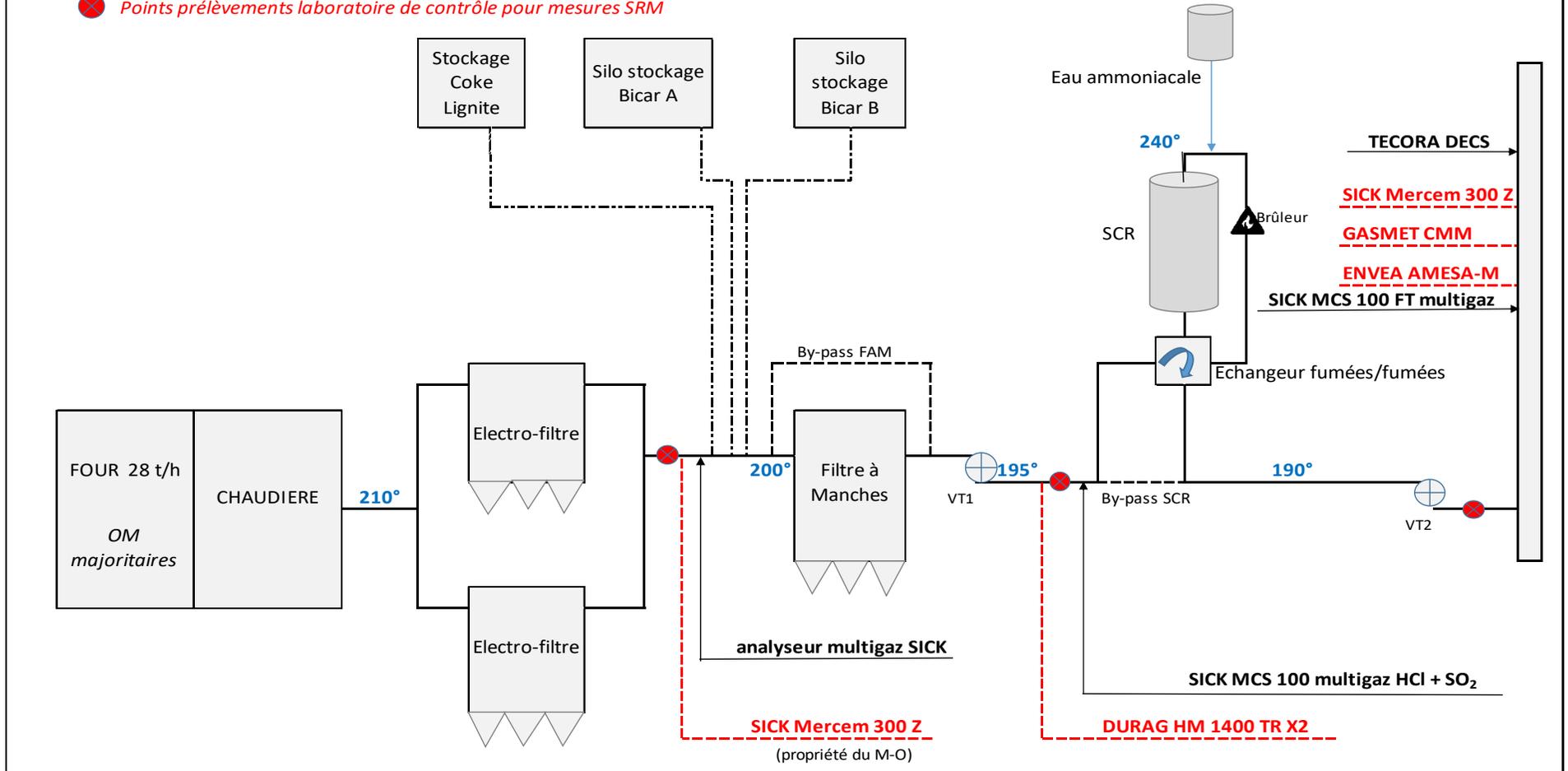


Figure 14: Schéma de principe du TF de l'usine D et des points de mesure

### **3.4. Synthèse des essais réalisés sur le site A (d'août à septembre 2018)**

#### **3.4.1. Description du CVE A**

L'usine est composée de trois lignes d'incinération, dont deux avec des fours de 5 t/h d'OMR et une avec un four de 8 t/h d'OMR sur laquelle nous avons réalisé les essais dans le cadre de l'étude ESSEVA. Voir Figure 11: Schéma de principe du TF de l'usine A et des points de mesurage.

Cette ligne d'incinération dispose d'un traitement des fumées propre, indépendant des deux autres lignes et qui comporte :

- une tour d'atomisation avec injection de lait de chaux pour le traitement des gaz acides ;
- un électrofiltre pour la captation des poussières ;
- un filtre à manches (FàM) avec injection de coke de lignite et de chaux pulvérulente pour le traitement des gaz acides, métaux lourds, dioxines et furanes ;
- une SCR haute température (210°C) avec injection d'eau ammoniacale, pour traitement des oxydes d'azote.

Pendant toute la période de l'étude ESSEVA, les déchets incinérés correspondaient au mix habituellement valorisé sur ce site, à savoir :

- 75 % d'ordures ménagères résiduelles OMR ;
- les 25% de tonnage restant comprennent des refus de tri de collecte sélective, des encombrants, des incinérables et des déchets d'activités économiques

#### **3.4.2. Implantation et type des appareils de mesure ESSEVA**

Dans le cadre de l'étude ESSEVA, l'analyseur suivant a été ajouté :

-en aval de la tour d'atomisation / en amont de l'électrofiltre

- Un analyseur de mercure en continu fourni par Thermo Fisher, type Watson.

Cet analyseur a été implanté en sus de ceux déjà installés dans le cadre d'une étude précédente menée par la collectivité et l'exploitant du site :

-en aval de la tour d'atomisation / en amont de l'électrofiltre

- Un analyseur de mercure en continu fourni par Envéa, type Mercury Instruments SM4.
- Un analyseur Multigaz pour le mesurage d'autres composés que le mercure (HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>), fourni par Envéa, type MIR FT (FTIR, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier).

-en cheminée

- Un analyseur de mercure en continu fourni par Envéa, type Mercury Instruments SM4.
- Un préleveur de mercure en semi continu fourni par Envéa, type AMESA-M.

Les analyseurs en continu SM4 peuvent mesurer le mercure total (somme du Hg<sup>2+</sup> et Hg<sup>0</sup>) ou uniquement le mercure élémentaire (Hg<sup>0</sup>).

#### **3.4.3. Planning des essais**

L'étude s'est déroulée sur 1 mois à partir du 8 août 2018 date de fonctionnement opérationnel des analyseurs SM4 et s'est achevée le 10 septembre 2018 avec un arrêt de la ligne entre le 30 août et le 4 septembre.

Du 8 août au 19 août, nous avons fonctionné avec le coke de lignite, dont le débit a été doublé (soit 1,3 kg/t incinérée) à partir de 16 août. Puis, nous avons testé un autre réactif, le Dioxorb 888 à 1 kg/t incinérée jusqu'à la fin des essais sauf pendant la période de redémarrage.

Le tableau ci-après recense les dates de mise en service et de mise en mesure de chaque appareil.



Tableau 2: Site A - dates de mise en service et de mise en mesure des appareils de mesure du mercure

Appareil	Date de mise en service	Date de fonctionnement effectif
Envéa SM4 (amont & cheminée)	23 juillet 2018	08 août 2018
Thermo Fisher Watson	13 août 2018	22 août 2018
AMESA-M (cheminée)	26 mars 2018	dès la mise en service

A noter :

- Les analyseurs SM4 (amont & cheminée) ont été mis en cocon (arrêtés et en protection) pendant 4 mois depuis la fin des essais menés par la collectivité et l'exploitant du site jusqu'au début des essais ESSEVA. Léger retard au redémarrage lié à un encrassement de la ligne d'échantillonnage pour le SM4 en cheminée, restée en prélèvement alors que la ligne était à l'arrêt et les chaudières en nettoyage, et une défaillance pour le SM4 sur gaz brut de l'orifice critique présent dans la sonde de prélèvement (dont le rôle est de réguler le débit de gaz prélevé à une valeur définie, le rendant indépendant de la pression à la cheminée).
- L'AMS Watson de Themo Fisher a aussi nécessité des réglages pour permettre un fonctionnement correct.

**3.4.4. Fiabilité des mesures**

La fiabilité des analyseurs a été évaluée par 2 comparaisons entre dispositifs de mesurage :

**3.4.4.1. Comparaison analyseur SM4 cheminée / préleveur AMESA-M**

Les résultats de mesurages de l'AMESA M avec de 2 jeux de cartouches de longue durée (une semaine et plus) ont été comparés à ceux obtenus par la mesure en continu réalisée en cheminée.

Les résultats obtenus par l'AMS et le préleveur AMESA-M sont comparables. Ils ont été obtenus durant une période d'émission de faibles concentrations en mercure (entre 1 et 2 µg/Nm<sup>3</sup>) et une autre période avec des concentrations un peu plus élevées autour de 8 µg/Nm<sup>3</sup>.

**3.4.4.2. Comparaison analyseur SM4 amont / Watson amont**

La comparaison a été réalisée sur une période de 4 jours. On observe tant pour les moyennes « minute » que pour les moyennes ½ heure, une très bonne corrélation visuelle des courbes des deux AMS. La valeur moyenne en mercure sur la période de moyennage mesurée par l'analyseur Watson est de 31,73 µg/Nm<sup>3</sup> et par l'analyseur SM4 est de 32,14 µg/Nm<sup>3</sup>.

A noter :

La période courte des mesures ne permet pas de juger de leur fiabilité et de leur éventuelle dérive sur le moyen et long terme. Voir cependant ci-dessous § 4.5.3.1 et Annexe 2, § 3.

**3.4.5. Principaux phénomènes observés**

**3.4.5.1. Efficacité des réactifs testés**

Sur une semaine de mesure, avec un débit de 0,7 kg/t déchets de coke de lignite, le taux d'abattement du mercure a été proche de 95%. Il est à noter que pendant cette période, la concentration moyenne en mercure en amont de l'électrofiltre était de 33 µg/Nm<sup>3</sup>, ce qui est relativement modéré et s'explique par l'absence de pic de mercure important.

L'augmentation du débit de coke de lignite, jusqu'à 1 kg/t déchets, a eu un effet notable en améliorant l'efficacité de l'abattement du mercure jusqu'à 97,5% sur une période de trois jours, ce aussi avec une valeur faible de mercure en amont de l'électrofiltre (24 µg/Nm<sup>3</sup> en moyenne).

Nous avons aussi testé le réactif de type Dioxorb 888 CA 20 (fournisseur Walhalla), à base argileuse complétée de 20% de charbon actif et 5% de brome. Sur une période de 5 jours, avec une injection au débit de 1 kg/t déchets, pour 25 µg/Nm<sup>3</sup> de mercure en amont de l'électrofiltre, l'abattement de mercure observé a été de 88%, ce qui est très correct mais légèrement inférieur au coke de lignite. Ce résultat devra être consolidé sur une période plus longue avec des teneurs plus importantes en mercure.

A noter :

Un mesurage de PBDD/F avec PCDD/F en cheminée a montré que ce réactif bromé n'avait pas entraîné une concentration de dioxines bromées quantifiable à l'atmosphère. Voir en Annexe 2 et Annexe A.

#### **3.4.5.2. Spéciation mercure élémentaire / mercure ionique**

Les analyseurs en amont de l'électrofiltre étaient initialement réglés pour effectuer une spéciation. Cette spéciation est réalisée par alternance de mesurage de Hg<sup>0</sup> et de Hg total, chacun pendant une minute. La teneur en mercure ionique est obtenue par calcul de la différence.

Les résultats obtenus par les 2 AMS ont conduit à des ratios Hg<sup>0</sup>/Hg<sup>2+</sup> très différents, le SM4 indiquant en moyenne autant de mercure élémentaire que de mercure ionique, alors que le Watson ne mesurait quasiment pas de mercure élémentaire

La spéciation a donc été désactivée sur les 2 appareils pour le reste de l'essai (à partir du 27/8/2018 pour le Watson et du 29 pour le SM4).

A ce stade, il nous semble que le meilleur moyen d'avoir une mesure de spéciation fiable serait d'installer en parallèle deux analyseurs, l'un mesurant le mercure élémentaire, l'autre le mercure total.

#### **3.4.5.3. Influence de la température**

Un lien, tant visuel que statistique, apparaît clairement entre la température des fumées à l'injection du réactif et l'efficacité du réactif à abattre le mercure. Le seuil de 200°C semble la température à ne pas dépasser pour maintenir une bonne efficacité d'abattement du mercure.

#### **3.4.6. Conclusions**

La Collectivité et l'exploitant de ce site avaient entamé dès 2017 une réflexion sur la caractérisation amont/aval des fumées en fonction de la typologie des déchets avec une attention particulière sur le mercure. La Collectivité a accepté de mettre à disposition du SVDU sa ligne d'incinération pour qu'ESSEVA complète son étude en testant d'autres réactifs et différents débits d'injection.

Outre la fiabilité des mesures, nous avons pu vérifier au cours des essais ESSEVA l'influence de plusieurs paramètres sur les émissions de mercure, dont le rôle majeur de la température d'injection du réactif et observer une très bonne efficacité des réactifs testés lors des périodes sans pic important de mercure.

Cet essai de courte durée ne nous a pas permis de comparer les mesures en continu avec des mesures réalisées par un laboratoire de contrôle, ni de tester les réactifs pendant une période plus défavorable avec des quantités importantes de mercure en entrée du traitement des fumées.

### **3.5. Synthèse des essais réalisés sur le site B (de novembre 2018 à avril 2019)**

#### **3.5.1. Description du CVE B**

Voir Figure 12 ci-dessus.

L'installation est composée de 3 lignes d'incinération identiques de capacité unitaire 11 t/h à PCI 2200 kcal/kg.

L'essai a été réalisé sur la ligne 2.

Chaque ligne est équipée de son propre procédé de traitement des fumées et comprend les principaux équipements suivants :

- un électrofiltre
- un échangeur fumées/fumées désaturateur
- une tour de lavage à 2 étages (acide et basique)
- un électrofiltre humide
- un échangeur fumées/vapeur



- un réacteur catalytique SCR haute température 210 °C sans régénération (assurant la double fonction Dé-NOx et Dé-diox).

Pendant toute la période de l'étude ESSEVA, les déchets incinérés sont constitués d'un mix habituellement valorisé sur le site, à savoir :

- 65 % d'ordures ménagères résiduelles (OMR)
- 35 % de déchets industriels banals (DAE)

### 3.5.2. Implantation et marque des appareils de mesure de mercure installés

L'installation a été équipée pour les essais ESSEVA d'une mesure de mercure en continu en 2 points du *process* :

- Sortie électrofiltre / amont tour de lavage avec un analyseur Durag HM 1400 TR X2.
- En cheminée avec un analyseur PS Analytical Sir Galahad de novembre 2018 à mi-février 2019 puis de fin-février 2019 à fin avril 2019 avec un analyseur Durag HM 1400 TR X2

Les analyseurs en continu de Durag et de PS Analytical sont capables de mesurer le mercure total ou de réaliser la spéciation.

A la cheminée, en plus de l'analyseur multi-gaz existant ABB, a été monté :

- un préleveur semi-continu de mercure AMESA-M d'ENVEA

### 3.5.3. Planning des essais

L'étude s'est déroulée du 12 novembre 2018 au 25 avril 2019 intégrant :

- -une période d'essai de novembre 2018 à mi-février 2019 avec un Durag en amont et le PS Analytical en cheminée
- -une période d'essai de fin février 2019 à fin avril 2019 avec le Durag amont et un autre Durag en aval.

Nous avons réalisé 4 campagnes de mesures avec un laboratoire de référence (novembre 2018, fin janvier 2019, mars 2019 et avril 2019).

Le réactif étudié pour la captation du mercure est le TMT 15, un insolubilisant/précipitant du mercure agissant uniquement sur le mercure ionique en phase liquide dans le laveur basique (pH supérieur à 4). Nous avons étudié parallèlement d'autres réactifs potentiels :

- charbon actif /coke de lignite : non testé car non adapté avec la conception des laveurs de l'usine B (colmatage possible du garnissage)
- eau oxygénée (haut pouvoir oxydant) : solution abandonnée car matériaux du laveur non adaptés avec forte corrosion possible par ce composé et également réaction en compétition avec captation du SO<sub>2</sub>,
- injection de polysulfure en solution (mélange de sulfure de sodium Na<sub>2</sub>S et de fleur de soufre en présence d'eau) : testé en lieu et place de l'injection de TMT 15.

### 3.5.4. Analyse comparée des mesures avec laboratoire de contrôle

#### 3.5.4.1. Comparaison entre mesures du préleveur AMESA-M et du laboratoire de contrôle en cheminée

La comparaison des valeurs mesurées par le préleveur AMESA M et la SRM conduit à des résultats très variables :

- Le 01/02/019 (Essai n°4 du laboratoire) : l'écart entre préleveur AMESA M et SRM est de l'ordre de 130 % de la mesure de la SRM, avec une mesure de la SRM inférieure à celle de l'AMESA M ;
- Le 21/03/2019 (Essai 3 du laboratoire) : l'écart entre préleveur AMESA M et SRM est de l'ordre de 30 % de la mesure de la SRM, avec une mesure de la SRM supérieure à celle de l'AMESA M

Il faut toutefois noter que les concentrations mesurées sont faibles (entre 2 et 8 µg/m<sup>3</sup>).

Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure sur la comparaison entre les deux systèmes de mesurage.

### **3.5.4.2. Comparaison entre mesures de l'AMS et du laboratoire de contrôle avec spéciation en amont du TF**

Le laboratoire de contrôle a appliqué une méthode de mesurage avec une spéciation du mercure, adaptée de la SRM. Pour la fraction gazeuse, l'un des absorbeurs contient une solution différente de celle prévue dans la norme afin de piéger sélectivement la fraction de Hg<sup>0</sup>.

Trois essais consécutifs ont été réalisés lors de la campagne de novembre 2018. Les résultats obtenus par l'AMS et par le laboratoire de contrôle sont comparables en valeurs moyennes sur les 3 essais mais sont très variables pour les essais 1 et 2. Cela est probablement dû en partie au mode spéciation de l'AMS et aux mesurages non synchrones du mercure total et du mercure élémentaire. Il y a, en effet, eu plusieurs pics lors de cette période et le calcul permettant la spéciation a peut-être biaisé la mesure de l'AMS. La proportion de mercure ionique par rapport au mercure total était de 85 à 90 % aussi bien pour l'AMS que pour la méthode du laboratoire de contrôle, ce qui concorde avec les données de la littérature.

Lors de la campagne de mesures du 8 janvier 2019, l'essai d'ajout de mercure dosé sous forme de fioles de 5g, 10g et 20g dans le four a montré la cohérence avec la mesure en continu amont de l'appareil Durag.

Lors des campagnes d'essais réalisées les 31 janvier et 1<sup>er</sup> février 2019 (5 essais d'1 heure) et en mars (3 essais de 2 heures), les écarts entre les mesures en mercure total du laboratoire de contrôle et de l'AMS de Durag étaient supérieurs à 20 % de la mesure du laboratoire pour 6 des 8 essais, et même de l'ordre de 50 % à des concentrations proches 200 µg/m<sup>3</sup>. Ces différences peuvent être dues à plusieurs facteurs :

- Les AMS ne mesurent que la partie gazeuse du mercure alors que la méthode de mesurage du laboratoire prend en compte la fraction particulaire, ce qui peut contribuer à l'écart (bien que la phase particulaire soit en général minime, voir Annexe 2, § 16 et § 22) ;
- La fonction de spéciation peut provoquer un biais notamment en la présence de pics de mercure. Cela a été le cas lors de ces essais, en particulier lors du dopage avec des dosettes (voir graphiques des concentrations en annexe B).
- Le contrôle de zéro durant 7 minutes (plus 90 secondes pour la recharge, donc 8,5 minutes en tout) toutes les deux heures a participé au biais de la mesure pour la campagne des 31 janvier et 1<sup>er</sup> février et a sans doute accentué l'effet des mesures séquentielles liés à la spéciation. Ce n'a pas été le cas pour la campagne de mars, l'auto-calibrage étant alors désactivé (voir annexe 2).
- La proportion de mercure ionique est élevée, plus de 90 % ; la baisse d'efficacité éventuelle du rendement du convertisseur de l'AMS et/ou des phénomènes d'adsorption et de relargage de HgCl<sub>2</sub> dans l'ensemble de la ligne d'échantillonnage de l'appareil ont été suspectés mais cela n'a pas pu être vérifié.

### **3.5.4.3. Comparaison des mesures entre AMS et laboratoire de contrôle avec spéciation, en aval du traitement des fumées**

Lors des campagnes du 22/11/2018, du 08/01/2019 et des 31/01 et 01/02/2019, les résultats obtenus par l'AMS de PS Analytical n'ont pas pu être interprétés, car divergeant par trop des valeurs mesurées par le laboratoire. Malgré les efforts du fournisseur, l'AMS n'a pas fonctionné correctement et a finalement été remplacé par un analyseur Durag HM 1400 TRX2, opérationnel à partir du 21/02/2019 ; voir Annexe B (§6.2.1).

Les mesurages réalisés en mars 2019 par l'AMS de Durag pendant les mesurages du laboratoire n'ont pas fait l'objet de spéciation. Les résultats de l'AMS de Durag et du laboratoire en cheminée, présentent des différences comprises entre 30 et 50 % des mesures du laboratoire de contrôle.

A noter que 3 dopages de HgCl<sub>2</sub> de 30 minutes chacun ont été effectués lors de l'essai 3 en amont du ventilateur de tirage. L'AMS de Durag en cheminée donne une valeur moyenne sur la totalité de l'essai proche de celle à laquelle on peut s'attendre en moyenne avec les 3 injections, si par ailleurs la concentration dans le gaz hors dopage était négligeable. Le laboratoire fournit un résultat en mercure total plus élevé, qui peut être en partie lié à la présence de mercure hors dopage. La différence entre les deux mesurages est particulièrement marquée pour la fraction élémentaire. On constate aussi un écart important pour cette fraction à l'essai 2.

### **3.5.4.4. Comparaison entre mesures préleveur AMESA-M et AMS Durag (périodes de 1 à 3 semaines) en cheminée.**

Nous obtenons des écarts entre 0,2 et 30 % sur les 4 périodes de fonctionnement mesurées (concentrations moyennes par période entre 4 et 13 µg/Nm<sup>3</sup>).



Il est constaté une bonne cohérence entre les mesures du préleveur AMESA M et de l'analyseur Durag HM 1400 TRX2 sur les 3 premières périodes (de 14 ou 21 jours) ; l'écart est plus élevé sur la 4e période (de 6 jours).

Il est difficile d'appréhender la raison pour laquelle les mesurages sur 6 jours conduisent à un écart entre les mesures plus important, et d'autant plus sur un nombre limité d'essais. L'écart ne peut pas seulement s'expliquer par le fait que la période de moyennage est plus courte que pour les autres périodes considérées puisque la moyenne sur 21 jours montre certes un écart entre AMS inférieur à celui calculé sur 6 jours ; mais elle conduit, elle aussi, à un écart plus élevé que pour les moyennes sur 14 jours.

### 3.5.5. Principaux phénomènes observés

L'analyse comparée d'efficacité des 2 réactifs testés TMT 15 et polysulfure montre des efficacités proches pour des débits de dosage habituels sur l'installation de 0,3 l/h.

Sur la période du 24 février au 24 avril, il a été constaté que 93 % des moyennes journalières se situent entre 0 et 20 µg/Nm<sup>3</sup> et que 36% des valeurs se situent en deçà de 5 µg/Nm<sup>3</sup>.

L'injection du TMT 15 montre une efficacité proportionnelle au débit de réactif injecté.

Avec le débit actuel d'injection du TMT 15, l'objectif de respecter la VLE journalière de 20 µg/Nm<sup>3</sup> à l'émission requise par l'AMPG est atteint.

Le dispositif de traitement humide a un très bon rendement de captation du mercure car l'essentiel du mercure entrant dans la tour de lavage est sous forme ionique, connue pour être soluble dans l'eau. Ceci est corroboré par des mesures réalisées sur les purges des laveurs acide et basique qui montrent 80 à 95 % et de 10 à 20 % de captation respectivement. Enfin, l'effet tampon des 2 laveurs par recirculation de la solution de lavage, contribue à limiter l'ampleur des pics à l'émission en cas de pics de mercure en amont.

Le mercure ionique très soluble dans l'eau du laveur ne pose pas de problème dans le laveur et *a fortiori* avec l'injection d'insolubilisant TMT 15 qui complète le phénomène de captation du mercure ionique. En revanche, le mercure ionique présent dans le laveur peut être réduit en Hg<sup>0</sup> par contact avec le SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> issu de la dissolution dans l'eau du SO<sub>2</sub> contenu dans les gaz entrant dans le laveur. Si l'équilibre de la réaction SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> n'est pas déplacée vers la formation de sulfate SO<sub>4</sub> ou lors de la concentration élevée en SO<sub>2</sub>, révélateur de pic de SO<sub>2</sub> dans les fumées, une émission concomitante de mercure élémentaire se produit suivant la réaction :



Ainsi, l'augmentation du pH du laveur basique par ajout de soude va déplacer la réaction SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> vers la formation de sulfate qui va contrôler l'absence de réémission de mercure élémentaire et de SO<sub>2</sub>.

Néanmoins, au regard des espèces chimiques en présence dans le laveur et des perturbations de ces équilibres dans ces systèmes dynamiques (purges régulières de déconcentration des laveurs, ajout de réactif type soude, etc.), la réaction chimique précitée de réémission de mercure peut-être parfois soudaine et difficilement interprétable.

### 3.5.6. Conclusions et perspectives

La collectivité a accepté l'étude du comportement du *process* et de l'évolution des mesures en continu du mercure, dans l'anticipation de la réglementation européenne prévue dans le BREF avec échéance en décembre 2023.

Les procédés de traitement des fumées en voie humide, par lavage des fumées, ont un très bon rendement d'élimination du mercure ionique HgCl<sub>2</sub> sous forme gazeuse qui est majoritaire dans les gaz, ceci couplé à une injection d'insolubilisant dans le laveur basique de type TMT 15 ou réactif à base de polysulfure. Cette caractéristique s'explique par la grande solubilité du HgCl<sub>2</sub> dans l'eau. Le mercure élémentaire est en revanche très peu soluble dans l'eau.

Nous avons constaté que le réactif actuellement injecté dans le laveur basique avec le débit actuel permettait de respecter la future valeur limite à l'émission journalière de 20 µg/Nm<sup>3</sup>.

### **3.6. Synthèse des essais réalisés sur le site C (de janvier à septembre 2019)**

#### **3.6.1. Description du CVE C**

Voir Figure 13 ci-dessus.

L'usine est composée de deux lignes d'incinération dont chacune inclut un four d'une capacité de 7 t/h d'OM.

La ligne d'incinération, sur laquelle nous avons fait les essais dans le cadre de l'étude ESSEVA, dispose d'un traitement des fumées propre indépendant de l'autre ligne et se décompose en :

- un électrofiltre à 2 champs pour la captation des poussières ;
- un filtre à manches (FàM) précédé d'une injection de coke de lignite et de bicarbonate de sodium pour le traitement des gaz acides, métaux lourds, dioxines et furanes ;
- une SCR basse température (sans réchauffage) avec injection d'eau ammoniacale, pour traitement des oxydes d'azote (mais pas des dioxines dans ce cas). Un brûleur gaz permet de régénérer toutes les 1000 heures le catalyseur (évaporer les sels d'ammonium colmatant).

Pendant toute la période de l'étude ESSEVA, les déchets incinérés correspondent au mix habituellement valorisé sur ce site, à savoir en tonnage :

- 90 % d'OMR (ordures ménagères résiduelles) dont des DEA (déchets d'éléments d'ameublement) très minoritaires,
- 5% de DIB (déchets industriels banals) comprenant des refus de tri de collecte sélective, des encombrants et des DAE (déchets d'activités économiques,)
- 5% de DASRI (déchets d'activité de soin à risque infectieux)

Les déchets hospitaliers sont réceptionnés dans un bâtiment annexe pour des raisons sanitaires puis mélangés aux ordures ménagères une fois dans la trémie de chargement du four.

#### **3.6.2. Implantation et type des appareils de mesure ESSEVA**

Dans le cadre de l'étude ESSEVA, les analyseurs de mercure suivants ont été ajoutés :

- En amont de l'électrofiltre
  - Un analyseur en continu fourni par Thermo Fisher, type Watson.
- En cheminée
  - Un analyseur en continu fourni par Sick, type Mercem 300Z.
  - Un préleveur de mercure en semi-continu AMESA-M, fourni par Envéa.

Les deux analyseurs en continu mesurent le mercure total (somme du Hg<sup>2+</sup> et Hg<sup>0</sup>)

#### **3.6.3. Planning des essais**

L'étude, qui s'est étalée sur 7 mois, a commencé avec le démarrage de l'analyseur en continu Mercem 300Z en cheminée fin Janvier 2019 et s'est finie début septembre 2019.

Le tableau ci-après recense les dates de mise en service et de fonctionnement de chaque appareil.

*Tableau 3: Site C -- dates de mise en service et de mise en mesure des appareils de mesure du mercure*

<b>Appareil</b>	<b>Date de mise en service (2019)</b>	<b>Date de fonctionnement effectif (2019)</b>
Thermo Fisher (amont ESP)	29 au 31 janvier	début juin
Sick (cheminée)	22 au 25 janvier	dès la mise en service
AMESA-M (cheminée)	26 mars	dès la mise en service



#### A noter :

- Le démarrage du Thermo Fisher Watson a été perturbé à la fois par des problématiques d'installation (câblage électrique, bride de connexion) et de paramétrages à adapter à une matrice de mesure très chargée en particules. Une meilleure communication technique avant installation aurait fortement limité le temps de mise en service.
- La mise en service du Sick Mercem 300Z et de l'AMESA-M a été rapide et leur disponibilité très satisfaisante.

Des essais de réactifs (autre que le coke de lignite utilisé habituellement) ont été réalisés entre mi-juillet et début septembre, leur démarrage étant conditionné par le fonctionnement effectif de l'analyseur amont électrofiltre. Nous nous sommes limités à des réactifs à base d'argiles (Minsorb Dx Mercury et Dioxorb 787) n'ayant pas à notre disposition de stand d'injection ATEX.

### **3.6.4. Fiabilité des mesures**

La fiabilité des analyseurs a été évaluée par comparaisons entre méthodes de mesurage :

#### **3.6.4.1. Comparaison analyseur MERCEM300Z / préleveur AMESA-M**

Pour le préleveur AMESA M d'Envéa, 8 jeux de 2 cartouches dont 5 pendant des périodes de « longues durées » (2 semaines) et 3 pendant des périodes de « courtes durées » (2 heures environ) ont été utilisés de fin Avril à fin Août 2019 et ont été comparés aux résultats de la mesure en continu de l'analyseur Mercem 300Z de Sick réalisée en cheminée.

Les résultats montrent une corrélation satisfaisante entre la mesure continue de l'analyseur Mercem 300Z et la mesure semi-continue (cartouches) du préleveur AMESA-M d'Envéa.

Sur les comparaisons de longues durées (2 semaines), les valeurs de l'AMS Mercem 300Z sont toujours supérieures à celles des cartouches de l'Amesa-M. L'écart relatif diminue quand la valeur mesurée augmente, l'écart absolu restant lui du même ordre de grandeur. Ecarts d'environ 35% pour des concentrations inférieures à  $5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  et de 15-20% pour des concentrations supérieures ou égales à  $10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Pour les valeurs relativement basses de ces essais ( $\leq 12 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ), l'écart absolu se situe entre 1 et  $2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , ce qui reste faible au regard des incertitudes estimées des 2 méthodes.

Sur les courtes durées (cartouches de 2 heures), les écarts sont faibles. Il apparaît d'autant plus nécessaire, pour comparer des mesures de différents systèmes de mesurages, de veiller à la synchronisation des appareils en tenant compte des temps de réponse des systèmes de mesurage et des lignes de prélèvements associées car l'écart peut s'accroître rapidement pour un décalage d'horloge de 5 ou 10 min surtout en présence d'un pic de mercure.

#### **3.6.4.2. Comparaisons courte durée avec un laboratoire de contrôle (pour les 2 AMS Hg installés)**

Pour la mesure cheminée :

La variabilité des résultats est plus importante que pour les cartouches, ce qui est probablement lié à la durée plus courte de mesurage et au facteur humain.

Les valeurs du laboratoire LECES qui a mis en œuvre la SRM sont supérieures aux valeurs du Mercem 300Z, mais les résultats montrent une bonne cohérence entre les deux systèmes de mesurage. Les écarts entre les résultats de l'AMS et les résultats du laboratoire sont compris dans l'incertitude élargie fournie par le laboratoire, excepté le résultat du 30/08/2019 qui montre un écart plus important.

Pour la mesure amont de l'électrofiltre :

L'usine C est la seule usine des essais ESSEVA dans laquelle l'AMS a été placé en aval de la chaudière, avant tout dispositif de filtration. Ce positionnement a mis en évidence la difficulté du prélèvement en présence de fortes concentrations en poussières aussi bien pour l'AMS que pour le laboratoire de contrôle. Le laboratoire de contrôle a dû écourter sa durée de mesurage à 20 minutes.

Fraction particulaire :

Les mesures du laboratoire de contrôle montrent que la fraction particulaire du mercure en cheminée est négligeable alors qu'en sortie de chaudière elle représentait 0% à 12% du mercure total (voir Annexe 2, § 16 et

§ 22) pouvant expliquer une partie de l'écart entre mesures des AMS, mesures du laboratoire et mesures du préleveur semi-continu.

### **3.6.5. Principaux phénomènes observés**

#### **3.6.5.1. Influence des DASRI**

Les DASRI génèrent plus fréquemment des pics mercure que les OMR. L'origine précise des sources de mercure n'a pu être établie. Toutefois, on a aussi observé des pics de mercure avec uniquement des OMR.

#### **3.6.5.2. Saturation du traitement des fumées**

Les pics de mercure isolés et courts sont traités par le *process* et les réactifs. Cependant du mercure traverse le traitement des fumées en cas de pics mercure de forte hauteur et/ou durée, ou de plusieurs pics consécutifs de moindre intensité. On observe alors des pics de mercure en cheminée.

Nous l'expliquons par un phénomène de saturation du traitement des fumées. Pour un réactif et un dosage donné, le traitement des fumées est capable de traiter une certaine quantité de mercure venant des déchets. Si le cumul de mercure est trop important, l'excédent n'est pas complètement capté.

Plus le réactif est performant et plus son dosage est élevé, plus le cumul de mercure capté peut être important avant saturation. Qui dit saturation, pourrait vouloir dire relargage du mercure par la suite. Sur cet essai, aucun phénomène de relargage visible n'a été observé.

Un asservissement du dosage de réactif sur le signal mercure en cheminée irait dans le bon sens.

#### **3.6.5.3. Forme des pics en amont et des pics en aval de l'installation de TF**

Comme déjà observé sur le site A et le site B, les pics amont sont en général beaucoup plus courts que les pics aval. Les pics amont durent de quelques minutes jusqu'à plus d'une heure pour les plus importants. Surtout ils se caractérisent par une redescente rapide.

La forme des pics aval est toujours la même, avec d'abord une augmentation brutale, suivie d'un "voile de mariée" sur une à plusieurs heures. La durée est le plus souvent corrélée à l'intensité du pic. Les calculs faits sur le site C (voir Annexe C) indiquaient pour les pics importants que la redescente prenait de l'ordre de 5h et le retour complet à l'état stable antérieur 2 à 3 fois plus longtemps. Un phénomène de relargage du mercure accumulé dans une partie du traitement des fumées (gâteau du filtre à manches, SCR, gaines, ...) pourrait expliquer cette diffusion progressive.

#### **3.6.5.4. Efficacité des réactifs**

Le coke de lignite, réactif usuel du site, montre une bonne, voire très bonne efficacité d'abattement du mercure. Jusqu'à 92% pour un dosage de 0,7 kg/t<sub>OM</sub> et pour le dosage actuel de 0,35 kg/t<sub>OM</sub> jusqu'à 82% avec une variabilité plus importante.

Le Minsorb Dx Mercury de Lhoist donne aussi de bons résultats avec un abattement de 85%. Le Dioxorb 787 de Walhalla a été moins performant. La différence d'efficacité entre le Minsorb Dx Mercury et le Dioxorb 787, deux réactifs à base d'argiles, est due au fait que le premier contient 25% de charbon actif et le deuxième seulement 10%, le charbon actif étant particulièrement efficace pour capter le mercure. Pour information, il existe plusieurs qualités de Dioxorb avec des teneurs en charbon actif pouvant aller jusqu'à 30%.

A noter :

Ces valeurs d'abattement sont calculées hors périodes avec forts cumuls de mercure en amont du traitement des fumées. Comme on l'a vu précédemment, si le mercure arrive en trop grande quantité, il y a saturation du traitement des fumées qui laisse alors passer l'excès de mercure.

#### **3.6.5.5. Influence de la température des fumées sur la captation du mercure**

La température des fumées à l'entrée du FAM a un impact clair sur les émissions de mercure. Plus celle-ci augmente plus l'efficacité du réactif à capter le mercure se dégrade. La température de 200°C nous apparaît être le seuil à ne pas dépasser pour maintenir une bonne efficacité d'abattement du mercure. La température de fonctionnement actuel du site de 195°C +/- 5°C est adaptée.



### **3.6.5.6. Émissions de mercure pendant les fonctionnements en phase transitoire**

Les arrêts et les démarrages des lignes d'incinération sont aussi des moments où apparaissent des pics de mercure. Ces pics n'entraînent pas des dépassements des valeurs limites d'émission journalières. Le site réalise déjà un *pre-coating* du FAM en injectant des réactifs deux heures avant l'introduction des déchets sur la grille. Il faut maintenir cette bonne pratique. De même, pendant la phase d'arrêt, maintenir le plus longtemps possible l'injection de réactifs.

L'impact de la régénération thermique de la dé-NOx catalytique sur les émissions mercure à travers un relargage du mercure accumulé sur les couches catalytiques est limité. Nous observons bien la présence de pics modérés de mercure au démarrage et à l'arrêt, mais aussi une absence de mercure en cheminée pendant la régénération.

### **3.6.5.7. Respect des valeurs limites d'émission**

L'essai montre que sur une période de 5 mois sans modification du traitement des fumées existant, 100% des moyennes journalières sont inférieures à la VLE périodique actuelle de 50 µg/Nm<sup>3</sup>. Si on se réfère à la future VLE en moyenne journalière, 4 journées dépassent les 20 µg/Nm<sup>3</sup> avec une valeur maximum à 29,25 µg/Nm<sup>3</sup>. Sur la période entière, la moyenne d'émission en mercure est de 6,4 µg/Nm<sup>3</sup>. Ce sont des valeurs sans déduction de l'IC 95% qui n'était pas encore défini à l'époque des essais. De plus, il n'y a pas eu de distinction entre les périodes *NOC / OTNOC*. Ce sont des mesures en *R-EOT*.

Le projet d'AMPG prévoit d'indiquer une valeur d'IC 95% maximum pour le mercure, similaire à celles de l'arrêté de 2002 pour les 7 +1 substances déjà mesurées en continu.

## **3.6.6. Conclusions**

L'étude ESSEVA sur ce 3<sup>e</sup> CVE a permis d'étudier sur le long terme le comportement d'un traitement sec des fumées avec *SCR* froide vis-à-vis des émissions de mercure avec une attention particulière portée sur le rôle des DASRI dans ces émissions.

Il en est ressorti un rôle significatif des DASRI sur les apports de mercure et un impact fort de l'augmentation de température des fumées sur la baisse d'efficacité d'abattement du mercure.

La nécessité d'asservir le débit d'injection de réactif à la mesure mercure cheminée apparaît indispensable pour pallier le phénomène de saturation du traitement des fumées.

Parmi les points restants à étudier figurent l'étude d'autres réactifs comme des charbons actifs avec une grande surface spécifique ou des produits imprégnés au soufre ou au brome. Le rôle de la *SCR* sur l'adsorption et le relargage du Hg est aussi à creuser.

## **3.7. Synthèse des essais réalisés sur le site D (de mars à août 2020)**

### **3.7.1. Description du CVE D**

Voir Figure 14 ci-dessus.

L'usine est composée de plusieurs lignes d'incinération comportant chacune un four d'une capacité de 28 t/h d'OM.

La ligne sur laquelle ont été menés les essais de l'étude ESSEVA a été modernisée peu de temps avant l'essai (elle était en Mise en Service Industriel au début des essais), passant d'un traitement des fumées humide à un traitement des fumées sec. Ce système de traitement des fumées se décompose en :

- Deux électrofiltres à 3 champs en parallèle pour la captation des poussières ;
- Un filtre à manches (FàM) avec injection de coke de lignite et de bicarbonate de sodium pour le traitement des gaz acides, métaux lourds, dioxines et furanes ;
- Une *SCR* haute température avec injection d'eau ammoniacale, pour traitement des oxydes d'azote et complément de traitement des dioxines et furanes.

Pendant toute la période de l'étude ESSEVA, les déchets incinérés ont été conformes au mix habituellement valorisé sur le site, à savoir en tonnage :

- 96 % d'ordures ménagères résiduelles OMR dont des DEA (déchets d'éléments d'ameublement) très minoritaires,

- 4 % de déchets assimilables OM qui comprennent des refus de tri de collecte sélective et des déchets d'activité économique.

### 3.7.2. Implantation et type des appareils de mesure ESSEVA

Le site était déjà équipé d'un analyseur de mercure en continu de marque SICK, type Mercem 300 Z, implanté sur le conduit de sortie des électrofiltres (en amont du filtre à manches).

Dans le cadre de l'étude ESSEVA, les analyseurs de mercure suivants ont été rajoutés :

-En amont de la SCR (aval du FàM) :

- Un analyseur en continu fourni par Durag, type HM 1400 TR X2.

-En cheminée :

- Un analyseur en continu de fourniture Sick, type Mercem 300Z de conception identique à celui implanté en sortie électrofiltres ;
- Un analyseur en continu de fourniture Gasmét, type CMM ;
- Un préleveur en continu du mercure total AMESA-M. fourni par ENVEA.

### 3.7.3. Planning des essais

L'étude s'est étalée sur 6 mois, depuis le mois de mars 2020 jusqu'à la fin août 2020.

Le tableau ci-après recense les dates de mise en service et de mise en mesure de chaque appareil.

Tableau 4: Site D -- dates de mise en service et de mise en mesure des appareils de mesure du mercure

Appareil	Date de mise en service (2020)	Date de validation du bon fonctionnement
DURAG (amont SCR)	28 février	18 juin
SICK (cheminée)	14 février	18 juin
GASMET (cheminée)	30 mai	18 juin
AMESA – M (cheminée)	19 mai	18 juin

A noter :

- Le démarrage des essais a été fortement perturbé par la première vague de CoViD 19 sur le territoire français et en Europe, avec le confinement qui s'en est suivi. Les appareils ont pour la plupart été installés avant le confinement ; la validation de leur bon fonctionnement n'a en revanche pu être réalisée qu'au mois de juin.
- Une mesure comparative par un laboratoire de contrôle a été réalisée le 18 juin sur les 4 appareils en fonctionnement continu. C'est donc à partir de cette date que les analyseurs ont été considérés comme fonctionnant correctement. De plus, un contrôle QAL2 a été réalisé début juillet pour les 3 appareils en aval du dispositif de traitement du mercure (les 2 en cheminée et celui avant la SCR).

### 3.7.4. Fiabilité des mesures

La fiabilité des analyseurs a été évaluée par comparaison entre les méthodes de mesurage.

#### 3.7.4.1. Comparaison analyseurs / préleveur AMESA M (pour les 2 analyseurs en cheminée)

Pour le préleveur AMESA M, 5 cartouches (3 sur une courte durée, de l'ordre de quelques heures et 2 sur une plus longue période, de l'ordre de 15 jours) ont été utilisées de début juin à fin août et leurs résultats comparés aux moyennes des mesures en continu réalisées en cheminée.

- On observe un meilleur accord entre les mesures continues par AMS et celles du préleveur AMESA-M lorsque les concentrations sont faibles. Lorsque les concentrations sont plus élevées, un écart significatif est observé. Mais pour les deux essais correspondant aux concentrations les plus élevées, il n'y avait pas de mesurage de l'AMS Sick sur une partie de la période de mesurage pour l'un des essais, et l'autre essai



a été arrêté juste avant un pic important de mercure ; un décalage de l'arrêt de l'AMESA M a pu biaiser sa mesure.

#### **3.7.4.2. Comparaisons sur une courte durée avec un laboratoire de contrôle (pour les 4 analyseurs présents tout au long du process)**

Trois campagnes mettant en parallèle des mesures en continu avec un laboratoire de contrôle ont été réalisées le 18 juin, du 7 au 9 juillet (avec réalisation d'un QAL2 pour les 2 appareils en cheminée et celui en amont de la SCR) et le 19 août.

Ces campagnes ont mis en évidence :

- Les résultats en amont (entre EF et FàM) montrent des écarts importants entre SRM et AMS, avec selon l'essai, une mesure plus élevée de l'AMS ou de la SRM. Les mesures en amont étaient plus difficiles à réaliser du fait de la configuration de l'installation : absence de longueurs droites, teneur en poussières plus élevées qu'en aval. La concentration importante de particules en raison du fonctionnement dégradé d'un des EF a conduit à la présence, en ce point de mesurage, de mercure particulaire qui est pris en compte par la SRM mais pas par l'AMS, ce qui explique en partie l'écart entre les résultats. Le changement de filtre en cours de prélèvement pour la SRM, en raison de la charge en poussières, a pu aussi biaiser la mesure en la sous-estimant ou en la surestimant selon la teneur en mercure pendant ce changement. Aucun QAL2 n'a été réalisé en ce point.
- Les résultats obtenus par l'AMS et la SRM, entre FàM et SCR sont en bon accord. Cela se traduit par une droite d'étalonnage de qualité (assez proche de  $y=x$ ) et un bon coefficient de détermination ( $R^2$ ). Il a cependant été constaté des mesures par excès du Durag lors du dernier contrôle d'août qui pourraient s'expliquer par un incident (dysfonctionnement de la climatisation ?) rencontré sur l'appareil fin juillet.
- Les résultats en cheminée montrent comme en amont du FAM, une variabilité d'un essai à l'autre : la valeur de la SRM est décorrélée de celle des deux AMS ou corrélée avec seulement l'une d'entre elles et les AMS donnent des valeurs très différentes entre eux pour chaque essai, sans qu'il soit possible de déterminer la raison de ces écarts. Malgré cette dispersion, la droite d'étalonnage de l'AMS de Sick est satisfaisante (assez proche de  $y = x$ ) et le test de variabilité passe avec succès ; celle du Gasmét quant à elle s'écarte plus de  $y = x$  mais le test de variabilité passe également. On note que les coefficients de détermination ( $R^2$ ) sont cependant peu satisfaisants, celui du Sick, meilleur toutefois que celui du Gasmét.

#### **3.7.5. Principaux phénomènes observés**

##### **3.7.5.1. Influence de la SCR (haute température)**

Les mesures de l'analyseur en amont de la SCR et des 2 analyseurs en cheminée (directement en aval de la SCR) montrent des phénomènes de captation et de relargage de mercure par la SCR.

Une analyse plus approfondie pendant la durée des essais semble montrer une capacité de captation du mercure supérieure au relargage. Sur la durée des essais, on estime que la SCR aurait ainsi stocké du mercure. Toutefois, la durée des essais ne permet pas de quantifier l'importance de la captation et du relargage du mercure. Des pics apparaissent en cheminée quand la température augmente ou en cas de marche dégradée du FàM.

##### **3.7.5.2. Efficacité du coke de lignite à différents débits**

Divers tests de variation du débit de coke de lignite injecté en amont du FàM ont été réalisés au cours des essais.

Les essais ont permis de mettre en évidence :

- La nécessité de réguler l'injection de coke en fonction de la concentration en mercure mesurée en amont du FàM ;
- La nécessité d'accroître fortement l'injection de réactif en cas de pic de mercure.

On observe en effet une bonne corrélation entre l'abattement en mercure réalisé au niveau traitement des fumées et la quantité de coke de lignite injectée.

A noter :

Si l'augmentation d'injection du coke de lignite représente une solution pour améliorer la captation de mercure par le traitement des fumées, elle ne saurait être menée sans tenir compte des sécurités nécessaires pour éviter le risque d'ignition au sein du FàM.

### **3.7.5.3. Influence de la température des fumées sur la captation de mercure**

D'après la fiche produit, le coke de lignite voit son efficacité baisser quand la température augmente.

Lors des essais, le *process* n'a pas permis de faire varier comme nous l'aurions souhaité la température des fumées. Par contre, des périodes de baisse de charge de la chaudière, alternant avec des périodes à pleine charge, ont permis de valider la capacité du FàM à capter le mercure sur une plage allant de 195°C à 215°C.

Ces résultats mettent en évidence le fort intérêt à maintenir dans différents cas de marche une température basse (inférieure à 195°C) à l'entrée du filtre à manches pour avoir un abattement satisfaisant du mercure par le coke avant le rejet en cheminée.

### **3.7.5.4. Emissions de mercure pendant les fonctionnements en phase transitoire**

Lors des essais, le four a dû être successivement arrêté pour une maintenance annuelle et pour des défaillances ponctuelles de l'un ou des constituants de la ligne. Il est apparu intéressant d'étudier les émissions de mercure pendant les phases d'arrêt ou de démarrage (phases transitoires) des fours d'incinération en définissant les périodes de conditions de fonctionnement normal (*Normal Operating Conditions*) et les conditions de fonctionnement autres que normales (*Other Than Normal Operating Conditions*)

On remarque notamment :

- Une présence de mercure en cheminée alors même que le four est en phase de démarrage (absence de déchets sur la grille) ;
- Une valeur apparente très importante de concentration en mercure corrigée à 11% d'O<sub>2</sub> à la cheminée résultant du taux d'O<sub>2</sub> élevé mais un flux massique faible suivant le débit volumique.

### **3.7.6. Conclusions**

L'étude ESSEVA sur cette 4<sup>e</sup> UVE a permis d'élargir le spectre de l'étude, notamment grâce à la présence de plusieurs analyseurs tout au long du traitement des fumées.

Outre plusieurs vérifications de la fiabilité des mesures, plusieurs phénomènes physiques, déjà décrits dans la littérature ou dans les documents du fournisseur de coke de lignite, ont pu être observés. On a ainsi pu vérifier l'impact d'une l'augmentation de l'injection de coke de lignite sur la captation de mercure ou encore l'impact de la température des fumées sur l'efficacité de captation du coke de lignite.

Ce déploiement d'instruments a également permis d'étudier l'impact de la SCR haute température sur la captation de mercure.

Les essais n'ont par contre pas permis, contrairement au planning d'essais programmé, de tester d'autres réactifs de captation de mercure en substitution du coke de lignite, et notamment de coke de lignite enrichi avec du brome ou du soufre ou bien du charbon actif.



## 4. Enseignements

---

En plus des éléments mentionnés dans les chapitres précédents, ESSEVA a permis de recueillir les informations suivantes.

### 4.1. Mercuré présent dans les déchets

#### 4.1.1. Origine du mercure dans les déchets

##### 4.1.1.1. Déchets municipaux

Bien qu'il soit maintenant interdit dans de nombreuses fabrications (voir § 2.2.8.1 ci-dessus) le mercure est présent en quantités variables dans de nombreux produits récents ou anciens et donc dans les déchets.

Dans les déchets municipaux on peut trouver du mercure dans d'anciens appareils de mesure (thermomètres, baromètres, ...), les commutateurs, relais électriques et contacts électroniques dans les équipements, les piles et batteries, certaines lampes, y compris les ampoules à économie d'énergie utilisées par les ménages, certains produits chimiques, des pesticides, traitement des semences, peintures antisalissure (*antifouling*), des colorants (cinabre, vermillon), les amalgames dentaires et certains cosmétiques et produits pharmaceutiques. On le trouve aussi dans des produits éclaircissants pour la peau, toutefois largement interdits.

Certains apports significatifs de mercure dans les déchets européens pourraient être dus à un effet paradoxal de la sévérisation de la réglementation européenne sur le mercure qui restreint très fortement son utilisation et son recyclage (Guichardaz, 2016-a) (Guichardaz, Olivier, 2016-b). La gestion des déchets mercuriels devenant de plus en plus coûteuse pour leurs détenteurs, certains d'entre eux pourraient être tentés de mélanger leurs déchets à des déchets banals.

Quelques rares arrivées massives illégales de mercure ont ainsi été constatées en Allemagne. Voir § 4.6.9 sur réactions en cas de très gros pic.

Notons aussi que sur l'usine A qui était en essai avant et au début de l'été 2018, nous avons constaté, sans pouvoir l'expliquer, une diminution des concentrations de mercure dans les gaz non traités début juillet. Les essais ayant cessé en cours d'été, nous n'avons pu observer une éventuelle augmentation en fin de période de congés.

##### 4.1.1.2. DASRI

Les essais menés à l'usine C ont confirmé (voir Figure 16) les observations faites sur l'usine ayant fait l'objet d'essais dans le cadre de l'étude Mimosa (voir Figure 15) quant à l'apport significatif de mercure lorsque des DASRI (Déchets d'Activité de Soins à Risque Infectieux) sont traités avec les déchets municipaux.

La figure ci-dessous<sup>38</sup> montre durant 4 semaines les teneurs en mercure total sur gaz bruts (moyennes jour en bleu) et les quantités de DASRI incinérés (t/jour en jaune), le site n'accueillant pas de DASRI le week-end. On constate une concomitance entre la réduction de tonnages de DASRI incinérés et une diminution de la teneur en mercure dans les fumées brutes.

---

<sup>38</sup> Présentation Mimosa à atelier CEWEP sur le mercure, 30/1/2020, Düsseldorf.

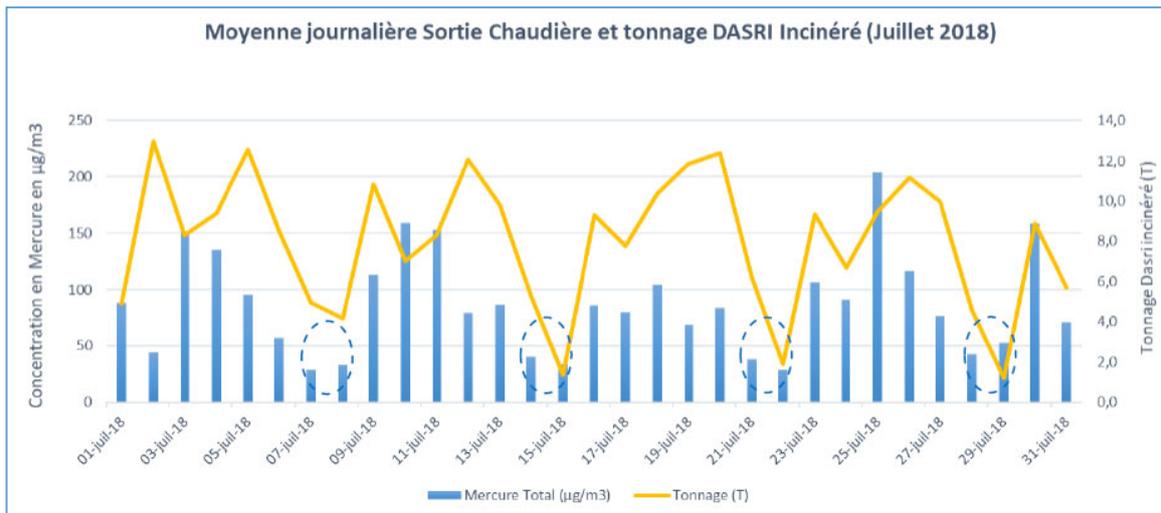


Figure 15: Concomitance durant 4 semaines entre quantités de DASRI incinérés et teneurs en mercure total dans les gaz bruts sur usine Mimosa – Courtoisie de Mimosa

La figure ci-dessous représentant les concentrations en mercure sur gaz épuré de l'usine C et la quantité de DASRI, montre que l'augmentation de mercure dans les entrées induit une augmentation de mercure dans les gaz émis en cheminée, ce qui n'est pas surprenant car le dosage d'adsorbant n'est pas régulé en fonction de la concentration en mercure.

NB 1 : il n'y a pas eu d'essai de régulation sur cette usine ; en base, le coke de lignite est injecté sur le site C de manière constante à 2,5 kg/h soit 0,33 kg par tonne incinérée.

NB 2 : ces observations reposaient sur l'arrêt de combustion de DASRI le dimanche. Un essai spécifique de 3 jours sans DASRI a confirmé cette observation (voir Annexe C).

NB 3 : l'échelle des ordonnées est la même pour les deux courbes mais les DASRI (en bleu) sont en t/j et le Hg en cheminée (en rouge) en µg/Nm<sup>3</sup>.

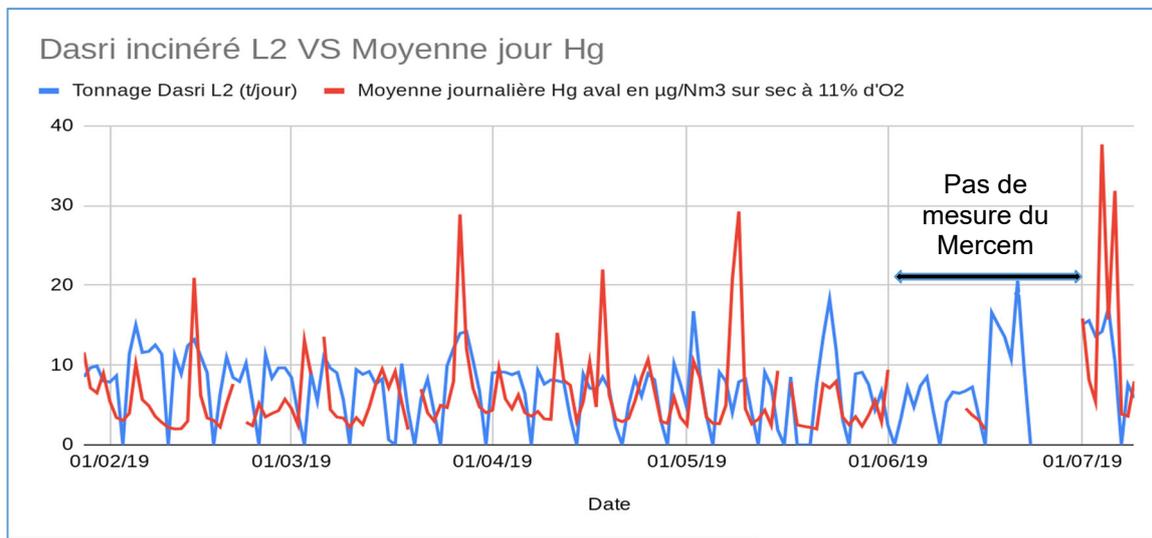


Figure 16: Concomitance durant 4 mois des quantités de DASRI incinérés et des teneurs en mercure total sur gaz épurés sur l'usine C de fin janvier à début juillet 2019

Malgré une étude approfondie des sources de DASRI (hôpitaux, cliniques, laboratoires, soins en ville ...) dans le cadre des essais sur l'usine C, nous n'avons pas été en mesure d'identifier l'origine des apports de mercure plus importants que d'autres sur la durée.

#### 4.1.1.3. Boues de stations d'épuration

Aucune des usines testées dans le cadre d'ESSEVA et de Mimosa ne coïncinèrent de boues. Toutefois des essais de mesurage de mercure effectués sur d'autres usines ont montré des teneurs en mercure plus élevées dans les gaz

bruts lorsque des boues de station d'épuration d'eaux usées (y compris seulement municipales) y étaient coïncinérées.

#### **4.1.1.4. Importation de mercure en France dans les années 70 et 90**

La quantité de mercure utilisée en France est aujourd'hui très faible. Mais il est intéressant lorsqu'on s'intéresse aux déchets de connaître les ordres de grandeurs des quantités de mercure qui étaient utilisées antérieurement. Selon l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS, 2003), les entrées en mercure minéral, (métal, chlorures et oxydes) étaient évaluées en 1970, 1971 et 1972 respectivement à environ 300, 380 et 260 tonnes. En 1990-1992, les entrées et utilisations du mercure et de ses composés minéraux étaient estimées au total à 61,2 tonnes réparties comme indiqué sur le tableau ci-dessous.

*Tableau 5: Importation et utilisation de mercure en France en 1990-1992*

<b>Utilisation</b>	<b>Quantités utilisées Tonnes/an</b>	<b>% du total utilisé</b>
Fabrication de l'eau de Javel et du chlore	21,1	34,5%
Utilisation d'amalgames dentaires	16	26,1%
Fabrication de thermomètres	12,5	20,4%
Fabrication de piles et accumulateurs	10	16,3%
Lampes et matériels d'éclairage	0,5	0,8%
Divers	1,1	1,8%

#### **4.1.1.5. Inventaire de l'utilisation du mercure en Europe en 2007**

Une étude faite pour la Commission européenne (COWI A/S and Concorde East/West Sprl European, 2008) fournit des informations utiles sur l'utilisation du mercure dans les produits et les applications ainsi que le devenir de celui en circulation dans la société en Europe (UE 27+2). On trouvera ci-dessous les tableaux récapitulatifs. Voir le rapport pour plus de précisions.

Tableau 6 ; Consommation de mercure dans les procédés industriels et les produits en Europe avec niveau de substitution en 2007 - COWI A/S and Concorde East/West Sprl European for the EC DGE

Application area	Mercury consumption Tonnes Hg/year	Percentage of total	Level of substitution
<b>Chlor-alkali production *2</b>	<b>160 - 190</b>	<b>41.2</b>	
<b>Light sources</b>	<b>11 - 15</b>	<b>3.1</b>	
<i>Fluorescent tubes</i>	3.3 - 4.5	0.9	0
<i>Compact fluorescent tubes</i>	1.9 - 2.6	0.5	1
<i>HID lamps</i>	1.1 - 1.5	0.3	0
<i>Other lamps (non electronics)</i>	1.6 - 2.1	0.4	1
<i>Lamps in electronics</i>	3.5 - 4.5	0.9	1
<b>Batteries</b>	<b>7 - 25</b>	<b>3.8</b>	
<i>Mercury button cells</i>	0.3 - 0.8	0.1	2
<i>General purpose batteries</i>	5 - 7	1.4	4
<i>Mercury oxide batteries</i>	2 - 17	2.2	4
<b>Dental amalgams</b>	<b>90 - 110</b>	<b>23.5</b>	
<i>Pre-measured capsules</i>	63 - 77	16.5	2
<i>Liquid mercury</i>	27 - 33	7.1	3
<b>Measuring equipment</b>	<b>7 - 17</b>	<b>2.8</b>	
<i>Medical thermometers</i>	1 - 3	0.5	3
<i>Other mercury-in-glass thermometers</i>	0.6 - 1.2	0.2	3
<i>Thermometers with dial</i>	0.1 - 0.3	0	4
<i>Manometers</i>	0.03 - 0.3	0.04	4
<i>Barometers</i>	2 - 5	0.82	3
<i>Sphygmomanometers</i>	3 - 6	1.1	3
<i>Hygrometers</i>	0.01 - 0.1	0.01	3
<i>Tensiometers</i>	0.01 - 0.1	0.01	4
<i>Gyrocompasses</i>	0.005 - 0.025	0.004	3
<i>Reference electrodes</i>	0.005 - 0.015	0.002	3
<i>Hanging drop electrodes</i>	0.1 - 0.5	0.1	3
<i>Other uses</i>	0.01 - 0.1	0.01	
<b>Switches, relays, etc.</b>	<b>0.3 - 0.8</b>	<b>0.1</b>	
<i>Tilt switches for all applications</i>	0.3 - 0.5	0.09	4
<i>Thermoregulators</i>	0.005 - 0.05	0.01	4
<i>Read relays and switches</i>	0.025 - 0.05	0.01	3
<i>Other switches and relays</i>	0.01 - 0.15	0.02	4
<b>Chemicals</b>	<b>28 - 59</b>	<b>10.2</b>	
<i>Chemical intermediate and catalyst (excl PU) *1</i>	10 - 20	3.5	2
<i>Catalyst in polyurethane (PU) production</i>	20 - 35	6.5	3
<i>Laboratories and pharmaceutical industry</i>	3 - 10	1.5	3
<i>Preservatives in vaccines and cosmetics</i>	0.1 - 0.5	0.1	3
<i>Preservatives in paints</i>	4 - 10	1.6	4
<i>Disinfectant</i>	1 - 2	0.4	4
<i>Other applications as chemical</i>	0 - 1	0.1	3
<b>Miscellaneous uses</b>	<b>15 - 114</b>	<b>15.2</b>	
<i>Porosimetry and pycnometry</i>	10 - 100	12.9	2
<i>Conductors in seam welding machines (mainly maintenance)</i>	0.2 - 0.5	0.1	3
<i>Mercury slip rings</i>	0.1 - 1	0.1	N
<i>Maintenance of lighthouses</i>	0.8 - 3	0.4	0
<i>Maintenance of bearings</i>	0.05 - 0.5	0.1	0
<i>Gold production (illegal)</i>	3 - 6	1.1	
<i>Other applications</i>	0.5 - 3	0.4	
<b>Total (round)</b>	<b>320 - 530</b>	<b>100</b>	



Tableau 7: Stocks de mercure en Europe (UE 27 +2) en 2007 - COWI A/S and Concorde East/West Sprl European for the EC DGE

Mercury stock, inventory or reservoir	Accumulated Tonnes Hg	Percentage of total
Chlor-alkali production, active	10,900	32
Chlor-alkali production, stock and easily recoverable	2,200	6
Chlor-alkali production, waste and site contamination	11,000	32
In products in use	1,800	5
On shelves in schools and laboratories	180	1
In drains in schools and laboratories	100	0.3
In highly contaminated sites (apart from chlor-alkali)	4,500	13
Stocks by suppliers	3,200	9
<b>Total stocks (round)</b>	<b>34,000</b>	<b>100</b>

#### 4.1.1.6. **Mercur**e dans les déchets

L'étude mentionnée ci-dessus donne aussi des indications sur le mercure contenu dans les déchets en Europe en 2007.

Tableau 8: **Mercur**e dans les Déchets résultant d'une utilisation intentionnelle des Déchets en Europe (UE 27 +2) en 2007 - COWI A/S and Concorde East/West Sprl European for the EC DGE

Products category	Quantities ending up in waste Tonnes Hg/year	Quantities recy- cled Tonnes Hg/year	Contribution to total amount recy- cled, %	Recycling effi- ciency within category and totally, %
Chlor-alkali production	119	35	34	29
Light sources	14	1.6	2	11
Batteries	30	4	4	13
Dental amalgams	95	30	29	32
Measuring equipment	21	4.5	4	21
Switches, relays, etc.	14	7	7	50
Chemicals	41	6.5	6	16
Miscellaneous uses	70	13	13	19
<b>Total (rounded)</b>	<b>404</b>	<b>102</b>	<b>100</b>	<b>25</b>

Le MODECOM de l'ADEME, aussi pour l'année 2007, donne des indications sur les concentrations moyennes en mercure de différentes catégories de déchets.

- 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 non catégorisés : 0,009 mg/kg sec
- Métaux : 0,027 mg/kg sec
- Éléments fins (< 8mm) : 0,039 mg/kg sec
- Autres catégories : non déterminé

On voit que les composites et les plastiques présentent des concentrations élevées en mercure.

La campagne MODECOM de 2007 a montré que la teneur moyenne en mercure dans les déchets était passée de 3 mg/kg en 1993 à 0,1 mg/kg en 2007. Cette baisse est principalement attribuée à l'interdiction de l'utilisation du mercure dans les piles et les thermomètres.

#### 4.1.1.7. Teneurs en mercure admises dans les CSR et les SRF

La norme NF EN 15359 classe les CSR (SRF) selon le PCI, les teneurs en mercure et en chlore. Les 5 classes pour le mercure sont données dans le tableau suivant.

Tableau 9: Classification des CSR relativement aux teneurs en mercure selon norme NF EN 15359

Caractéristique de classification	Mesure statistique	Unité	Classes				
			1	2	3	4	5
Mercure (Hg)	Valeur médiane	mg/MJ (ar)	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,50
	Percentile 80	mg/MJ (ar)	≤ 0,04	≤ 0,06	≤ 0,16	≤ 0,30	≤ 1,0

L'arrêté du 23/5/2016 sur la préparation des CSR limite la teneur en mercure total dans ceux-ci à 3 mg/kg de matière sèche.

#### 4.1.1.8. Teneurs en mercure de différents produits

Connaître les teneurs en mercure des produits permet d'évaluer leur impact potentiel s'ils sont mêlés aux déchets municipaux. Notons, entre autres (ONU (UN), 2019), le site du Gouvernement du Canada (Gouvernement du Canada, s.d.) qui indique la quantité de mercure que l'on peut trouver dans de nombreux équipements ainsi que leur domaine d'utilisation, ce qui peut aider à identifier l'origine du mercure dans les déchets. Le site de l'US-EPA (US-EPA, s.d.) donne aussi des informations précieuses (en anglais).

##### 4.1.1.8.1. Mercure dans les appareils de mesure

La contenance en mercure des anciens thermomètres médicaux était d'environ 0,5 g. Selon le Gouvernement du Canada (Gouvernement du Canada, s.d.), elle était comprise entre 0,5 et 3 g et la masse moyenne de mercure utilisée dans un thermomètre industriel (colonne argentée ou rouge), comme dans celle d'un thermomètre de laboratoire (colonne argentée et ampoule à une extrémité) était de 5 grammes.

Le site du Gouvernement du Canada, indique la teneur en mercure de nombreux autres appareils en service au début des années 2000 : baromètres et vacuomètres (en général, de 300 à 600 g mais certains baromètres de collection antiques et rares contenaient jusqu'à 6 kg de mercure), débitmètre à mercure (jusqu'à 5 kg), détecteurs de flamme (environ 1 g), hydromètres (de 0,002 à 1 g), hygromètres et psychromètres (de 3 à 7 g), manomètres (des systèmes à traire environ 340 g de mercure. (State of Ohio EPA, 2001) ; d'autres manomètres de 100 à 500 g ou plus), pyromètres (5 à 10 g), sondes de thermostats (environ 1 g).

##### 4.1.1.8.2. Mercure dans les systèmes électriques et électroniques

Teneurs en mercure de différents équipements selon le site du Gouvernement du Canada : interrupteurs à bascule (0,4 à 71g selon application et conception), interrupteurs à flotteur (typiquement 1g, jusqu'à 15g), pressostats (de 1 à 20g), thermocontacts (1 à 10 g par ampoule), relais et contacteurs (de 1g jusqu'à 150g).

Selon Sustainable Hospitals Project, 2003 (Sustainable hospitals, s.d.), les ampoules de thermostats utilisés dans les systèmes de chauffage et de climatisation des environnements domestiques, médicaux, commerciaux et industriels contenaient en général 3 grammes de mercure et selon le modèle et l'application, les thermostats pouvaient comprendre d'une à six ampoules.



Selon une étude du BRGM (BRGM, 2008), un tube au néon de 200 g contient 10 à 15 mg de mercure.

Les lampes fluocompactes (LFC) ou lampes à basse consommation (LBC) contiennent du mercure à hauteur d'environ 2,5 à 5 mg de mercure par ampoule d'usage général. Cette quantité était de 100 mg en 1980.

En 2019, Ecosystem a collecté (Ecosystem, 2019) 603.884 tonnes de DEEE (Déchets d'Équipements Électriques et Electroniques) ménagers dont 5176 tonnes de lampes, soit un taux de collecte de 52% pour les DEEE ménagers et de 45,8% pour les lampes.

#### 4.1.1.8.3. *Mercuré dans les piles et batteries*

Selon le Gouvernement du Canada, les anciennes piles contenaient de 5 à 25 mg de mercure mais les piles spécialisées pour les laboratoires, les hôpitaux et les applications militaires et commerciales pouvaient avoir des teneurs plus élevées.

#### 4.1.1.8.4. *Mercuré dans les amalgames dentaires*

Selon Wikipédia (Wikipédia, s.d.), un amalgame dentaire contient en moyenne environ un gramme de mercure.

#### 4.1.1.8.5. *Mercuré dans les produits médicaux et hospitaliers*

Selon le Gouvernement du Canada (Gouvernement du Canada, s.d.), les dilatateurs œsophagiens pouvaient contenir plus de 1 kg de mercure (Sustainable hospitals, s.d.), les sondes gastriques 1 kg quand remplies à capacité, les sphygmomanomètres de 20 à 60 g.

#### 4.1.1.8.6. *Mercuré dans les produits*

Selon INRS (INRS, 2003), le mercure était aussi utilisé

- dans l'industrie chimique comme agent catalytique, agent d'électrolyse et dans la fabrication de différents composés du mercure ;
- dans le travail des peaux (secrétage à l'aide de nitrate acide de mercure, feutrage des poils secrétés, naturalisation d'animaux.

### **Concentration en mercure due à un tube de couleur**

Calcul par Peter Gebhardt en 2005 présenté par Hartwig Söth, MVB Hambourg, à l'atelier CEWEP sur le mercure, Düsseldorf, 30/1/2020.

Un tube de couleur vermillon contenant 134g de sulfure de mercure, HgS, recèle 54 g de mercure pur. Si on suppose que le tube met une demi-heure à brûler dans une ligne de l'usine de MVB Hambourg (21,5 t/h), que l'efficacité du système de captation du mercure est de 99% et qu'il n'y a pas de rétention de mercure dans les équipements de traitement des fumées, les émissions de mercure augmenteront de 10 µg/Nm<sup>3</sup> du fait de ce tube.



Figure 17: Tube de couleur vermillon - Peter Gebhardt, Hartwig Söth, MVB Hambourg, Atelier CEWEP sur Hg 30/1/2020

## 4.1.2. Recherche du mercure dans les déchets

### 4.1.2.1. Systèmes de détection du mercure dans les véhicules d'apport de déchets

Il faut signaler un système de détection des vapeurs de mercure dans l'air ambiant par appareil portable qui, selon le fournisseur (Lumex)<sup>39</sup>, peut être utilisé pour détecter le mercure élémentaire et total gazeux dans l'air des camions bennes ou au-dessus des déchets préalablement déchargés sur une aire. Il revendique une utilisation fructueuse dans une usine allemande.

Le système n'a pas été essayé dans le cadre d'ESSEVA. Un exploitant qui a testé le système fait observer que si le mercure est contenu dans une fiole, il ne libère pas de vapeur et qu'il faut des quantités relativement importantes de mercure non confiné pour une détection dans le camion.



Figure 18 : Recherche du mercure dans les déchets avec AMS portable détectant les vapeurs de mercure –Communication personnelle de Lumex

D'autres fournisseurs proposent des matériels similaires. Ainsi ENVEA dispose dans son offre d'un analyseur portable de mercure dans l'air ambiant, le Mercury Tracker 3000 XS, qui peut être utilisé dans les mêmes situations.

Un autre appareil, le dispositif portable MVI (Mercury Vapor Indicator), de la société Ion Science, a été essayé dans le cadre de Mimosa. Il utilise un module d'adsorption de l'ultraviolet à double faisceaux, pour la détection en continu du Hg. Son temps de réponse est de trois secondes. Il permet de mesurer des concentrations élevées de mercure, sans saturation et ne nécessite aucune régénération entre lectures, éliminant les temps d'arrêt. Il offre deux gammes de détection : 0,1 à 200 et de 1,0 à 1999  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Sa précision de mesure est de  $\sim 5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Les essais réalisés avec cet appareil sur des bacs de DASRI dans le cadre de Mimosa n'ont pas donné de résultat probant (valeur proche de zéro). Le mercure contenu dans les DASRI est donc probablement sous une forme ionique non volatile ou sous forme organique.

Ce système pourrait toutefois être utile dans certains cas pour repérer un apporteur non identifié ou le convaincre qu'il est bien l'auteur des apports.

### 4.1.2.2. Actions sur déchets collectés pour réduire le mercure entrant

Un constat général des experts que nous avons rencontrés est qu'il est quasiment impossible de corréler les pics de mercure observés dans les gaz bruts (et *a fortiori* épurés) avec les apports de déchets en CVE. Et ce, d'autant plus que le temps de stockage en fosse est souvent de 1 à 2 jours. La corrélation entre les déchets entrants et les rejets ne peut donc se faire que sur des grandes tendances, à l'échelle de la semaine, voire du mois.

Il semble donc préférable de travailler avec les apporteurs pour identifier les sources potentielles de mercure parmi les producteurs de déchets, par exemple les hôpitaux ou les acteurs de soins en ville.

<sup>39</sup> Présentation reçue en communication personnelle de Lumex. Voir aussi site (Lumex, s.d.).

## **4.2. Mesurage du mercure dans les fumées – Appareils et prestations disponibles sur le marché**

### **4.2.1. Appareils de mesurage en continu – AMS (CEMS)**

Les § 4.2.1.1 à 4.2.1.7 présentent des éléments généraux sur les AMS. Les différents modèles sont décrits plus en détail dans les § 4.2.1.8. à 4.2.1.16. Des retours d'expérience sont données au § 4.6 et des recommandations sur la mise en œuvre des AMS sont données en § 5.2.3.

Les premiers AMS à mercure ont été certifiés vers 1996 sur la plage [0 - 100 µg/Nm<sup>3</sup>]. La première certification sur la plage [0 - 45 µg/Nm<sup>3</sup>] a été délivrée en 2001. Depuis les appareils se sont perfectionnés. La question de la plage de certification s'est compliquée avec la parution des BREF GIC (LCP) et BREF Incinération. Voir § 4.2.1.4.

A noter : il faut garder à l'esprit lorsqu'on parle de mesurage en continu du mercure total que tous les AMS ne mesurent *in fine* que le mercure élémentaire ou métallique, Hg<sup>0</sup>. Ils ont donc tous recours à un convertisseur pour transformer le mercure ionique, Hg<sup>2+</sup>, en Hg<sup>0</sup> afin de mesurer le mercure total en phase vapeur. Le gaz prélevé est filtré en amont des éléments assurant le mesurage ; la fraction particulaire du mercure n'est donc pas prise en compte par les AMS. Selon le point de mesurage, cela peut avoir un impact sur la mesure : l'impact est plus important si les mesurages sont réalisés en amont des dispositifs de dépoussiérage de l'installation (EF, FàM) qu'en cheminée où il n'y a quasiment pas de mercure particulaire (voir Annexe 2, § 16 et § 22).

Tous les AMS mesurant le mercure total comportent donc :

- Une sonde de prise d'échantillon (avec éventuellement un dispositif de dilution qui présente l'intérêt de diminuer les concentrations en composés pouvant avoir une interférence sur la mesure ou sur la conversion du mercure ionique en mercure élémentaire et d'abaisser le point de rosée du gaz pour limiter le risque de condensation) ;
- Un convertisseur thermique ou thermo catalytique (pour transformer Hg<sup>2+</sup> en Hg<sup>0</sup>) ;
- Un analyseur de Hg<sup>0</sup> fonctionnant selon différents principes physiques ;
- Un système de calibrage interne avec injection d'une quantité prédéterminée de Hg<sup>2+</sup> ou de Hg<sup>0</sup> selon les modèles (parfois en option).

Les AMS disponibles sur le marché ont fait l'objet d'une étude par l'INERIS pour ESSEVA que l'on trouvera en Annexe 1. Le Tableau 10 et le Tableau 11 ci-dessous, qui en sont extraits, récapitulent les principales caractéristiques données par les certificats QAL1 des appareils délivrés par le TÜV allemand ou le MCERTS anglais, seuls habilités à délivrer ces certificats en Europe (voir § 2.2.6)

Les gammes de certification étant différentes d'un appareil à un autre, il est difficile de faire une comparaison des performances des AMS à la seule vue des incertitudes des certificats QAL1, ces dernières ayant été déterminées pour des concentrations différentes.

C'est la raison pour laquelle l'INERIS a établi le Tableau 12 et le Tableau 13 ci-dessous qui font apparaître pour chaque caractéristique de performance les ratios : incertitude type / concentration maximale de la gamme certifiée. Une comparaison de performance des AMS est ensuite réalisée (dernière colonne) en déterminant une grandeur égale à 2 fois la somme quadratique des ratios précédemment calculés.

A la suite des tableaux INERIS, on trouvera ceux établis par le GT ESSEVA, fondés sur le retour d'expérience des essais et le recueil d'information auprès des fournisseurs et d'utilisateurs, qui résument les éléments principaux à avoir à l'esprit pour l'acquisition d'un analyseur.

#### 4.2.1.1. Comparatifs des incertitudes données par les certificats QAL1 des AMS

Tableau 10 : Récapitulatif (1/2) du descriptif des AMS mercure certifiés - Etude INERIS pour ESSEVA, voir Annexe 1

Fabricant	Produit	Validité de la certification	Types d'installations	Fréquence de maintenance et contrôle	Description AMS
DURAG GmbH	<a href="#">HM 1400 TRX</a>	TÜV : publication en aout 2014 valide jusqu'en juillet 2021	tous types d'installations	Intervalle de maintenance : 3 mois ; un contrôle avec un générateur est recommandé Changement charge catalyseur tous les 6 mois et plus fréquemment si O <sub>2</sub> > 18% vol Contrôle du zéro avec de l'air ambiant filtré toutes les 2 h pendant les essais de certification sur site	Sonde, filtre et ligne chauffée Convertisseur Hg <sup>2+</sup> en Hg <sup>0</sup> thermo-catalytique Détection par photomètre UV CVAAS, au niveau de 2 cellules en série : cellule de mesurage puis de référence avec une absorption du mercure sur filtre sélectif entre les 2cellules, ce qui permet de corriger les interférences par mesure différentielle (SO <sub>2</sub> , aromatiques)
DURAG GmbH	<a href="#">HM-1400 TRX2</a>	TÜV : publication en juillet 2019 valide jusqu'en juillet 2024 MCERTS : publication en janvier 2012, valide jusqu'en janvier 2022	combustion, incinération	Intervalle de maintenance :3 mois, avec utilisation d'un générateur externe pour des contrôles réguliers durant cette période Ajustage automatique du zéro toutes les 2 h pendant les essais de certification sur site	Même configuration et principe de mesure que HM 1400 TRX Possibilité de spéciation du mercure Possibilité d'utiliser un générateur de gaz étalon interne (AKM) ; mais dans ce cas configuration d'utilisation de l'AMS avec le générateur est non certifiée
Gasmet Technologies Oy	<a href="#">CMM</a>	TÜV : publication en mars 2019 valide jusqu'en mars 2024 MCERTS : publication en janvier 2018, valide jusqu'à janvier 2023	tous types d'installations	Intervalle de maintenance : 3 mois, avec nécessité d'utiliser un générateur externe pour des ajustages réguliers du point d'échelle pendant la période de 3 mois (le certificat ne précise pas s'il s'agit de contrôles en Hg <sup>0</sup> ou Hg <sup>2+</sup> ) Nécessité de contrôler quotidiennement l'analyseur au zéro et à un point d'échelle en utilisant un générateur interne de Hg <sup>0</sup> .	Sonde à dilution chauffée, filtre chauffé et ligne chauffée ; débit de prélèvement régulé par un orifice critique ; générateur d'azote interne pour la dilution Convertisseur Hg <sup>2+</sup> en Hg <sup>0</sup> haute température Détection par CVAFS
Gasmet Technologies Oy	<a href="#">CMM AutoQAL</a>	TÜV : publication en mars 2020, valide jusqu'en mars 2025	tous types d'installations	Intervalle de maintenance : 1 mois Nécessité de contrôler quotidiennement l'analyseur au zéro et à un point d'échelle en utilisant un générateur interne de Hg <sup>0</sup> Possibilité d'utiliser un générateur interne ou externe pour des contrôles de point d'échelle en Hg ionique	Même configuration et principe de mesure que CMM Générateur de Hg <sup>0</sup> et Hg <sup>2+</sup> intégré
Mercury Instruments GmbH (groupe ENVEA)	<a href="#">SM-4</a>	TÜV : publication en juillet 2013 valide jusqu'en juillet 2022	tous types d'installations	Intervalle de maintenance : 1 mois Contrôle gain tous les 3 jours Contrôle Hg <sup>0</sup> avec générateur MC3000 ou possibilité de connexion d'un générateur Hg <sup>2+</sup> (par exemple HOVACAL)	Sonde et ligne chauffée ; dilution à l'air facteur 50. Convertisseur Hg <sup>2+</sup> en Hg <sup>0</sup> thermo-catalytique basse température (un peu supérieure à 200°C) Préconcentration par amalgamation du mercure sur de l'or - Mesure par CVAAS - spéciation en option - Possibilité de réaliser un calibrage automatique (Hg <sup>0</sup> et Hg <sup>2+</sup> ) ou externe



Tableau 11: Récapitulatif (2/2) du descriptif des AMS mercure certifiés - Etude INERIS pour ESSEVA, voir Annexe 1

Fabricant	Produit	Validité de la certification	Types d'installations	Fréquence de maintenance et contrôle	Description AMS
Opsis AB	<a href="#">AR 602 Z/Hg</a>	TÜV : publication en mars 2013, valide jusqu'en mars 2022 MCERTS : publication en novembre 2017, valide jusqu'en septembre 2022	tous types d'installations	Intervalle de maintenance : 2 mois, avec nécessité d'utiliser le générateur Hovacal pour un contrôle régulier du point d'échelle	Sonde, filtre et ligne chauffés Mesure par UV DOAS dans une cellule de mesure de 2 m Convertisseur Hg <sup>2+</sup> en Hg <sup>0</sup> catalytique Nécessité de mesurer SO <sub>2</sub> dans la cellule de mesure pour compenser son interférence
Opsis AB	<a href="#">AR 602 Z/NHg</a>	TÜV : publication en avril 2015, valide jusqu'en avril 2025	combustion, incinération	Intervalle de maintenance : 3 mois avec nécessité d'utiliser le générateur Hovacal pour un contrôle régulier du point d'échelle	AMS mesurant d'autres composés que Hg in-situ ; pour Hg, mesurage extractif au moyen d'une sonde, filtre et ligne chauffés Convertisseur Hg <sup>2+</sup> en Hg <sup>0</sup> catalytique Mesure par UV DOAS dans une cellule de mesure de 2 m Nécessité de mesurer SO <sub>2</sub> dans la cellule de mesure pour compenser son interférence
SICK AG	<a href="#">MERCEM 300Z / indoor</a>	TÜV : publication en mars 2013, valide jusqu'en mars 2022 MCERTS : publication en août 2018, valide jusqu'en octobre 2022	tous types d'installations	Intervalle de maintenance : 3 mois Contrôle du gain avec un générateur externe, par exemple générateur Hovacal. L'utilisation d'un générateur interne est également possible.	Sonde, filtre et ligne chauffés à 200°C Convertisseur Hg <sup>2+</sup> en Hg <sup>0</sup> thermique à 1000°C Mesure UV avec effet Zeeman pour compenser les interférences Possibilité d'utiliser un générateur de gaz étalon externe ou un générateur interne
Thermo Fisher Scientific	<a href="#">Mercury Freedom System*</a>	TÜV : publication en mars 2016, valide jusqu'en mars 2021	combustion, incinération	Intervalle de maintenance : 1 mois Contrôle du gain avec un générateur externe, par exemple générateur Hovacal.	Sonde chauffée : - Avec filtre inertiel - Avec un prélèvement à débit élevé et une unité de dilution d'une fraction du gaz prélevé pour la mesure ; dilution possible à l'air, ou à l'azote (essais de certification avec générateur d'azote - recommandé pour les faibles concentrations) - Comprenant le convertisseur Hg <sup>2+</sup> en Hg <sup>0</sup> thermo-catalytique Nécessite une mesure d'O <sub>2</sub> pour compenser l'effet des interférents Mesure par CVAFS ; analyseur testé avec un chemin optique de 10 m Possibilité de spéciation ; certification avec la mesure de Hg total

\* : le modèle d'analyseur de Thermo Fisher Scientific aujourd'hui certifié est le Mercury Freedom System ; le modèle Watson utilisé dans le cadre de l'étude sur deux sites correspond à une nouvelle version de l'analyseur Mercury Freedom System. Les éléments de l'AMS : sonde 83i, l'unité de contrôle de la sonde 82i, le module d'analyse 80i sont les mêmes, à la version près peut-être.

Tableau 12: Récapitulatif des caractéristiques de performance des AMS mercure certifiés – Etude INERIS pour ESSEVA , voir Annexe 1

Fabricant	Produit	Gamme certifié	Gammes complémentaires	Limite de Quantification	Incertitude élargie certificat TUV	Incertitude élargie certificat MCERTS
DURAG GmbH	HM 1400 TRX	0-45 µg/m <sup>3</sup>	0-75 µg/m <sup>3</sup>	0,2 µg/m <sup>3</sup>	8,4 % à 30 µg/m <sup>3</sup>	
DURAG GmbH	HM-1400 TRX2	0-15 µg/m <sup>3</sup>	0-45 µg/m <sup>3</sup> 0-75 µg/m <sup>3</sup>	0,06 µg/m <sup>3</sup>	17,6 % à 6 µg/m <sup>3</sup>	17,6 % à 6 µg/m <sup>3</sup>
Gasmet Technologies Oy	CMM	0-5 µg/m <sup>3</sup>	0-10 µg/m <sup>3</sup> 0-45 µg/m <sup>3</sup> 0-100 µg/m <sup>3</sup> 0-1000µg/m <sup>3</sup>	0,04 µg/m <sup>3</sup>	15,6 % à 2 µg/m <sup>3</sup>	15,6 % à 2 µg/m <sup>3</sup>
Gasmet Technologies Oy	CMM AutoQAL	0-5 µg/m <sup>3</sup>	0-10 µg/m <sup>3</sup> 0-45 µg/m <sup>3</sup> 0-100 µg/m <sup>3</sup> 0-1000µg/m <sup>3</sup>	0,04 µg/m <sup>3</sup>	15,2 % à 2 µg/m <sup>3</sup>	15,2 % à 2 µg/m <sup>3</sup>
Mercury Instruments GmbH (groupe ENVEA)	SM-4	0-30 µg/m <sup>3</sup>	0-45 µg/m <sup>3</sup> 0-100 µg/m <sup>3</sup>	0,08 µg/m <sup>3</sup>	12,7 % à 20 µg/m <sup>3</sup>	
Opsis AB	AR 602 Z/Hg	0-45 µg/m <sup>3</sup>	0- 100 µg/m <sup>3</sup>	0,72 µg/m <sup>3</sup>	10,7 % à 30 µg/m <sup>3</sup>	9,3 % à 30 µg/m <sup>3</sup>
					Versions de rapports pris en compte différents. Ecart lié à priori à la valeur de dérive sur site au point d'échelle	
Opsis AB	AR 602 Z/NHg	0-45 µg/m <sup>3</sup>	0- 100 µg/m <sup>3</sup>	1,82 µg/m <sup>3</sup>	7,8 % à 30 µg/m <sup>3</sup>	
SICK AG	MERCEM 300Z / indoor	0-10 µg/m <sup>3</sup>	0-45 µg/m <sup>3</sup> 0-100 µg/m <sup>3</sup> 0-1000µg/m <sup>3</sup>	0,10 µg/m <sup>3</sup>	2,3 % à 30 µg/m <sup>3</sup>	2,3 % à 10 µg/m <sup>3</sup>
Thermo Fisher Scientific	Mercury Freedom System for Hg	0-30 µg/m <sup>3</sup>	0-45 µg/m <sup>3</sup> 0-100 µg/m <sup>3</sup>	0,24 µg/m <sup>3</sup>	7,6 % à 30 µg/m <sup>3</sup>	



Tableau 13 : Comparaison des ratios [incertitude type / concentration maximale de la gamme certifiée] des AMS mercure certifiés - Etude INERIS pour ESSEVA, voir Annexe 1

Fabricant	Modèle	Ecart type de répétabilité sur site	Ecart de linéarité	Dérive de zéro	Dérive de gain	Influence de la température	Influence de la tension d'alimentation	Influence des interférents	Influence du débit ou de la pression	Incertitude du matériau de référence	Incertitude type composée x 2
DURAG GmbH	<a href="#">HM 1400 TRX</a>	0,0050	0,0052	0,0029	0,0116	0,0083	0,0003	0,0214	0,0031	0,0098	0,0574
DURAG GmbH	<a href="#">HM-1400 TRX2</a>	0,0107	0,0054	0,0127	0,0167	0,0127	0,0052	0,0204	0,0060	0,0081	0,0718
Gasmet TechnologiesOy	<a href="#">CMM</a> <a href="#">CMM AutoQAL</a>	0,0114	0,006	0,0098	0,0162	0,0076	0,0046	0,0182	0,0040	0,0080	0,0637
Mercury Instruments GmbH	<a href="#">SM-4</a>	0,0131	0,0058	0,0069	0,0251	0,0186	0,0075	0,0227	0,0000	0,0081	0,0864
Opsis AB	<a href="#">AR 602 Z/Hg</a>	0,0164	0,0090	0,0098	0,0231	0,0034	0,0046	0,0154	0,0011	0,0081	0,0725
Opsis AB	<a href="#">AR 602 Z/NHg</a>	0,0100	0,0090	0,0058	0,0121	0,0034	0,0046	0,0154	0,0011	0,0081	0,0529
SICK AG	<a href="#">MERCEM 300Z / indoor</a>	0,0138	0,0046	0,0169	0,0173	0,0101	0,0055	0,0127	0,0109	0,0081	0,0714
Thermo Fisher Scientific	<a href="#">Mercury Freedom System</a>	0,0122	0,0058	0,0150	0,0173	0,0100	0,0102	0,0222	0,0036	0,0081	0,0770

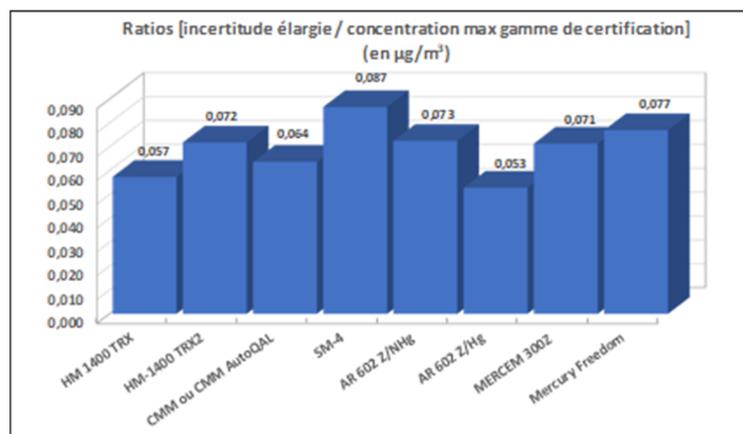


Figure 19: Comparaison des ratio [incertitude élargie / concentration maximale de la gamme certifiée]

La dernière colonne montre que les niveaux d'incertitude liées aux valeurs des caractéristiques de performance sont assez voisins d'un AMS à l'autre avec une valeur minimale obtenue pour le AR 602 Z/NHg d'OPIS et une valeur maximale obtenue pour le SM-4 de Mercury Instruments GmbH/ENVEA.

La contribution la plus forte à l'incertitude de mesure est presque systématiquement celle qui est liée à la matrice (interférents). D'après les essais de laboratoire, ce sont le CMM de Gasmet et le MERCEM de Sick qui ont la sensibilité la plus faible aux interférents.

La contribution à l'incertitude liée aux dérives de gain est forte. La contribution la plus faible est obtenue pour le HM 1400 TRX. L'impact conséquent des dérives de l'AMS dans l'incertitude montre qu'il est indispensable de disposer d'un système fiable d'auto-calibrage des AMS.

Cependant les incertitudes de mesure indiquées dans les certificats QAL1 ne sont pas les seuls paramètres à prendre en considération.

#### 4.2.1.2. Données techniques, matériels et données d'exploitation des différents AMS certifiés

Tableau 14: Données techniques des différents AMS testés (établi par le GT ESSEVA selon informations des fournisseurs)

TYPE D'AMS	SICK Mercem 300 Z	DURAG HM 1400 TR X2	GASMET CMM	ENVEA SM4	ENVEA SM5	OPSIS 602 Z/NHg (extractif)	OPSIS 602 Z/NHg (in situ)	Thermo Fisher Mercury Freedom
<b>Données techniques</b>								
Certificat TUV	35015_3	59869_1	56506_2	36948_4	en cours	40333	40333	50628
Type de mesure	Extractif	Extractif	Extractif	Extractif	Extractif	Extractif	In-situ	Extractif
Méthode de mesure	Absorption UV à effet Zeeman	Absorption atomique UV avec vapeur froide (CVAAS)	Fluorescence UV à vapeur froide (CVAF)	Absorption atomique UV à vapeur froide (CVAAS)	Absorption atomique UV à vapeur froide (CVAAS)	Absorption Optique Différentielle UV (DOAS)	Absorption Optique Différentielle UV (DOAS)	Fluorescence UV à vapeur froide (CVAF)
Type de mercure mesuré	Hg total	Hg total ou Hg <sup>0</sup>	Hg total	Hg total ou Hg <sup>0</sup>	Hg total ou Hg <sup>0</sup>	Hg total ou (option) Hg total ou Hg <sup>0</sup>	Hg <sup>0</sup>	Hg total ou Hg <sup>0</sup>
Temps de réponse	106 secondes (15 m de ligne de prélèvement)	140 secondes	< 120 secondes	180-360 secondes	< 120 secondes	120 secondes	30 secondes	198 secondes (17 m de ligne de prélèvement)
Gamme de mesure utilisée	Aval : 0-200 µg/m <sup>3</sup> Amont : 0-2000 µg/m <sup>3</sup>	0 - 1000 µg/m <sup>3</sup> ou 0 - 2500 µg/m <sup>3</sup> avec dilution	Aval : 0 - 100 µg/m <sup>3</sup>	0-1000 µg/m <sup>3</sup> Linéarité jusqu'à 1500 µg/m <sup>3</sup> (test en Allemagne)	0 -2500 µg/Nm <sup>3</sup>	0-500µg/Nm <sup>3</sup> Chemin de mesure : 2m 0-1000µg/Nm <sup>3</sup> Chemin de mesure : 1m Peut-être adapté en fonction des besoins et conditions du site	0-1000µg/Nm <sup>3</sup> Chemin de mesure : 1m Peut-être adapté en fonction des besoins et conditions du site	Amont : 0-20000 µg/m <sup>3</sup>
Spéciation Hg <sup>2+</sup> /Hg <sup>0</sup>	non	oui	non	oui	oui	oui, option	non	oui



Tableau 15 : Matériaux/matériels des différents AMS testés (établi par le GT ESSEVA selon informations des fournisseurs)

Type d'AMS	SICK Mercem 300 Z	DURAG HM 1400 TR X2	GASMET CMM	ENVEA SM4	ENVEA SM5 (certification en cours)	OP SIS 602 Z/NHg (extractif)	OP SIS 602 Z/NHg (in-situ)	Thermo Fisher Mercury Freedom
<b>Matériels</b>								
Matériau sonde de prélèvement	Inox	Inox	Inox revêtu verre	Inox coaté Siliconert	Inox coaté Siliconert	Inox	NA	Inox
T°C sonde de prélèvement	200°C	200°C	180°C	200°C	200°C	200°C	NA	220°C
Matériau ligne chauffée	PFA (limite fortement l'adsorption du Hg ionique)	PTFE (téflon)	PFA (limite fortement l'adsorption du Hg ionique)	PFA (limite fortement l'adsorption du Hg ionique)	PFA (limite fortement l'adsorption du Hg ionique)	PTFE (téflon)	NA	PFA (limite fortement l'adsorption du Hg ionique)
T°C ligne chauffée	185°C	180°C	180°C	50-60°C, juste hors gel. Température suffisante car dilution et conversion et dilution en sortie de sonde	180°C	200°C	NA	70°C Température suffisante car dilution et conversion du mercure ionique en sortie de sonde
Longueur maximale ligne chauffée	40-50 m	50 m sinon chauffage en triphasé et moins bonne réactivité	30 m (230 VAC)	100 m	60 m (QAL1)	30 m (QAL1)	NA	10 m pendant l'essai QAL1)
Position filtre à particules	Sonde de prélèvement	Sonde de prélèvement	Sonde de prélèvement	Sonde de prélèvement	Sonde de prélèvement	Sonde de prélèvement	NA	Sonde de prélèvement
Diamètre de coupure du filtre à particules	Fritté inox 2 µm	2 µm	2 µm Filtre recouvert de verre	1-2 µm + filtre 0,45 µm entrée baie d'analyse	1-2 µm + filtre 0,45 µm entrée baie d'analyse	2 µm	NA	filtre inox recouvert de verre

<b>Convertisseur</b>	Thermique	Thermo-catalytique	Thermique	Thermo-catalytique	Thermique	Thermo-catalytique	NA	Thermo-catalytique
<b>T°C convertisseur</b>	920°C	320°C	700°C avec grande surface de contact	200°C	950°C	200°C	NA	760°C
<b>Position du convertisseur</b>	Baie d'analyse	Baie d'analyse	Baie d'analyse	Sonde de prélèvement	Baie d'analyse	Armoire de mesure Entre sonde de prélèvement et armoire d'analyse	NA	Sonde de prélèvement
<b>Type de catalyseur</b>	NA	Charbon actif dopé sous forme de granulés	NA	Poudre métallique breveté	NA	A base de charbon	NA	
<b>Nombre de charges de catalyseurs</b>	NA	Deux : un en fonctionnement, l'autre en attente. Permutation automatique ou manuelle	NA	1	NA	1	NA	1
<b>Calibrateur Hg° contrôle dérive du photomètre</b>	Filtre optique (de base)	Générateur Hg° (portatif) lors de la maintenance	Oui (de base) CMM AutoQAL	MC3000 générateur automatique de gaz étalon pour calibrage en 1 point (en option)	Non requis dans le certificat QAL1 Disponible en option	Non	NA	Model 81i Générateur de vapeur de Hg°
<b>Calibrateur HgCl<sub>2</sub> contrôle dérive du système complet dont convertisseur</b>	En option Calsic (SICK)	Oui (de base) HM-AKM (DURAG) ou possibilité de connexion à un générateur externe	Oui (de base) CMM AutoQAL) (Gasmet)	En option Possibilité d'ajouter un générateur par ex Hovacal pour étalonnage en 5 points. Module simplifié pour étalonnage 1 point ( option)	Non requis dans le certificat QAL1 Disponible en option	Non Piquage pour ajouter un générateur type Hovacal lors des interventions de maintenance	NA	En option. Connexion possible à un calibrateur type Hovacal
<b>Système de dilution</b>	Non	Non - cheminée oui - mesures amont - azote	Oui - azote - générateur d'azote	Oui - air comprimé	Non	Non	NA	Oui - air ou azote



<b>Position de la dilution</b>	NA	Sonde de prélèvement	Sonde de prélèvement	Sonde de prélèvement	NA	NA	NA	Sonde de prélèvement
<b>Niveau de dilution</b>	Non	1 : 2 (amont)	1 : 50	1 : 45 (cheminée) 1 : 10 ( amont TF)	NA	NA	NA	1 : 40
<b>Piège à or = unité d'amalgamation</b>	Non	Non	Non	Oui (chauffé en phase de désorption à 700°C)	Non	Non	Non	Non
<b>Détecteur</b>	Photomètre UV	Photomètre UV à double cellule	Détecteur UV à tube photomultiplicateur	Photomètre UT3000 (cheminée) VM3000 (amont TF)	Photomètre VM4000	Spectromètre UV	Spectromètre UV	Photomètre UV
<b>Autres matériels</b>		Groupe froid avant détecteur	Sonde zircon O <sub>2</sub> Compensation interne de l'O <sub>2</sub>					Générateur d'azote à partir d'air ambiant

Tableau 16: Données d'exploitation des différents AMS testés (établi par le GT ESSEVA selon informations des fournisseurs)

Type d'AMS	SICK Mercem 300 Z	DURAG HM 1400 TR X2	GASMET CMM	ENVEA SM4	ENVEA SM5	OPSIS 602 Z/NHg (extractif)	OPSIS 602 Z/NHg (in situ)	Thermo Fisher Mercury Freedom
<b>Données d'exploitation</b>								
<b>Périodicité "maintenance préventive"</b>	3 mois (0-10 µg/Nm3) 6 mois (0-45 µg/Nm3)	3 mois	3 mois	3 mois	1 mois sur 1er certificat QAL1 Objectif à terme : 3 mois	3 mois	tous les ans	3 mois
<b>Changement du catalyseur</b>	NA	Tous les 90 jours	NA	Tous les ans	NA	Tous les ans En fonction des conditions du flux gazeux (clean gaz peut tenir plus longtemps)	NA	
<b>Durée changement catalyseur</b>	NA	Moins de 20 min pour changer les charges de catalyseurs car T°C basse	NA	Pendant la maintenance préventive	NA	30 minutes Durant maintenance préventive	NA	
<b>QAL3</b>	oui en automatique si calibrateur Calsic sinon en manuel avec banc Hovacal lors des maintenances	oui en automatique	oui en automatique (version CMM AutoQAL)	oui en automatique si calibrateur Hovacal	Oui en semi-automatique	Oui Manuel avec Hovacal lors des maintenances	Oui Pas obligatoire, Mesure non réglementaire Calibrage conseillé avec mallette d'étalonnage (bouteilles de gaz ou cellules fermées) lors de la maintenance	



<p><b>Fréquence et enregistrement des mesures (PC Dreal)</b></p>	<p>Valeur instantanée (toutes les 5 sec) Valeur enregistrée = Valeur minute = moyenne des valeurs 5 sec</p>	<p>Valeur instantanée (toutes les sec) Valeur enregistrée toutes les 5 sec Valeur minute = moyenne des valeurs 5 sec</p>	<p>Valeur instantanée (toutes les sec) Valeur enregistrée = moyenne minute = moyenne des valeurs instantanées</p>	<p><b>Analyseur SM4 aval</b> : mesure cyclique - une valeur toutes les 4 min issue de 1 min 30 s de prélèvement <b>Analyseur SM4 amont</b> : mesure continue - une valeur toutes les secondes</p>	<p>Valeur enregistré = valeur min</p>	<p>Valeur instantanée (toutes les secondes). Valeur enregistrée = valeur 30 sec = moyenne des valeurs instantanée</p>	<p>Valeur enregistrée = 20 secondes (correspondant à la moyenne des valeurs effectuées en instantanée toutes les secondes par l'analyseur)</p>	
<p><b>Calibrage zéro</b></p>	<p>1 fois par heure (durée 8 min) pour la gamme la plus faible 0- 10µg/m<sup>3</sup> 3 fois par jour pour la gamme 0-45µg/m<sup>3</sup> (et lors des essais). Systématiquement via la sonde.</p>	<p>Analyseur seul : toutes les 2 h - durée 7 min De la sonde de prélèvement à l'analyseur : 1 fois par semaine - durée 10 min Air ambiant passant à travers un filtre à charbon pour retirer le Hg de l'air Injection au niveau de l'armoire avant le convertisseur</p>	<p>1 fois par jour - durée ajustable, typiquement 15 min Azote synthétique</p>	<p>Pour analyseur sur gaz brut : toutes les 30 minutes. Pour analyseur sur gaz épuré : avant chaque calibration en concentration pendant 20 min</p>	<p>1 fois tous les 3 mois</p>	<p>1 fois tous les 3 moi</p>	<p>1 fois tous les 12 mois</p>	<p>1 fois par jour - durée 30 min</p>

<p><b>Calibrage en concentration</b></p>	<p><b>Calibrage Hg°</b> avec filtre UV - 1 fois par jour - durée 15 min</p> <p><b>Calibrage HgCl<sub>2</sub></b> - tous les 3 mois pour gamme 0-10 µg/m<sup>3</sup> et tous les 6 mois pour gamme 0-45 µg/m<sup>3</sup> ou au-delà.</p> <p>Avec calibrateur Calsic intégré en automatique ou manuel.</p>	<p><b>Calibrage HgCl<sub>2</sub></b> - 1 fois par semaine à 30 µg/Nm<sup>3</sup> - durée 10 min</p> <p>Coefficient d'étalonnage peut être réajusté automatiquement</p> <p>Purge de 10 min en fin de calibration</p>	<p><b>Calibrage Hg°</b> tous les jours - durée ajustable, typiquement 15 min</p> <p>Coefficient d'étalonnage peut être réajusté automatiquement</p> <p><b>Calibrage HgCl<sub>2</sub></b> Vérification de la calibration selon <i>QAL3</i> en fonction des instruments : CMM AutoQAL automatique toutes les 4 semaines ; CMM tous les 3 mois</p>	<p><b>Calibrage Hg°</b> une fois par jour à 1 fois tous les 3 jours</p> <p><b>Calibrage HgCl<sub>2</sub></b> avec module simplifié tous les jours</p> <p><b>Calibrage HgCl<sub>2</sub></b> avec Hovacal 1 fois par an</p> <p>Contrôle avec correction de dérive une fois tous les 3 jours au maximum</p>	<p>1 fois tous les 3 mois</p>	<p>1 fois tous les 3 mois</p>	<p>1 fois tous les 12 mois</p>	<p>1 fois par jour - durée 30 min</p>
<p><b>Rétro-soufflage</b></p>	<p>3 fois par jour - en parallèle du cycle de zéro - durée 5 min</p> <p>Au niveau de la sonde de prélèvement</p> <p>Sinon librement programmable</p>	<p>Non utilisé</p>	<p>4 fois par jour - durée 30 sec</p>	<p>Déclenchement après chaque phase de prélèvement pendant 1 sec</p>	<p>Adapté aux conditions d'utilisation (<i>process</i> ou cheminée)</p>	<p>Non</p>	<p>NA Pas de ligne d'échantillonnage</p>	<p>Adapté aux conditions d'utilisation (<i>process</i> ou cheminée)</p>
<p><b>Référence</b></p>	<p>Différents secteurs industriels</p>	<p>Différents secteurs industriels</p>	<p>Environ 50 systèmes dans le monde principalement sur charbon et lignite</p>	<p>Différents secteurs industriels</p>	<p>Aucune</p>	<p>Plus de 100 analyseurs installés dédiés au mesurage du Hg en France (incinérateurs déchets dangereux)</p> <p>Autrement plus de 1000 systèmes sont en fonctionnement à travers le monde</p>		



Expérience	20 ans	> 20 ans	Plus de 10 ans d'expérience dans la mesure de mercure	20 ans	Certification QAL1 en cours qui est le fruit des 20 années d'expérience des analyseurs de la gamme SM3 / SM4	25 ans	20 ans
------------	--------	----------	---	--------	--	--------	--------

Tableau 17: Questions-et réponses des fournisseurs d'AMS (recueilli par le GT ESSEVA)

Question n°1 : Perturbation de l'appareil suite à un pic Hg	
<b>SICK Mercem 300Z</b>	Pas d'effet mémoire observé. La certification QAL1 de la gamme 0-1000 µg/Nm <sup>3</sup> donne un temps de retour à une valeur zéro autour de 105 secondes. Pas d'effet mémoire constaté Calibrage zéro. Si dérive par rapport au précédent zéro alors alarme
<b>DURAG HM 1400 TR X2</b>	Pas d'effet mémoire observé
<b>ENVEA SM4</b>	Pas d'effet mémoire observé. On vérifie que le piège à or a bien désorbé tout le mercure Si pics Hg fréquents en aval alors augmenter la dilution
<b>GASMET CMM</b>	Pas d'effet mémoire observé
<b>OP SIS 602 Z/NHg (extractif et <i>in situ</i>)</b>	Pas d'effet mémoire observé. Le temps de réponse T90 nous permet d'assurer un renouvellement total de l'échantillonnage et l'enregistrement de nouvelles mesures à l'instant T. Le mesurage gaz brut du mercure n'est pas concerné par ces phénomènes (mesurage <i>in-situ</i> )
Question n°2 : Adsorption et relargage du Hg le long de l'appareil	
<b>SICK Mercem 300Z</b>	Oui amalgamation sur l'ancien Mercem Améliorations du MERCEM300Z : - ligne d'échantillonnage en PFA (adsorbe moins le Hg que le PTFE) - moins de pièces - filtre à particules chauffé à 200°C. A cette température le Hg n'est pas retenu par le filtre - Hg particulaire peu présent en cheminée d'après les laboratoires de contrôle - temps de réponse court - Le contrôle régulier avec air instrument qui monte à la sonde et redescend vers l'analyseur en utilisant la même ligne chauffée pour la mesure, permet de s'assurer que le système de prélèvement n'est pas pollué
<b>DURAG HM 1400 TR X2</b>	Ligne d'échantillonnage chauffée à 200°C



<b>ENVEA SM4</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sonde recouverte de verre (SilicoNERT, dénomination brevetée)</li> <li>- Pas d'amalgame - dilution à l'air instrument (1 pour 45)</li> <li>- Convertisseur positionné dans le coffret de prélèvement donc conversion en Hg° dès l'extraction de la cheminée ; pas de risque d'adsorption Hg<sup>2+</sup> sur la ligne chauffée</li> <li>- Ligne d'échantillonnage en PFA - Adsorption du Hg° quasi nulle sur le PFA indépendamment de la température</li> </ul>
<b>GASMET CMM</b>	<p>Filtre à particules et sonde recouverte d'un liner en verre (n'adsorbe pas le Hg)</p> <p>Dilution à l'azote (1 pour 50)</p>
<b>OPSIS 602 Z/NHg (extractif et <i>in situ</i>)</b>	<p>Légère adsorption du mercure le long de la ligne d'échantillonnage (PTFE). La température de celle-ci (200°C) permet son relargage assez rapidement. Nous constatons une décroissance de la mesure une fois le pic détecté, puis une fois l'échantillon complètement renouvelé dans le chemin de mesure aucun effet mémoire n'est constaté.</p> <p>Le mesurage gaz brut du mercure n'est pas concerné par ces phénomènes (mesurage <i>in-situ</i>)</p>
<b>Question n°3 : Interférence du SO<sub>2</sub> / NO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O sur les mesures Hg</b>	
<b>SICK Mercem 300Z</b>	<p>Quasiment nulle en raison de l'utilisation de l'effet Zeeman</p> <p>Toutes interférences cumulées &lt; 0,5% de la gamme certifiée 10 µg/Nm<sup>3</sup></p>
<b>DURAG HM 1400 TR X2</b>	<p>Maîtrise des interférences du SO<sub>2</sub> en dessous de 1000 mg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub></p> <p>Pas d'interférence avec H<sub>2</sub>O car mesure sur gaz sec (groupe froid)</p>
<b>ENVEA SM4</b>	<p>Maîtrise de toutes les interférences, en particulier du SO<sub>2</sub> (prouvé par le TÜV À 1200mg/m<sup>3</sup>)</p> <p>Pas de sensibilité particulière aux NOx</p> <p>Dilution à l'air instrument (cartouche de charbon actif pour enlever le Hg de l'air instrument)</p> <p>Seul le Hg est capté par le piège à or pas les autres gaz.</p>
<b>GASMET CMM</b>	<p>Pas d'interférence de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub>O grâce à la dilution à l'azote et à la mesure par fluorescence</p>
<b>OPSIS 602 Z/NHg (extractif et <i>in situ</i>)</b>	<p>Concernant le SO<sub>2</sub>, aucune interférence n'est à noter pour une valeur inférieure à 1000 mg/m<sup>3</sup>. Par ailleurs, un paramètre de mesure SSS (composés sulfuriques) est automatiquement intégré aux analyseurs ce qui permet une correction dynamique des valeurs de mercure.</p> <p>Concernant le NO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>O nous ne notons aucune interférence particulière sur la mesure de mercure.</p>
<b>Question n°4 : Différences entre votre analyseur cheminée et amont traitement des fumées</b>	
<b>SICK Mercem 300Z</b>	<p>Installation d'un filtre sur la sonde de prélèvement</p>

<b>DURAG HM 1400 TR X2</b>	Ajout d'une dilution à l'azote
<b>ENVEA SM4</b>	Ajout d'un filtre sur la sonde de prélèvement Remplacement du détecteur (UT3000 -> VM3000). Pas de piège à or. Moindre dilution (1 pour 10) Mesures toutes les secondes. Moyenne 10 s stockée dans le système d'acquisition
<b>GASMET CMM</b>	Installation d'un filtre sur la sonde de prélèvement
<b>OPSIS 602 Z/NHg (extractif et <i>in situ</i>)</b>	L'analyseur mesurant le mercure est le même que le mesurage se fasse à l'émission pour les mercures totaux ou en <i>process</i> pour le Hg°. La différence vient du système de prélèvement avec convertisseur inexistant pour le mesurage <i>in-situ</i> .
<b>Question n°5 (à Gaset uniquement) : Nous avons constaté que votre analyseur présentait des pics très marqués. Pouvez-vous expliquer pourquoi ? Est-ce lié à l'absence « d'effet mémoire » ?</b>	
<b>GASMET CMM</b>	Pas d'effet mémoire grâce à un système de prélèvement optimisé et un choix de matériaux inerte par rapport au mercure. Pas d'adsorption du Hg le long du circuit de mesure donc les mesures ne sont pas lissées



Enfin le tableau ci-dessous recense les points qui nous sont apparus importants durant les essais ou dans les réflexions qui se sont ensuivies.

Tableau 18: Critères de choix (1/2) des AMS (et du PSRC) et appréciations indiquées par des étoiles

Critères de choix AMS (et PSC) (utilisation en cheminée)		Durag HM-1400 TRX 2	Sick MERCER 300Z	Envea SM4	Envea SM5	Thermo Fisher Mercury Freedom	OPSIS 602 Z/NHg	Gasmeter CMM	PS Analytical Sir Galahad 2 10.680 CEM Analyse	Envea AMESA-M (Préleveur semi-continu)
<b>Conception</b>										
Ligne de prélèvement	*** sonde de prélèvement inox recouverte de verre + ligne de prélèvement en PFA ** sonde de prélèvement en inox + ligne de prélèvement en PFA chauffée à T°C > 180°C * sonde de prélèvement en inox + ligne de prélèvement en PFA chauffée à T°C < 100°C ou ligne de prélèvement en PTFE	*	**	***	***	*	*	***	***	**
Convertisseur	*** thermique ** thermo-catalytique	**	***	**	***	**	**	***	**	NA
Configuration du système	*** convertisseur dans la sonde de prélèvement ou convertisseur - analyseur d'un seul tenant ** convertisseur - analyseur séparés	**	***	***	***	***	***	***	***	NA
Calibrateur Hg oxydé	*** calibrateur évalué lors de la certification QAL1 de l'AMS, en base et dans gamme compatible avec VLE <sub>j</sub> de 20 µg/Nm <sup>3</sup> ** calibrateur non mentionné dans le certificat de l'AMS ou en option ou hors gamme * pas de calibrateur "maison", piquage pour connecter un calibrateur autre	**	**	**	Certif. QAL1 en cours sans calibr. intégré. L'absence de dérive éviterait recalibrations fréquentes	*	*	***	**	NA
<b>Certification</b>										
Certification QAL1	*** gamme de certification valable pour VLE de 20 µg/Nm <sup>3</sup> ** gamme de certification non valable pour VLE de 20 µg/Nm <sup>3</sup> * pas de certification QAL1	***	***	***	En cours de certification. Test labo OK sur 0 à 5 µg/m <sup>3</sup> le 11/12/2020	***	** En cours de recertif. 0-15 µg/m <sup>3</sup>	***	*	***
Incertitude liées aux interférents (ex : NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> ...)	Classement INERIS avec justification ci-dessous *** fluorescence UV + Dilution de l'échantillon ou cartouches ** Absorption UV + Dilution de l'échantillon ou Absorption UV avec effet Zeeman * Absorption UV	*	**	*	En cours de certification par TÜV	*	**	***	***	NA
Code couleur : Analyseurs Hg non testés lors de l'essai ESSEVA										Préleveur semi-continu (testé)
Analyseurs Hg ou préleveur Hg testés lors de l'essai ESSEVA										

Tableau 19; Critères de choix (2/2) des AMS (et du PSRC) et appréciations indiquées par des étoiles

Critères de choix AMS (et PSC) (utilisation en cheminée)		Durag HM-1400 TRX 2	Sick MERCEM 300Z	Envea SM4	Envea SM5	Thermo Fisher Mercury Freedom	OPSIS 602 Z/NHg	Gasmet CMM	PS Analytical Sir Galahad 2 10.680 CEM Analyse	Envea AMESA-M (Préleveur semi-continu)
<b>REx essais sites</b>										
Fiabilité de la mesure (sur la base de nos essais ESSEVA)	*** très bons résultats QAL2 et mesures comparatives ** bons résultats QAL2 et mesures comparatives * résultats moyens QAL2 et/ou mesures comparatives ou doute sur les résultats	**	**	**	en cours de certification	**	NA	*	*appareil non fiabilisé pendant l'essai - manque d'homogénéité de la T°C sur la ligne d'échantillonnage	NA
<b>Exploitation</b>										
Disponibilité du signal	*** mesures instantanées et calibrations/ rétrosoufflages sans moyenne 1/2h invalide ** mesures instantanées et calibrations/ rétrosoufflages avec une ou plusieurs moyennes 1/2h invalides * mesures cycliques	***	***	*	***	***	***	***	***	NA
Maintenance en France (annoncée par fournisseurs)	*** maintenance directe par le fournisseur et équipes techniques suffisantes ** pas de maintenance direct par le fournisseur * pas de maintenance active en France	***	***	***	***	*	**	**	*	***
Références (en UVE)	*** société avec plus de 20 ans de REx en mesure Hg + appareil sur le marché depuis plus de 5 ans + plusieurs références ** société avec plus de 20 ans de REx en mesure Hg et appareil sur le marché depuis moins de 1 ans * moins de 10 ans de REx en mesure Hg + pas ou peu de référence	***	***	***	**	**	***	*	*	***
Code couleur : Analyseurs Hg non testés lors de l'essai ESSEVA										c
Analyseurs Hg ou préleveur Hg testés lors de l'essai ESSEVA										



#### 4.2.1.3. Critères de choix des analyseurs

De nombreux critères sont à prendre en compte et ne sont pas nécessairement les mêmes selon qu'il s'agit d'un analyseur positionné en amont ou en aval du dispositif de traitement du mercure.

Dans tous les cas, la maintenance et la possibilité d'une intervention rapide sur site par des techniciens compétents est importante.

Les critères techniques suivants sont importants:

La sonde et la ligne chauffée doivent être à une température supérieure au point de rosée des gaz pour éviter toute condensation, et des températures d'au moins 180 degrés sont souhaitables, même s'il y a dilution. Le PFA (perfluoroalcoxy) est utilisé par plusieurs constructeurs au lieu du PTFE (polytétrafluoroéthylène) pour éviter la rétention du mercure.

Le convertisseur, quand il existe, est de préférence purement thermique, ce qui garantit intrinsèquement une conversion de 100%. En effet, un catalyseur thermochimique se désactive petit à petit sous l'effet de l'empoisonnement par le SO<sub>2</sub> et les métaux lourds. Sa durée de vie dépend des déchets traités. On nous a rapporté que des difficultés étaient apparues sur un incinérateur à boues après deux semaines. L'AMS Durag HM 1400 TRX 2 dispose de deux catalyseurs, ce qui permet de basculer sur le 2<sup>e</sup> dès que le premier faiblit.

L'analyseur doit avoir un temps de réponse court pour la détection des pics de concentration. Le volume entre la sonde et la chambre de mesure doit être réduit.

L'analyseur doit être en mesure de rafraîchir les mesures à intervalles de temps rapprochés, de l'ordre de quelques secondes. Pour cela, les dispositifs ayant recours à une amalgamation sont mal placés.

L'analyseur doit être sensible et sélectif, pour éviter les biais liés à des interférents, même inconnus. De ce point de vue, l'utilisation de l'effet Zeeman par Sick est un point fort de son appareil.

#### 4.2.1.4. La question de la plage de certification

La norme Européenne EN 15267-3 requiert que le haut de la plage de certification *QAL1* de l'AMS n'excède pas 1,5 fois la VLE journalière pour les incinérateurs et 2,5 fois la VLE journalière pour les GIC (*LCP*). Voir § 2.2.5.3.

Certains AMS mesurant le mercure sont pour cette raison certifiés sur la plage [0 – 45 µg/Nm<sup>3</sup>] qui correspond à 1,5 fois la VLE jour de 30 µg/Nm<sup>3</sup> en vigueur en Allemagne depuis plusieurs années (voir § 2.2.4.2).

Les nouveaux *BREF* incinération (2019) et GIC (2017) fixent des plages NEA-MTD (*BAT-AEL*) de [ $<5 - 20$  µg/Nm<sup>3</sup>] en moyenne journalière pour l'incinération et de [1 - 2 µg/Nm<sup>3</sup>] en moyenne annuelle pour certaines GIC, ce qui nécessite des AMS certifiés sur des plages allant de [0 – 7,5 µg/Nm<sup>3</sup>] à [0 - 30 µg/Nm<sup>3</sup>] pour les extrémités de plage NEA-MTD incinération et [0 - 5 µg/Nm<sup>3</sup>] pour le haut de plage de ces GIC.

A l'heure actuelle, seul le CMM de Gasmét est certifié sur la plage [0 - 5 µg/Nm<sup>3</sup>] et peut donc prétendre à toutes les utilisations, sous réserve toutefois de s'assurer que l'écart de linéarité est conforme au critère normatif si l'appareil est utilisé sur une gamme supérieure à la gamme certifiée. Les AMS Sick Mercem 300 Z, Durag HM 1400 TX2, Thermo Fisher Mercury freedom Watson, Envéa SM4 certifiés sur la plage [0 - 30 µg/Nm<sup>3</sup>], ou moins, (voir § 4.2.1.1 et § 4.2.1.2) satisfont à l'exigence de la norme NF EN 15267-3 en termes de valeur maximale de la plage certifiée pour la VLE journalière de 20 µg/Nm<sup>3</sup> prévue en France. Voir § 2.2.3.3.

Le SM5, appelé à remplacer le SM4, est en cours de certification sur la plage [0 - 5 µg/m<sup>3</sup>]. Envéa attend cette certification pour 2021. Voir § 4.2.1.10.

Les AMS d'Opsis certifiés seulement sur la plage [0 - 45 µg/Nm<sup>3</sup>] (voir § 4.2.1.1 et 4.2.1.2) ne pourront être utilisés pour la vérification de satisfaction de la VLE<sub>j</sub> à 20 µg/ Nm<sup>3</sup>. Mais cela n'empêche nullement leur utilisation sur gaz brut, en position intermédiaire, ou même en cheminée par exemple pour mesurer le mercure élémentaire en parallèle d'un autre AMS mesurant le mercure total.

Fin 2020, Opsis a indiqué que ses analyseurs AR600 (de la série du 602/NHg) débutaient une procédure de re-certification avec le TÜV pour une gamme de mesure comprise entre 0 et 15 µg/m<sup>3</sup>. Les résultats sont attendus courant 2021. A l'issue de ces essais, de nouveaux certificats *QAL1* pourront être établis permettant à ces analyseurs de répondre à la réglementation pour vérifier la satisfaction de la VLE<sub>j</sub>.

La procédure de certification *QAL1* est longue et coûteuse, les certificats récents. Il est à prévoir que les constructeurs ne les renouvelleront pas de sitôt<sup>40</sup>.

#### 4.2.1.5. Dispositifs pour contrôle de la dérive et maintenance des AMS

La disponibilité du signal est une caractéristique importante des analyseurs.

Les systèmes d'auto-calibrage et les générateurs internes de mercure des AMS ne sont pas décrits dans les certificats des AMS, lorsqu'ils sont mentionnés. Les certificats *QAL1* ne permettent donc pas de se faire un avis sur leur principe de fonctionnement et leurs performances.

##### 4.2.1.5.1. « Qualification » du TÜV

Il n'existe pas à l'heure actuelle de référentiel sur lequel s'appuyer pour certifier les générateurs (ou calibrateurs) de mercure. Les travaux sont en cours. (Voir § suivant).

En revanche l'aptitude à l'emploi de certains générateurs internes pour réaliser les contrôles de dérive des AMS est reconnue par le TÜV. Selon les informations que nous avons pu recueillir auprès de fabricants d'AMS et de générateurs, le TÜV a testé certains générateurs de gaz de référence mercure associés à des AMS pour vérifier si le générateur fonctionne de manière stable, dans une petite plage de tolérance, par rapport à la génération au moyen d'un générateur HovaCal (voir ci-dessous) au cours d'un test sur le terrain.

Le critère d'acceptation serait que la somme de la dérive du système analyseur et de la dérive du générateur de gaz de référence soit inférieure à 3% au cours de l'intervalle de maintenance défini dans la norme EN 15267-3.

La vérification est effectuée par le TÜV dans le cadre d'un essai d'homologation de type « régulier » complémentaire. Ainsi, après approbation, la possibilité d'utiliser le générateur de gaz de référence interne est indiquée sur le certificat *QAL1*.

Les générateurs de 3 constructeurs apparaissent ainsi, de façons différentes dans les certificats ou attestations du TÜV :

- Gasmot dispose de 2 certificats *QAL1* du TÜV, l'un (12/06/2019) pour le CMM et l'autre (04/06/2020) pour le CMM AutoQAL. Les fonctionnalités CMM AutoQAL pour les contrôles d'échelle *QAL3* ont été testées et approuvées par le TÜV et sont incluses dans son certificat *QAL1* (plage de 0 à 5 µg/m<sup>3</sup>). La note 3 du certificat *QAL1* du CMM AutoQAL mentionne que le générateur de gaz d'essai HgCl<sub>2</sub> interne ou un générateur de gaz d'essai externe peuvent être utilisés pour des vérifications régulières du zéro et de l'étendue (ou portée, *span check*), tandis que la note 3 du certificat *QAL1* du CMM mentionne qu'un générateur de gaz de test externe est nécessaire pour les vérifications régulières de la portée pendant l'intervalle de maintenance.

- Durag dispose d'un courrier du TÜV daté du 12/09/2020 indiquant que son générateur AKM peut être utilisé pour les contrôles *QAL3* et que cette configuration est couverte par le certificat *QAL1* du HM-1400 TRX pour la plage de certification de 0 à 45 µg/m<sup>3</sup> ou des plages plus élevées. Pour toutes ces plages, le HM-1400 TRX et le HM-1400 TRX2 sont de conception identique.

Cette dernière phrase semble signifier que, bien que l'AKM n'ait pas été inclus dans la configuration du HM-1400 TRX2 lors des essais pour en vue de sa certification (*QAL1*), la mention relative au générateur interne du certificat *QAL1* du HM-1400 TRX lui est transposable.

Durag indique que des tests sont en cours pour une attestation similaire pour la plage 0-15 µg/m<sup>3</sup> pour 2021.

- Sick fait valoir que la note 3 du certificat *QAL1* du TÜV pour le Mercem 300Z indique que le contrôle du point d'échelle de mercure requiert un générateur de gaz de test de type HovaCal mais que l'appareil peut être exploité à la place avec un générateur de gaz de test interne (Calsic, cf. § 4.2.1.8.6) et qu'alors le générateur externe n'est pas nécessaire.

Une cellule interne de calibrage est également disponible pour des contrôles journaliers du point d'échelle ; cependant les données qui en résultent ne peuvent pas être utilisées pour les tests *QAL3*. Il

---

<sup>40</sup> Présentation de Michael Boness (Sick) à atelier CEWEP à Düsseldorf 30/1/2020.



s'agit ici d'une cellule de gaz (cuvette<sup>41</sup>) insérée au banc optique dans le faisceau lumineux afin de vérifier un point d'échelle (*Automatic optical adjustment of the measuring head*).

Les deux méthodes ont été évaluées durant les tests QAL1 du Mercem300Z<sup>42</sup>. Le TÜV a estimé que l'utilisation seule de la cuvette ne permettait pas de tester toute la chaîne de mesure et en particulier le convertisseur thermique. C'est pourquoi le certificat QAL1 précise que seule l'utilisation du calibrateur interne (Calsic non nommé) ou d'un Hovacal externe est autorisée pour la réalisation des QAL3. Sick indique que l'utilisation du contrôle interne avec la cuvette permet d'étendre à 6 mois la fréquence de contrôle avec un générateur de gaz (Calsic ou Hovacal) pour une gamme de mesure de 0 à 45 µg/m<sup>3</sup>.

#### 4.2.1.5.2. *Futurs protocoles de certification des générateurs de mercure*

Des travaux sont menés au niveau européen sur les générateurs de mercure et certains d'entre eux ont fait l'objet d'essais dans le cadre du projet MercOx. Un premier générateur de vapeur de mercure élémentaire primaire a été développé par l'institut de métrologie néerlandais, VSL, et 3 générateurs de mercure ionique ont été évalués, l'*Hovacal* de *Inspire Analytical System*, un appareil développé par Optoseven Ltd et le VTT (Centre National de la Recherche Technique de Finlande) et le PSA 10.536 de PSA Analytical. On trouvera quelques précisions et le lien vers les résultats des essais dans l'étude INERIS en Annexe 1.

Le projet SI-EMPIR (Chef de projet : David Graham, UNIPER) s'intègre dans les travaux du Groupe de travail Européen sur le mercure (WG8). Il a pour vocation de définir des protocoles de certification d'injection de gaz étalon, pour le mercure ionique et le mercure zéro, en procédant à l'évaluation de l'ensemble des systèmes de génération présents sur le marché, voire du développement de nouveau système. L'échéance finale du projet est fixée à septembre 2023. Dans ce cadre, ces protocoles vont permettre de produire des documents de normalisation incluant la traçabilité métrologique et l'évaluation de l'incertitude de mesure. Les partenaires du projet sont : VSL (Institut de métrologie hollandais), VTT (Institut de métrologie finlandais), PS Analytical, TÜV Rheinland, LGC, *Josef Stefan Institute*, *National Research Council of Italy*, Lumex.

Les calibrateurs inclus ou optionnels des différents AMS sont passés en revue dans l'étude INERIS en Annexe 1 : AKM optionnel de Durag, Model 81i optionnel (3 versions) de Thermo Fisher, AutoQAL de Gasmert, MC 3000 de Mercury Instrument Envéa, Calsic optionnel de SICK, PSA 10.534 et PSA 10.536 de PSA Analytical.

#### 4.2.1.5.3. *Le calibrateur HovaCal et le module HovaMerc*

Plusieurs constructeurs proposent en base ou en alternative à leur dispositif propre de génération, le générateur Hovacal.

Le calibrateur HovaCAL® (*Hot-Vapor-Calibration*) de *Inspire Analytical Systems (IAS)* peut générer du mercure ionique à partir de la vaporisation d'une solution de HgCl<sub>2</sub> de concentration connue, mélangée à un gaz vecteur. Il est également possible de générer du mercure élémentaire en ajoutant un module d'oxydo-réduction (HovaMERC).



Figure 20: HovaCAL® et HovaMERC

<sup>41</sup> Une cuvette (d'analyse) est un petit tube de section carrée, rectangulaire ou circulaire, scellé à une extrémité, en plastique, verre, silice fondue ou verre de quartz, utilisé pour l'analyse d'échantillons par spectroscopie. Sa forme rappelle celle d'un tube à essai. Voir photo sur : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Cuvette\\_\(analyse\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Cuvette_(analyse))

<sup>42</sup> Rapport complet des essais QAL1 du Mercem300Z par TÜV du 30/09/2012 (document non public), pp. 30 et 66.

#### **4.2.1.6. Fonction spéciation**

Quel que soit le procédé qu'ils utilisent, les AMS ne mesurent *in fine* que du mercure élémentaire. Pour donner la concentration en mercure total, ils doivent donc préalablement convertir le mercure ionique en mercure élémentaire. Certains d'entre eux proposent une fonction spéciation qui permet de mesurer séquentiellement le mercure élémentaire et le mercure total en activant ou pas le convertisseur. La concentration en mercure ionique est déduite par soustraction.

L'information est convenable si les concentrations sont stables mais biaisée en cas de variation (dus aux pics de mercure) puisqu'on ne mesure pas simultanément mais consécutivement le mercure total et le mercure élémentaire. Les valeurs de substitution (valeurs attribuées au mercure total pendant la mesure du mercure élémentaire et vice versa) ne sont pas nécessairement calculées de manière identique par les appareils. Pour l'interprétation des résultats, il serait sans doute préférable de faire abstraction des valeurs de substitution.

Les comparaisons de 2 AMS en mode spéciation sur les gaz bruts de l'usine A ont donné des résultats très différents. (Voir fin du § 4.5.3.1 sur les AMS en parallèle et Annexe A).

Durant les essais ESSEVA sur l'usine B, les AMS en amont et en aval du TF ont fonctionné presque tout le temps en mode spéciation. Les mesurages faits par le laboratoire CME ont aussi été faits avec spéciation, selon une méthode manuelle adaptée de la méthode de référence normalisée (SRM). Lors de la campagne du 08/01/2019 CME a effectué en parallèle les mesurages avec et sans spéciation qui ont donné des résultats cohérents. Les comparaisons entre la méthode manuelle et les AMS en spéciation ont en revanche montré des différences qui peuvent s'expliquer précisément par le fait que les AMS étaient en spéciation et donc mesuraient tantôt le mercure élémentaire et tantôt le mercure total alors que la méthode manuelle échantillonnait en permanence le mercure élémentaire et le mercure ionique (méthode adaptée) ou le mercure total (SRM le 08/01/2019). (Voir Annexe 2, § 7.c). Il faut toutefois reconnaître que de nombreuses autres comparaisons sans spéciation ont aussi montré des écarts importants.

L'activation et la désactivation de la fonction spéciation nécessitent sur certains appareils l'intervention du fournisseur de l'AMS.

Bien qu'elle se fasse au détriment de la précision et de la continuité des mesures, la fonction spéciation peut être très utile pour comprendre le comportement du mercure dans une installation particulière, par exemple avant et après une dé-NOx SCR en queue (*tail-end*). S'il faut éviter le biais dû au séquençage, il est possible d'installer deux instruments en parallèle, l'un mesurant constamment le mercure total et l'autre le mercure élémentaire.

A ce propos, il est intéressant de savoir qu'Opsis propose une configuration de son appareil qui ne mesure que le mercure élémentaire, moins onéreux que les AMS mesurant le mercure total. Voir ci-dessous § 4.2.1.15 sur les AMS Opsis.

#### **4.2.1.7. Prix – Durée de vie**

Les ordres de grandeur du coût d'un AMS mesurant le mercure total sont les suivants :

- Achat de l'appareil, installation, câblage mise en service : de l'ordre de 120 à 150.000€.
- Entretien, maintenance, QAL2, QAL3, AST : environ 15.000€/an.

La durée de vie de ces appareils est probablement de 10 à 12 ans.

#### **4.2.1.8. Sick Mercem 300Z**

##### **4.2.1.8.1. Sonde**

La sonde de prélèvement est maintenue à 200°C ce qui permet de maintenir le gaz prélevé à une température supérieure au point de rosée du gaz et d'éviter une perte du mercure par condensation.

L'unité de filtration chauffée à 200°C est équipée d'un filtre inox de porosité 2µm pour éviter toutes contaminations dues aux poussières sur l'ensemble du système de mesure

##### **4.2.1.8.2. Ligne de transport de l'échantillon de la sonde à l'analyseur**

Le dispositif de transfert de l'échantillon gazeux chauffé à 200°C comporte deux lignes en matériau PFA. Une première transmet l'échantillon à l'analyseur. La seconde sert à l'alimentation en gaz zéro et d'essai.



Le maintien en température de l'échantillon dans la ligne évite le piégeage du mercure ionique et non ionique. Les longueurs de ligne peuvent être étendues sous réserve du respect du temps de réponse.

#### 4.2.1.8.3. *Convertisseur*

Le mercure est présent dans les fumées sous forme  $Hg^0$  et  $Hg^{2+}$ . Mais l'analyseur ne détecte que le  $Hg^0$ . Le convertisseur thermique chauffe l'échantillon prélevé pour transformer le mercure ionique en mercure élémentaire  $Hg^0$ . Cette conversion est réalisée grâce à une cellule double enveloppe chauffée à  $920^{\circ}C$ . Le mercure ionique est ainsi transformé en mercure élémentaire avant sa mesure par le spectrophotomètre UV (Voir figure ci-dessous)

#### 4.2.1.8.4. *L'analyseur*

La cellule optique est composée d'une lampe à vapeur de mercure (253,7 nm), d'un miroir et d'un détecteur.

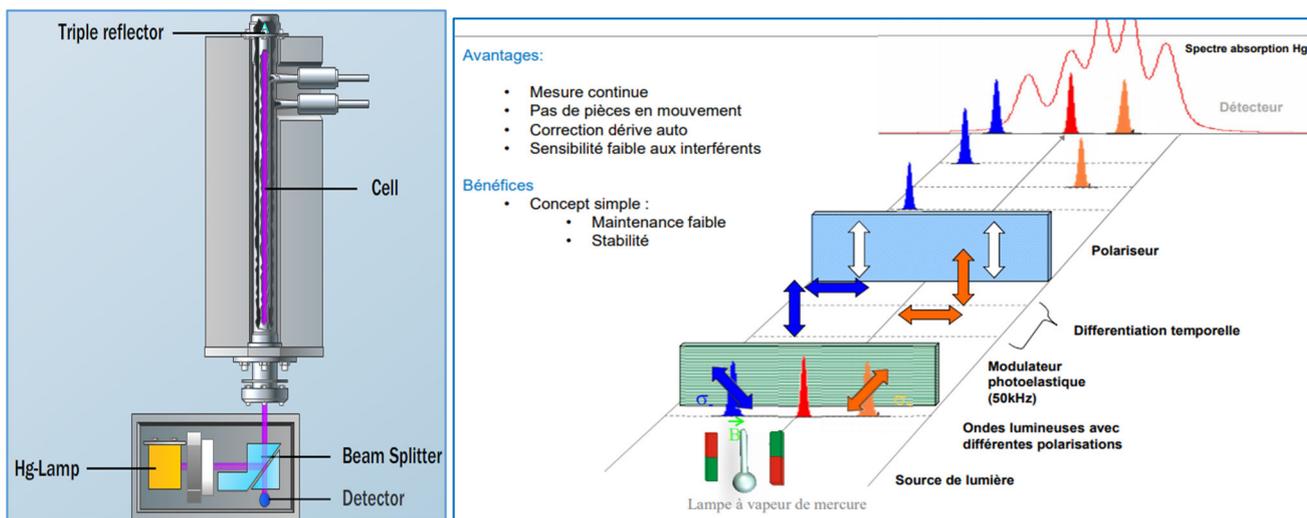


Figure 21: *Convertisseur du MERCEM et Effet ZEEMAN*

La méthode de mesure de l'analyseur est la spectrométrie d'absorption UV à effet Zeeman.

Une lampe à mercure diffuse de la lumière dans la longueur d'onde spécifique d'absorption du mercure. Un fort champ magnétique créé autour de la lampe divise la bande spectrale en deux sous-niveaux d'énergie (effet Zeeman) qui constituent simultanément la longueur d'onde de mesure (située dans le domaine de longueur d'onde d'absorption du mercure) et la longueur d'onde de référence (longueur d'onde où le mercure n'absorbe pas le signal UV).

Un modulateur photoélastique et un polariseur permettent de séquencer et donc de distinguer l'arrivée de ces 2 signaux vers le détecteur. Il en résulte une mesure quasi simultanée du gain et du zéro assurant ainsi une grande stabilité du signal.

Autre avantage : la plupart des interférents ont des niveaux d'absorption identiques à ces 2 longueurs d'onde, leurs effets sont donc annulés.

La mesure de l'énergie lumineuse récupérée après absorption par le mercure présent dans l'échantillon permet de le quantifier.

Il n'y a aucune pièce mobile dans la partie émetteur / récepteur. Régulièrement un contrôle du vieillissement de la lampe et de l'encrassement de la cellule sont effectués.

#### 4.2.1.8.5. *L'échantillonnage*

Par le biais d'un éjecteur alimenté en air instrument, de l'air accéléré par le système de convergent-divergent de la tuyère (effet venturi) crée une baisse de pression engendrant l'aspiration de l'échantillon de fumée dans la ligne chauffée jusqu'à la cellule de mesure. Le débit d'aspiration de l'échantillon est réglé à 300 l/h environ. Il permet des temps de réponse très courts, ce qui est essentiel pour mesurer des phénomènes rapides de variations des

concentrations du mercure. L'absence de pompe limite le nombre des interventions de maintenance sur le système.

#### 4.2.1.8.6. *Le système de calibrage*

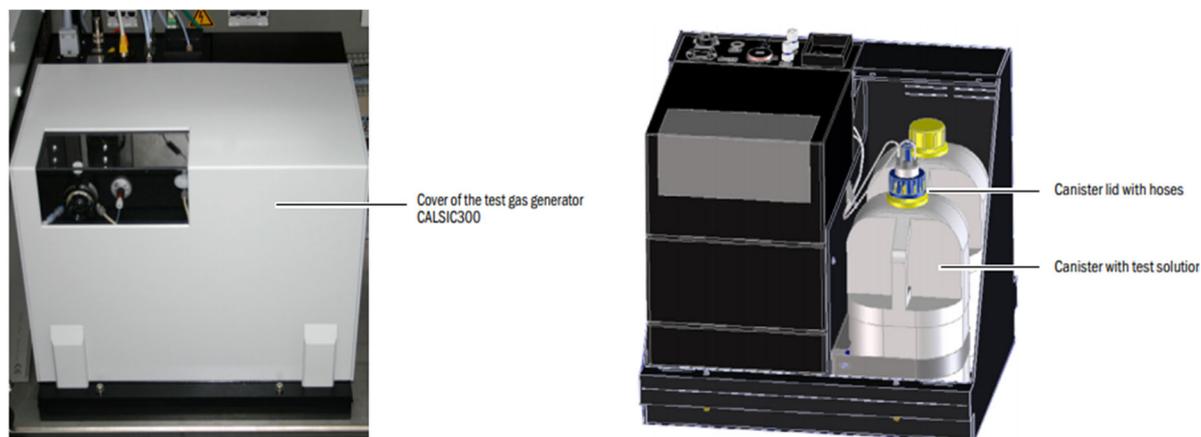


Figure 22: Calibrateur Sick Mercem 300Z (Calsic)

Pour la vérification de la linéarité et du point d'échelle, un générateur de gaz d'essai, le Calsic 300, peut être installé sur le Mercem 300Z. C'est un calibrateur du même type que l'HovaCAL (voir § 4.2.1.5.3). Ses composants fournis par IAS sont pilotés par le Mercem300Z.

Il suffit d'indiquer au logiciel de l'interface de l'analyseur Mercem 300Z la valeur à générer. La vitesse de la pompe péristaltique prélevant la solution de  $\text{HgCl}_2$  dans le réservoir du générateur et un débit d'air comprimé à 2 bar permettent de générer la concentration souhaitée. La solution de  $\text{HgCl}_2$  passe à l'état de vapeur dans un vaporisateur chauffé à  $200^\circ\text{C}$ . Le gaz pour étalonnage ainsi généré est injecté en tête de sonde, passe par la ligne chauffée, puis le convertisseur haute température et enfin la cellule de mesure. Il est ainsi possible de tester l'appareil sur la gamme de 0 à  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ou au-delà, et ainsi tester à la fois l'efficacité de conversion du four haute température et la réponse en sensibilité du banc optique (linéarité).

Le temps de mesurage doit être suffisamment long pour que la mesure puisse se stabiliser et pour purger le vaporisateur de la solution de  $\text{HgCl}_2$ .

#### 4.2.1.8.7. *Etapas de fonctionnement*

- Aspiration du gaz à mesurer par un éjecteur traversé en permanence par de l'air instrument.
- Les fumées sont extraites avec un débit compris entre 2,5 et 6,7 l/min (150 à 400 l/h) dans la sonde.
- Conversion thermique de l'ensemble des composés du mercure en mercure élémentaire dans la cellule de mesure à double enveloppe chauffée à  $920^\circ\text{C}$  (convertisseur non catalytique).
- Mesure de la concentration en mercure par photométrie UV selon la technologie de spectrométrie d'absorption UV Zeeman directement dans la cellule chauffée.
- Rejet de l'échantillon par l'éjecteur.



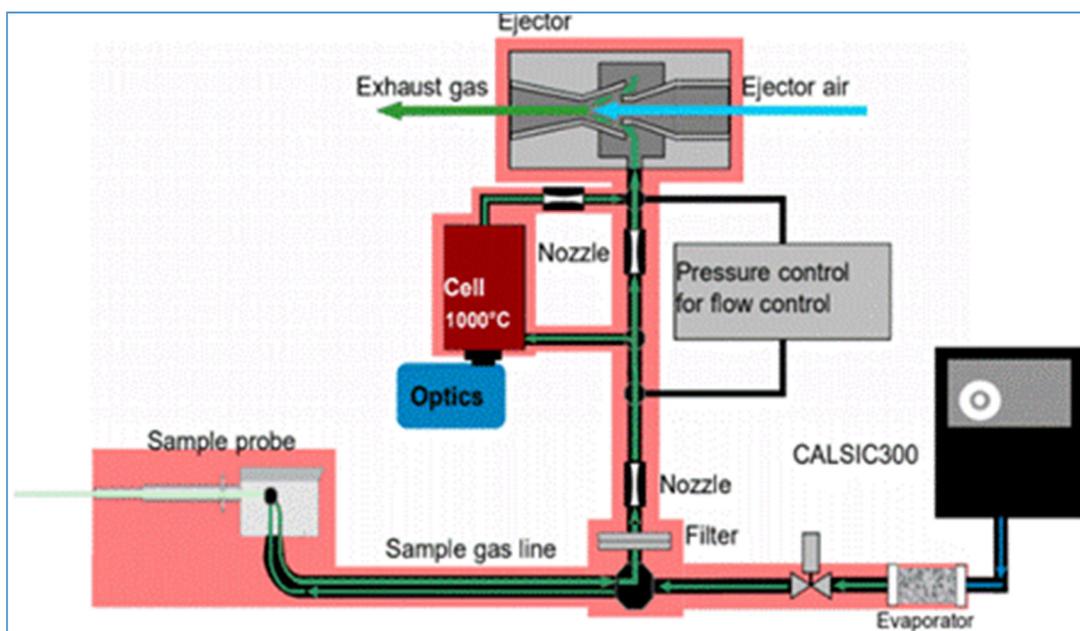


Figure 23: Trajet du gaz dans le MERCEM 300Z

#### 4.2.1.9. Envéa (Mercury instrument) – SM4

##### 4.2.1.9.1. Sonde/Convertisseur

Le système de prélèvement incluant la sonde, le module de dilution et le convertisseur catalytique est entièrement chauffé afin que le mercure ne soit pas condensé dans la sonde. Ce système est monté directement en cheminée évitant tout transport de mercure réactif (le mercure ionique).

L'échantillon de fumées extrait en continu grâce à un éjecteur passe par l'unité de dilution à travers un filtre à particules chauffé et nettoyé automatiquement par rétro-soufflage. L'échantillon dilué passe ensuite par le convertisseur catalytique qui fonctionne à basse température, autour de 200°C.

##### 4.2.1.9.2. La ligne de transport de l'échantillon de la sonde à l'analyseur

Elle est chauffée à 50°C. La conversion du mercure en Hg<sup>0</sup> ayant lieu au niveau du point de prélèvement, le transport du mercure élémentaire à cette température ne pose aucun problème d'adsorption.

##### 4.2.1.9.3. L'analyseur

Le principe utilisé est la spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide. Ce système est différent de la spectrométrie par fluorescence qui mesure le rayonnement émis par les atomes de Hg désexcités à la longueur d'onde 253,7 nm. Ici le détecteur mesure le signal qui n'est pas absorbé par les atomes de mercure pour en déduire leur concentration.

Deux types d'analyseur existent : UT 3000 pour les mesures en cheminée et VM 3000 pour les mesures *process*.

La particularité du SM4 pour les mesurages en cheminée est qu'il contient une unité d'amalgamation en amont du détecteur (piège à mercure ou « GoldTrap »). Sa surface en or ultra-pur capture le mercure qui est ensuite relâché brusquement lorsque le collecteur en or est chauffé à une température de 700°C. De l'air instrument est utilisé comme gaz vecteur pour amener le mercure vers le détecteur. On s'affranchit ainsi des effets des interférents présents dans le gaz échantillonné. L'air instrument passe par un filtre à charbon pour le débarrasser de toute trace de mercure qui pourrait fausser la mesure. Ce piège à mercure présente un intérêt pour les très faibles teneurs en mercure en pré-concentrant le mercure avant la mesure.

##### 4.2.1.9.4. Système de calibration

Le module de calibration MC-3000 pour Hg élémentaire est un générateur automatique de gaz étalon dans l'armoire analyseur. Le gaz étalon est généré par la méthode de la vapeur saturante et envoyé dans la sonde.

#### 4.2.1.9.5. Plage d'acquisition

Le SM-4 aval avec l'unité d'amalgamation « GoldTrap » fonctionne selon des cycles de mesure qui durent entre 2 et 4 minutes. Sur l'usine A, le cycle était de 4 minutes. Les valeurs fournies étaient des moyennes sur 1,5 minute toutes les 4 minutes.

Le SM-4 amont, lui, n'a pas de « GoldTrap » et fournit donc des valeurs moyennées toutes les minutes. Les moyennes 30 minutes sont calculées à partir de ces données minutes ou toutes les 4 minutes.

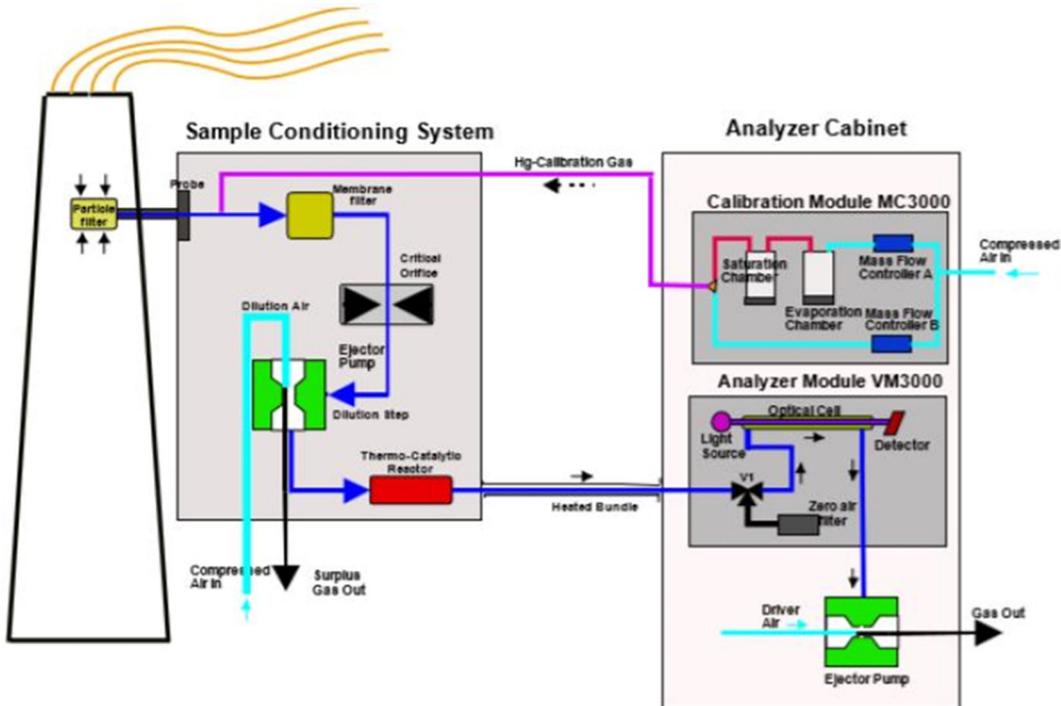


Figure 24: Schéma analyser SM4 monté en amont (gaine au lieu de la cheminée)

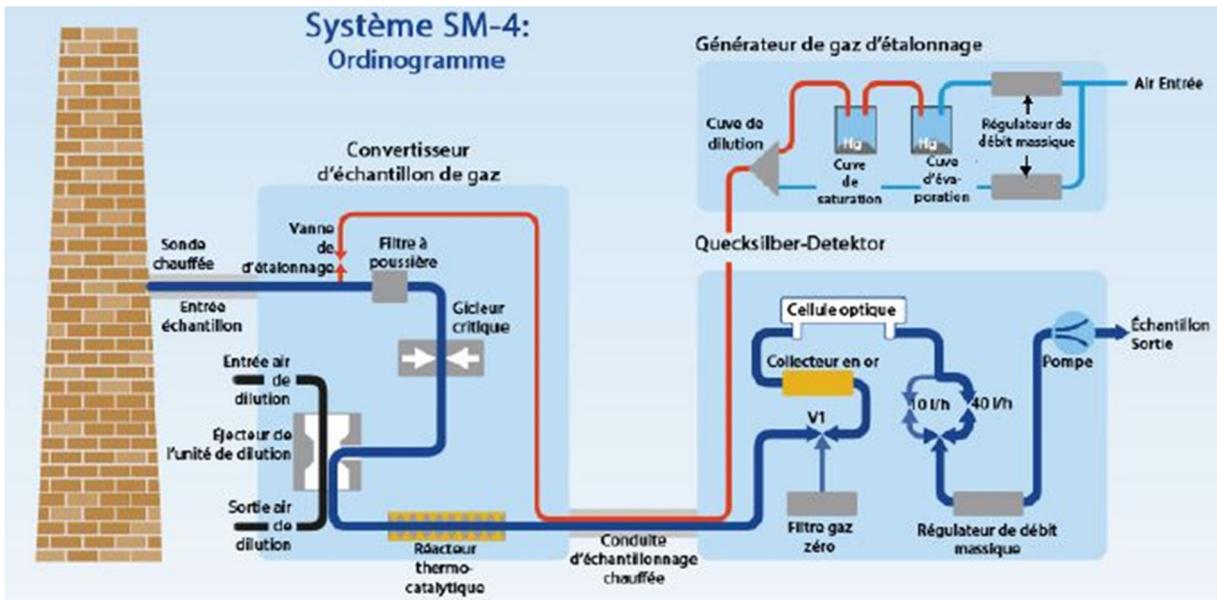


Figure 25: Schéma analyser SM4 monté en aval

#### 4.2.1.10. Envéa (Mercury instrument) – SM5

L'AMS SM-5 d'Envéa est en cours de certification par le TÜV Rheinland et n'a donc pu être testé dans le cadre d'ESSEVA. Une attestation de TÜV Rheinland du 11/12/2020 indique que le SM5 a passé de manière satisfaisante les essais de laboratoire en vue de sa certification dans la gamme 0-5 µg/m<sup>3</sup> (et d'autres gammes

complémentaires). Les essais du TUV sur deux sites (CVE et cimenterie) compléteront la procédure pour une certification QAL1 planifiée pour l'été 2021 pour l'activité incinération.

Les informations sur cet appareil émanent exclusivement du constructeur.

#### 4.2.1.10.1. *Sonde/ligne de prélèvement*

Le prélèvement extractif est réalisé sans dilution au moyen d'une sonde chauffée (200°C), revêtue d'un traitement de surface spécifique et équipée d'un filtre céramique. L'échantillon de fumées extrait en continu passe à travers un filtre à particules chauffé et nettoyé par rétro-soufflage automatique.

La ligne en PFA est chauffée à 180°C pour éviter la perte du mercure ionique par condensation. Sa longueur maximum (certification QAL 1) est de 60 mètres.

#### 4.2.1.10.2. *Convertisseur/Analyseur*

L'échantillon est porté à 950°C au travers d'un four dont la fonction est de convertir thermiquement toutes les formes de mercure ionique en mercure élémentaire Hg°.

Le principe de conversion thermique haute température est associé à un photomètre à absorption atomique à vapeur froide (*Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, CVAAS*). Pas de catalyseur.

#### 4.2.1.10.3. *Système de calibrage*

Le SM-5 ne requiert pas de calibrateur intégré. En effet, selon Envéa, sa stabilité et sa robustesse permettent d'éviter la dérive de ses mesures et donc de s'affranchir du besoin de le recalibrer fréquemment.

Les systèmes d'injection de Hg° (contrôle du photomètre) ou de Hg<sup>2+</sup> (contrôle du système complet) pour suivi QAL3 sont toutefois disponibles en option.

#### 4.2.1.10.4. *Plage d'acquisition*

Le SM-5 fournit une mesure toutes les secondes. La valeur minute résulte des valeurs secondes mesurées pendant cette minute. Le temps de réponse inférieur à 120 secondes permet de détecter des pics même courts.

#### 4.2.1.10.5. *Gamme de certification*

Gamme de certification QAL1 0-5 µg/m<sup>3</sup>

Gammes supplémentaires : 0-30; 0-45; 0-100; 0-1000 µg/m<sup>3</sup>

Gamme de mesure maximum : 0-2500 µg/m<sup>3</sup>

#### 4.2.1.10.6. *Spéciation Hg<sup>2+</sup>/Hg<sup>0</sup>*

La spéciation est disponible en option.

#### **4.2.1.11. Durag HM 1400 TRX2**

Le système de mesure est constitué de trois parties :

- la sonde de prélèvement,
- la ligne chauffée qui transporte l'échantillon gazeux,
- le convertisseur et l'analyseur dans l'armoire

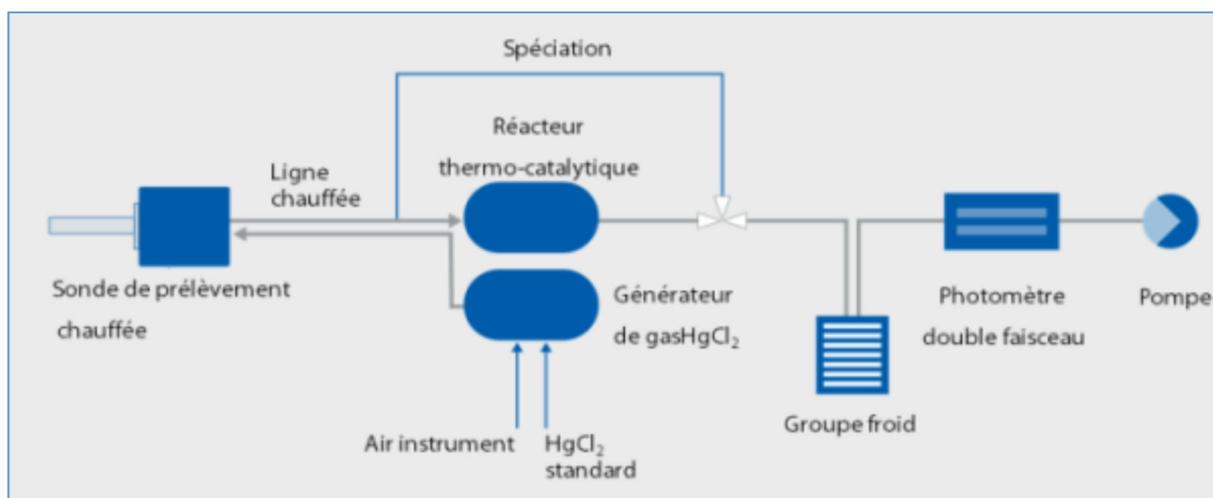


Figure 26: Schéma du principe de fonctionnement du HM 1400 TRX2 de DURAG

#### 4.2.1.11.1. Sonde/Ligne prélèvement

Le système de prélèvement inclut le tube de prélèvement relié à la cheminée puis la sonde, ainsi que la ligne de prélèvement qui est entièrement chauffée (température de 185 °C) afin que le mercure ne soit pas adsorbé par condensation le long de la ligne.

La sonde de prélèvement est équipée d'un filtre à particules situé en tête de ligne de prélèvement.

L'échantillon de fumées est extrait en continu grâce à une pompe placée en aval de l'ensemble de l'analyseur.

#### 4.2.1.11.2. Le réacteur thermo-catalytique

En sortie de la ligne de prélèvement, l'échantillon gazeux passe à travers un réacteur thermo-catalytique porté à 300 °C dont la fonction est la transformation du mercure ionique ( $Hg^{2+}$ ) en mercure zéro ( $Hg^0$ ).

A la sortie du réacteur, le gaz ne contient plus que du mercure métal  $Hg^0$  qui est un gaz non soluble dans l'eau dont la pression de vapeur est élevée.

L'échantillon gazeux réagit avec le catalyseur et les composés acides tels que  $NO_x$ , halogènes ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ , Fluor et  $HCl$ ) ainsi que  $SO_2$  sont absorbés. Du fait de la rétention des composés acides, le réacteur perd lentement de son efficacité catalytique.

Cette perte d'activité catalytique peut générer sur le long terme une dérive de la mesure. Elle est cependant contrôlée par injection de mercure ionique et corrigée au fil du temps lors des « span check » (calibrage en concentration - cf. ci-dessous). L'appareil comportant deux fours convertisseurs, quand le premier atteint la limite basse de son activité, le système bascule soit automatiquement, soit manuellement sur la 2<sup>e</sup> charge sans interruption du fonctionnement de l'appareil. Cette limite basse peut être choisie par l'opérateur. La charge épuisée peut alors être remplacée lors de la maintenance de l'analyseur.

Le réacteur catalytique est suivi d'un système de refroidissement de l'échantillon gazeux avec un groupe froid à 3 °C et l'humidité résiduelle est maintenue constante à 0,7 %.

#### 4.2.1.11.3. L'analyseur

Le principe utilisé est la photométrie avec l'utilisation de la propriété du mercure à absorber la lumière UV à une longueur d'onde de 253,7 nm.

Le photomètre est équipé d'un double faisceau avec une cellule de mesure de référence et une cellule de mesure du gaz à mesurer.

Le gaz passe d'abord dans la cellule de mesure puis dans un absorbeur de mercure composé de charbon iodé et enfin le gaz débarrassé du mercure passe dans la cellule de référence.

Le ratio de l'intensité de la cellule de mesure du gaz échantillonné sur la cellule de référence est utilisé pour calculer la quantité de mercure mesurée dans la cellule.

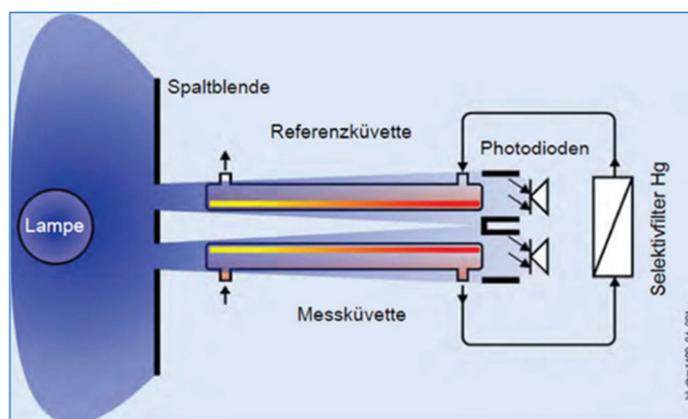


Figure 27: Principe d'analyse par photométrie

#### 4.2.1.11.4. Le système de calibration

L'appareil installé sur le site est calibré automatiquement 1 fois par semaine avec une injection en concentration d'une solution de mercure ionique  $HgCl_2$  (durée de l'opération : 10 minutes). Le système comprend un bidon rempli d'une solution de mercure ionique avec une mesure de niveau et une mesure de débit massique ainsi qu'une pompe péristaltique.

#### 4.2.1.12. Gaset CMM

##### 4.2.1.12.1. La technologie GASMET

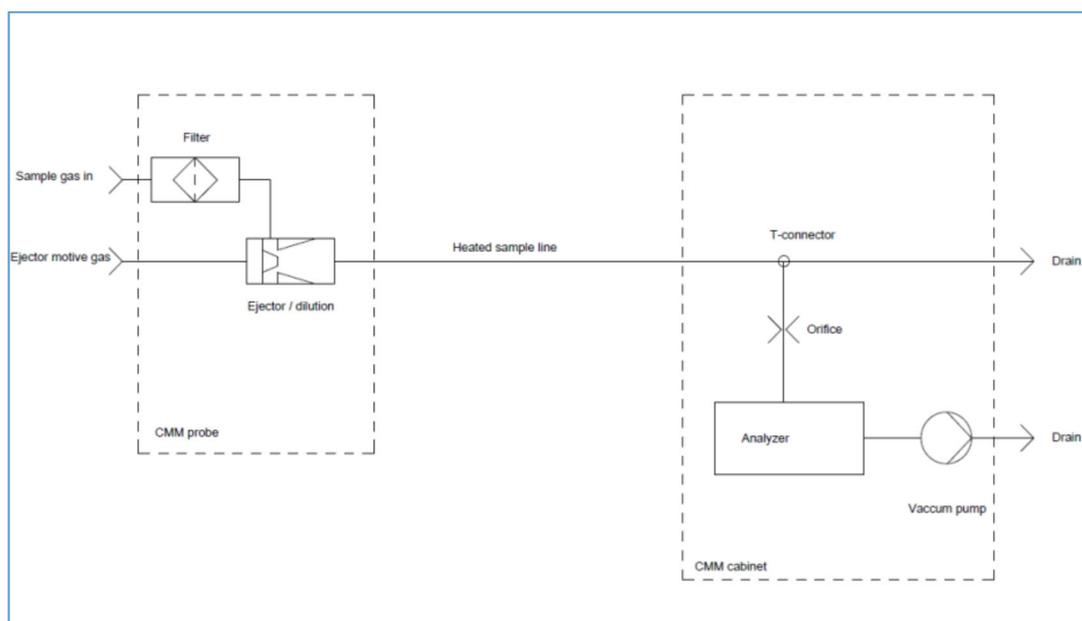


Figure 28: Schéma de principe de l'analyseur en continu GASMET CMM

L'appareil est de type extractif. Il mesure le mercure total (pas de spéciation possible).

Il se compose des éléments suivants :

##### 4.2.1.12.2. Système de prélèvement :

- Une sonde de prélèvement en acier inoxydable recouvert de verre avec un système de dilution au 1 :50<sup>e</sup> du gaz échantillonné ainsi qu'un filtre également en acier recouvert de verre. Le gaz de dilution est de l'azote synthétique produit à partir d'air comprimé par un générateur d'azote intégré à l'appareil. La dilution a pour but d'éliminer l'effet de « quenching » (cf. ci-dessous). La sonde est également équipée d'un système de rétro-soufflage à l'air comprimé (rétro-soufflage à deux niveaux en deux temps)
- Une ligne chauffée à 180 °C en Téflon-PFA qui transporte le gaz vers l'armoire d'analyse.

#### 4.2.1.12.3. *Armoire climatisée de mesurage :*

L'armoire comprend:

- Le système de conditionnement de l'air comprimé et le générateur d'azote,
- Une unité de calibrage,
- L'analyseur de mercure :

L'analyseur comprend un convertisseur thermo-catalytique de mercure ionique en mercure élémentaire. Il s'agit d'un four fonctionnant à une température de 700°C.

Le mesurage de mercure est réalisé directement après le convertisseur pour éviter toute réoxydation du mercure. La technologie de mesure mise en œuvre est la *CVAFS* (spectroscopie de fluorescence atomique à vapeur froide). Dans la *CVAFS*, les atomes de mercure absorbent la lumière émise avant de restituer les photons peu de temps après : c'est la fluorescence. Il suffit alors de mesurer cette énergie restituée.

La fluorescence atomique est très sélective puisque seuls les atomes de mercure sont excités. Il n'y a pas d'interférence avec le  $\text{SO}_2$  contrairement à l'absorption atomique.

Cependant pendant la période où l'atome de mercure est excité des collisions peuvent se produire entre le mercure et d'autres molécules telles que l' $\text{O}_2$ . L'énergie est alors transférée du mercure à l' $\text{O}_2$ . C'est l'effet « *quenching* ». La dilution à l'azote (gaz non « *quencher* ») permet de limiter cet effet et garantit la précision de la mesure. Le CMM de Gaset est conçu pour que cet effet d'extinction de l' $\text{O}_2$  soit réduit à néant. Trois dispositions y contribuent principalement : la dilution à 1:50, le vide dans la cellule d'échantillonnage et le capteur d'oxygène interne pour des ajustements à la marge. Les tests *QAL1* confirment le respect des exigences requises pour l'interférence croisée de l' $\text{O}_2$ .

L'analyseur se compose :

- D'une lampe à vapeur de mercure émettant de la lumière UV à la longueur d'onde spécifique pour le mercure : 253,7 nm.
- De la cellule échantillon où le flux de gaz traverse le faisceau UV provenant de la lampe.
- Du détecteur UV à tube photomultiplicateur capable de détecter des photons uniques, monté à 90° par rapport à la lampe UV pour ne pas altérer la mesure à cause de la lumière émise par la lampe à vapeur de mercure.
- Des pièges lumineux qui éliminent les lumières parasites.

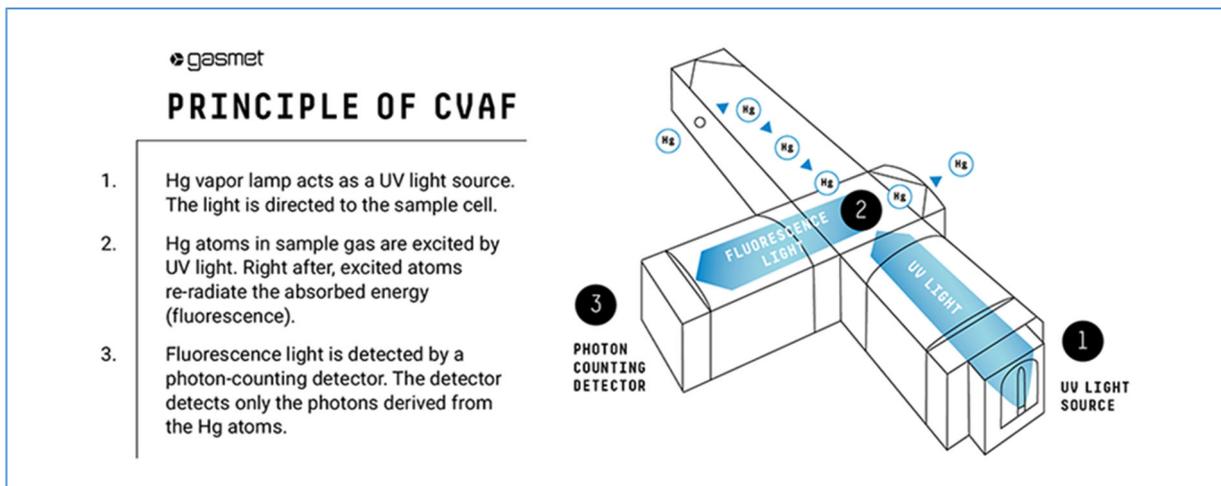


Figure 29: Principe d'une mesure par CVAF (Cold Vapor Atomic Fluorescence)

Le système est calibré au moyen d'un générateur de mercure, de façon automatique à une fréquence journalière (fréquence réglable).

- L'ajustage du zéro est réalisé à partir de l'azote synthétique.
- L'ajustage en concentration est réalisé à partir du  $\text{Hg}^0$  stocké dans l'appareil.



L'appareil peut également intégrer un système de calibrage automatique permettant l'établissement des cartes de contrôles prévues dans le contrôle « QAL 3 » ; ce système certifié est appelé « AutoQAL » (option non installée sur l'appareil en test à l'usine D). Les tests automatiques de dérive de zéro et de la concentration sont réalisés chaque jour. Le mercure utilisé est du mercure ionique ( $\text{HgCl}_2$ ). L'efficacité du convertisseur peut alors également être testée ainsi que l'intégrité de l'appareil (absence d'absorption du mercure ionique)

#### 4.2.1.13. *Thermo Fisher Mercury Freedom Watson*

##### 4.2.1.13.1. *Sonde/Convertisseur:*

Deux types de sondes existent selon les conditions de prélèvement.

Le modèle 83i peut travailler dans une ambiance plus complexe avec de fortes teneurs en poussières, ce qui est le cas le plus souvent des mesures *process*. Pour limiter au maximum la présence de poussières dans l'échantillon à analyser, la sonde dispose d'une boucle d'échantillonnage plus rapide mais aussi d'un filtre. A noter que le filtre est recouvert d'une matière inerte, la silice, pour prévenir les réactions avec le mercure.

Le modèle 85 est adapté aux mesurages en cheminée, avec des fumées déjà épurées, d'où un design simplifié, une taille et un poids réduit, comparé à la sonde 83i.

La sonde de prélèvement est accompagnée d'un coffret de commande, contrôleur de sonde modèle 82i, qui permet à la fois :

- de contrôler la température de la sonde (220°C),
- de mesurer le débit et la pression de la boucle d'échantillonnage,
- de déclencher automatiquement le rétro-soufflage du filtre,
- et de faire passer le gaz d'étalonnage à travers la sonde

Le convertisseur est de type thermo-catalytique et fonctionne à une température de 760°C. Le fait qu'il soit directement dans la sonde permet de minimiser la perte de mercure ionique ( $\text{Hg}^{2+}$ ) dans la ligne de transport jusqu'à l'analyseur. Tout le mercure ionique est converti en mercure élémentaire qui ne se dépose pas sur la ligne contrairement au mercure ionique dont le transport est plus problématique car il réagit avec les cendres (particules organiques en particulier) qui peuvent se déposer dans la boucle d'échantillonnage en amont du filtre et condense à plus basse température.

Le catalyseur est dans un tube en céramique que l'on peut remplacer.

##### 4.2.1.13.2. *Fonctionnement*

Le prélèvement des fumées se fait grâce à un tube Venturi. Le gaz prélevé passe par une boucle d'échantillonnage à grande vitesse. Une petite quantité des fumées (250 ml/min) est aspirée par une pompe à vide à travers le filtre. Cette petite quantité passe par un module de dilution à l'azote qui permet de réduire l'influence de l'humidité sur la mesure mais rend aussi l'échantillon moins réactif.

Puis elle traverse le convertisseur (qui transforme le Hg ionique en  $\text{Hg}^0$ ) ou le *by-pass* pour la mesure du  $\text{Hg}^0$  seul (donc aucune mesure de  $\text{Hg}^{2+}$ ).

Elle finit dans l'analyseur qui mesure le Hg élémentaire (dans les deux cas de conversion)

Dans notre étude, après quelques jours en mode spéciation, l'analyseur a été utilisé avec le mesurage de Hg total (donc conversion du  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{Hg}^0$  élémentaire et affichage du Hg total).

Le rétro-soufflage se fait avec un mélange d'air ambiant sec et d'azote (venant du générateur d'azote). L'injection se fait soit en tête de sonde soit dans le système d'aspiration de la sonde ce qui permet de nettoyer le filtre. Le rétro-soufflage a pour but de chasser les cendres qui peuvent obstruer l'aspiration des fumées mais aussi réagir avec le mercure des fumées et fausser la mesure de mercure.

Le ratio de dilution est fixé lors du calibrage en concentration pour que la valeur mesurée par l'analyseur soit égale à la valeur du gaz pour étalonnage.

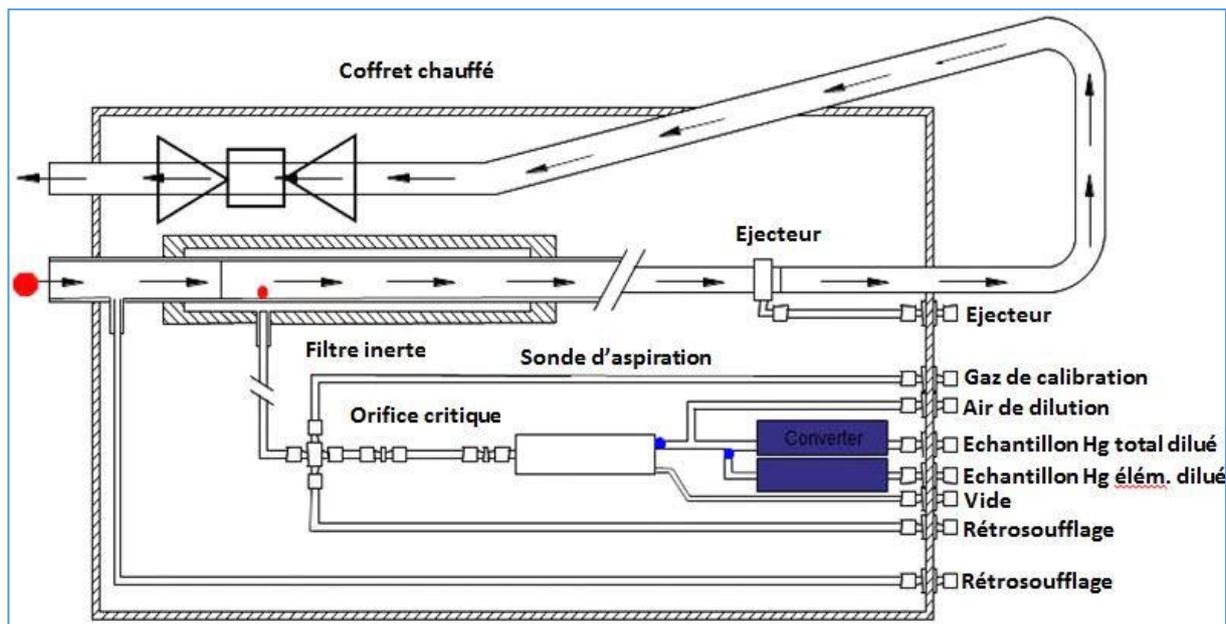
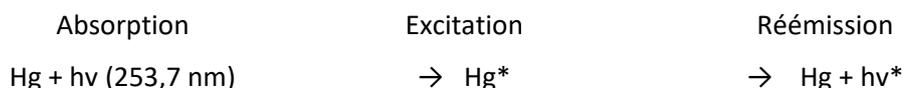


Figure 30: Schéma conception Thermo Fisher

#### 4.2.1.13.3. Méthode de mesure :

L'analyseur WATSON utilise la technique de la **fluorescence atomique à vapeur froide** qui consiste à émettre une lumière dans l'ultraviolet (à 253,7 nm) excitant les atomes de mercure qui réémettent à la même longueur d'onde en se désexcitant soit :



Leur désexcitation provoque la réémission de cette même lumière captée par un photomultiplicateur puis convertie. Le tube photomultiplicateur va donc détecter la lumière ultraviolette émise par la réaction de fluorescence. L'intensité lumineuse est proportionnelle à la concentration en  $\text{Hg}^0$  présente dans la cellule de mesure de l'analyseur.

#### 4.2.1.13.4. Le générateur d'azote

La dilution de l'échantillon avec de l'azote plutôt qu'avec de l'air ambiant est utile pour les mesures de très faibles quantités de mercure (inférieures à  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) car elle limite l'effet de « *quenching* ».

Ainsi la limite de détection est divisée par 5 quand on utilise la dilution azote par rapport à la dilution par l'air ambiant pour un même ratio de dilution (souvent 1:40).

On passe d'une limite de détection d'environ  $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (dilution 1:40 à l'air ambiant) à  $0,008 \mu\text{g}/\text{m}^3$  avec de l'azote.

Pour éviter l'utilisation de bouteilles d'azote, Thermo Fisher a développé un générateur d'azote à partir d'air ambiant qui peut être intégré au niveau de l'armoire analyseur.

#### 4.2.1.13.5. Le(s) système(s) de calibrage

Il existe 2 systèmes de calibrage.

Tout d'abord le modèle 81i. C'est un générateur de vapeur de mercure élémentaire, sous forme de coffret, que l'on peut ajouter au niveau de l'armoire. Il dispose d'une source de Hg. Il permet une calibration automatique en concentration directement sur l'analyseur ou à partir de la sonde. Plusieurs gammes de calibration sont possibles :  $0,2\text{-}20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ;  $1\text{-}50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ;  $4\text{-}30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Sa limite est qu'il ne permet pas de tester le convertisseur car le mercure est directement sous forme élémentaire.

Le système de calibration Hovacal, « *Hot Vapor Calibrator* », est un générateur de mercure ionique (voir § 4.2.1.5.3), requis pour contrôler la dérive du convertisseur qui a été utilisé pour la certification de l'AMS par le TÜV. Ce système permet de calibrer aussi en  $\text{Hg}^0$ . Ce n'est pas un produit propre à Thermo Fisher. Cependant une

connexion est prévue au niveau de chaque type de sonde de prélèvement. La fréquence de contrôle avec l'Hovacal est déterminée par l'intervalle de maintenance du système. Pour le Freedom Mercury, l'intervalle de maintenance déterminé lors des tests menés pour sa certification est d'un mois.

Nota bene : Nouvelle version du Freedom Mercury.

Cette nouvelle version dénommée « Watson » sur laquelle le générateur d'azote est installé de base. était en 2020 en cours de re-certification TÜV sur la plage de 0 à 5 µg/m<sup>3</sup>. Nous ignorons si Thermo Fisher poursuit la démarche.

#### 4.2.1.13.6. Plage d'acquisition

Le Watson fait une moyenne des mesures toutes les 10s. Les six moyennes 10s servent pour la moyenne 1 min (point minute) et à partir des 30 points minute on obtient la moyenne 30 min.

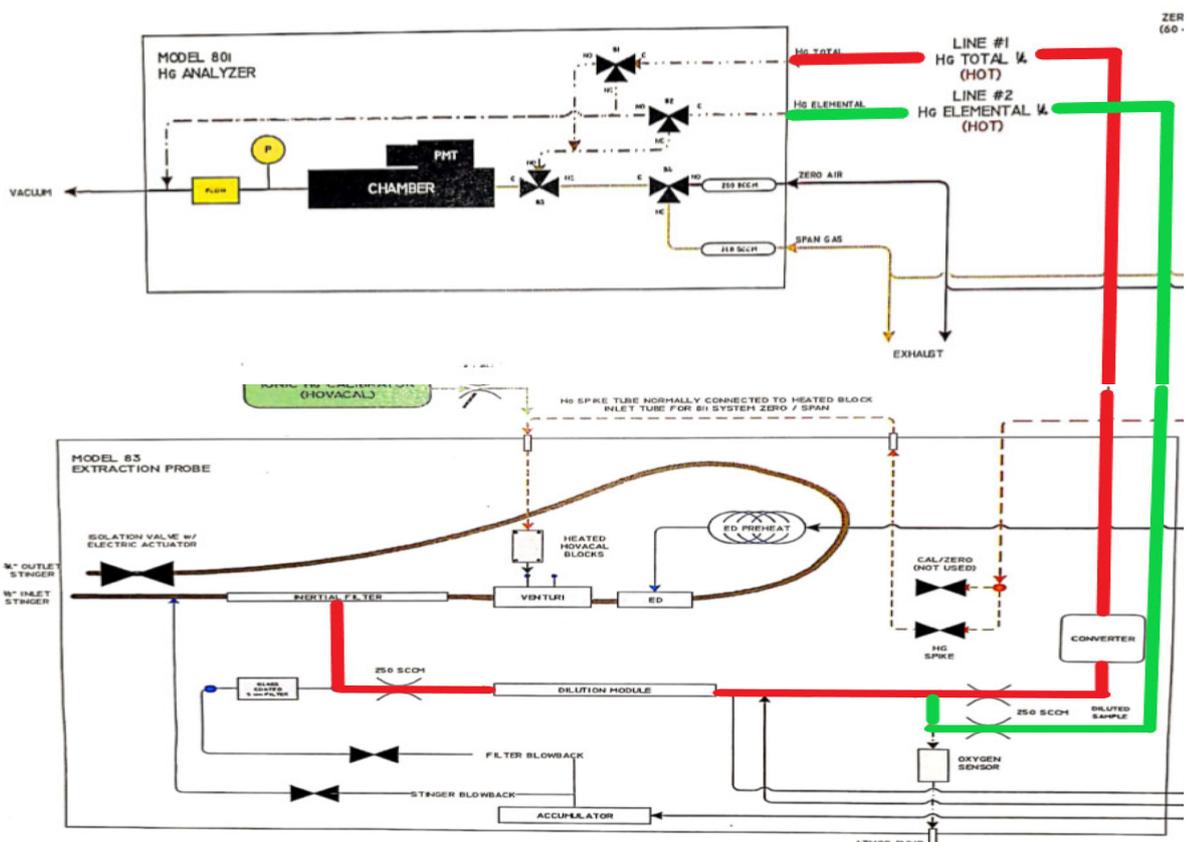


Figure 31: Composition du WATSON et trajet des fumées

Notre expérience de cet appareil, seulement sur gaz brut, tant sur l'usine A que sur l'usine C a été satisfaisante même si sur l'usine C l'appareil a rencontré des difficultés dues à l'encrassement, peut être dues à une fuite de tube de chaudière ayant rendu les cendres collantes.

Un exploitant ayant utilisé plusieurs appareils de Thermo Fisher nous a confirmé que c'est un appareil fiable, excellent pour des essais, mais peut-être un peu sensible pour un fonctionnement industriel.

Thermo Fisher a décidé en 2020 d'assurer la maintenance de ses appareils en Europe depuis les Pays-Bas.

#### 4.2.1.14. PS Analytical Sir Galahad 2

Le système de mesure du PS Analytical Sir Galahad 2 est constitué de trois parties :

- La sonde de prélèvement avec le convertisseur,
- La ligne chauffée qui transporte l'échantillon gazeux,
- Le système d'analyse

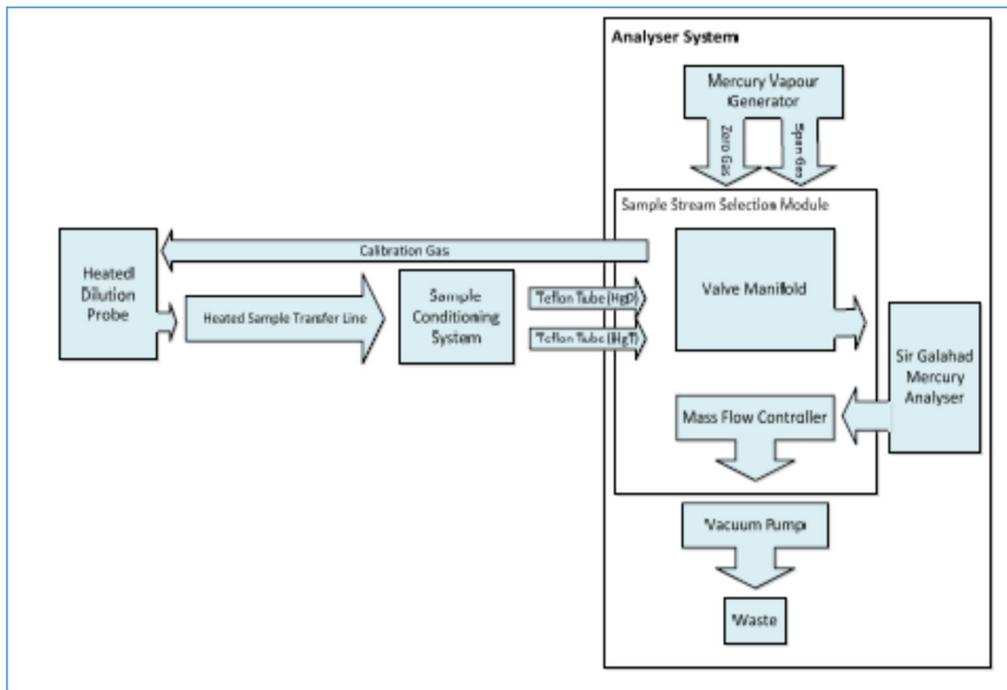


Figure 32: Principe de mesure de l'appareil PS Analytical Sir Galahad 2

#### 4.2.1.14.1. Sonde/Ligne de prélèvement

La sonde de prélèvement est équipée d'une boucle rapide en amont afin d'éviter la saturation éventuelle en mercure de la sonde. Au niveau de la sonde, il est procédé à une dilution d'un facteur 40 du gaz échantillonné. On passe ainsi de 0,2 l/min à 8 l/min en entrée de la ligne chauffée à 180 °C. La ligne est garnie intérieurement de téflon pour éviter les phénomènes d'adsorption de mercure en surface (donc les pertes) ainsi que les modifications de spéciation du mercure en ligne. La ligne de transport de l'échantillon du point de prélèvement en cheminée au point d'entrée du réacteur thermo-catalytique était de 20 m pour l'appareil PS Analytical testé en cheminée sur l'usine B.

#### 4.2.1.14.2. Réacteur thermo-catalytique et piège à amalgamation à l'or

Le module de spéciation comprend 2 voies. La voie 1 transfère le gaz prélevé vers le réacteur thermo-catalytique pour réduire en mercure zéro la totalité du mercure ionique présent en amont afin de mesurer le mercure total. La voie 2, équipée d'un adsorbant d' $\text{HgCl}_2$  permet de ne mesurer que la forme  $\text{Hg}^0$  du mercure total. La concentration en  $\text{HgCl}_2$  est calculée par différence.

Le réacteur thermo-catalytique fonctionne à une température de 700 °C.

En sortie des 2 voies, une ligne d'échantillonnage commune, chauffée, transfère l'échantillon vers un piège à amalgamation à l'or qui collecte l'ensemble des formes de mercure. Le piège, qui fonctionne à 800 °C convertit la forme de mercure  $\text{HgCl}_2$  en  $\text{Hg}^0$ . Le mercure collecté est ensuite désorbé thermiquement avec un gaz vecteur, azote ou argon, qui assure le transfert du mercure désorbé vers le détecteur. Le mercure total et le mercure élémentaire sont ainsi mesurés. Le piège à amalgamation à l'or apporte une sélectivité par l'affinité entre les 2 composés or et mercure, conduisant à la désorption du seul composé mercure.

Pour assurer la continuité de la mesure, 2 pièges sont disposés en parallèle avec un temps de dépôt de 1 minute et un temps d'émission de 1 minute par piège. Les 2 pièges fonctionnent alternativement : 1 piège est en cours de prélèvement d'échantillonnage et l'autre piège est en cours d'analyse.

#### 4.2.1.14.3. Analyseur

Le principe de mesure de l'analyseur est la fluorescence atomique à vapeur froide.

La limite de détection est de 0,1 pg soit 0,1 ng/Nm<sup>3</sup> pour un échantillon d'un litre.

Après l'analyseur, la ligne est équipée d'une mesure de débit massique suivie d'une pompe qui assure le prélèvement de l'échantillon gazeux à travers les pièges en or.

#### 4.2.1.14.4. *Système de calibrage*

L'appareil installé sur le site est calibré avec un générateur de mercure gazeux, PSA 10.536. Le générateur de mercure gazeux peut produire un gaz d'étalonnage ( $\text{Hg}^0$ ) entre  $1.7 - 3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Sur le site la courbe d'étalonnage est générée automatiquement 1 fois par semaine avec un gaz d'étalonnage de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

#### 4.2.1.14.5. *La description du cycle complet d'une spéciation*

Un cycle de mesure avec spéciation comprend successivement 2 mesures consécutives en Hg total puis 2 mesures en  $\text{Hg}^0$ . Deux mesures consécutives sont espacées de 1 min 12 s.

Un cycle de mesure dure 4 mn 48 s.

#### 4.2.1.15. *Opsis système 400 (DOAS)*

Opsis propose des appareils utilisant la technique dite *DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)* qui permet de mesurer de nombreux composés gazeux, dont le mercure. Une lampe au xénon émet un faisceau à large spectre (lumière visible, infrarouge et ultraviolette). Les molécules présentes dans le gaz absorbent une fraction du rayon lumineux dans la longueur d'onde qui leur est propre, ce qui permet de déterminer leur concentration. (Voir étude INERIS en Annexe 1)

Pour mesurer le mercure, OPSIS propose plusieurs configurations dont les suivantes :

- Extraction de la gaine de fumée au moyen d'une sonde, d'un échantillon du gaz ; le gaz est transporté par une ligne chauffée vers un convertisseur du mercure ionique en mercure élémentaire et le mercure total est mesuré par technique *DOAS*. Opsis peut proposer la fonction spéciation dans cette configuration.
- Même système d'extraction, de transport, de conversion et de mesurage avec, en plus, le mesurage d'autres substances comme  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .
- Emission du faisceau lumineux directement à travers la gaine de fumée, réception du côté opposé et envoi du signal par fibre optique à l'armoire d'analyse.

Dans cette dernière configuration (directe ou *in situ* ou *cross stack* ou *in duct*), le mercure ionique n'est pas converti et l'appareil ne mesure donc que le mercure élémentaire.

La figure ci-dessous illustre le mesurage du mercure total avec prise d'échantillon, gaine chauffée, convertisseur du mercure ionique, analysé par système *DOAS OPSIS*

- (a) du mercure total ;
- (b) du mercure total et d'autres substances.

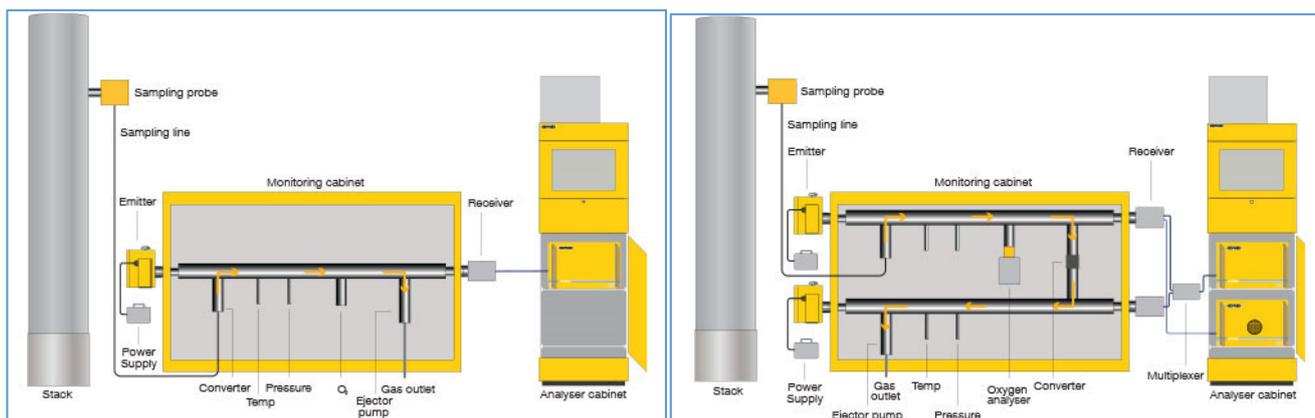


Figure 33: Mesurage Opsis avec prise d'échantillon (a) du mercure total (b) du mercure total et d'autres substances - Site [www.opsis.se](http://www.opsis.se)

La Figure 34 ci-dessous illustre le mesurage sans prise d'échantillon, du seul mercure élémentaire,  $\text{Hg}^0$ , par émission du faisceau dans la gaine et transfert du récepteur par fibre optique à l'analyseur fonctionnant selon le système *DOAS* d'OPSIS.

- (a) schéma général
- (b) détail

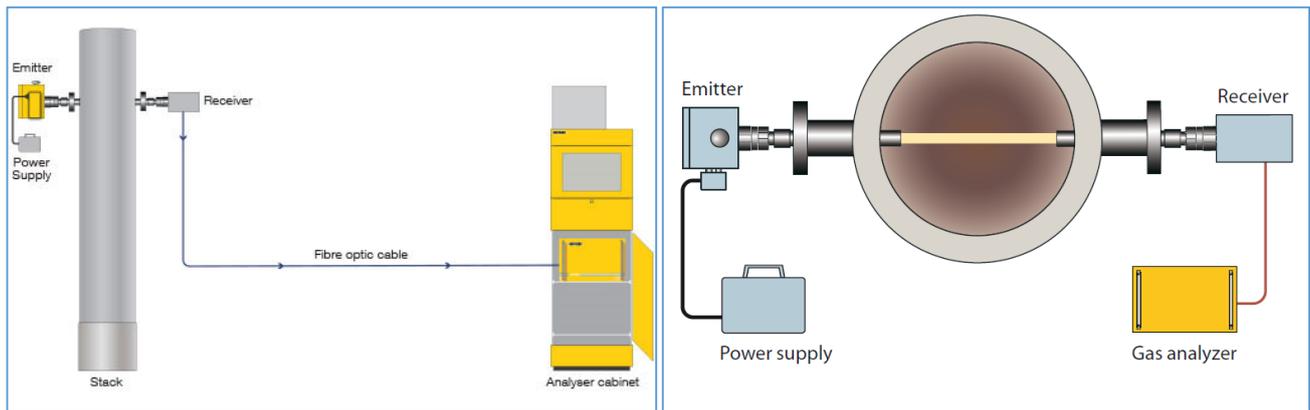


Figure 34: Mesurage du mercure élémentaire seul directement dans la gaine par système DOAS OPSIS - Site [www.opsis.se](http://www.opsis.se) et communication personnelle OPSIS

NB : Bien que ce ne soit pas représenté dans les schémas ci-dessus, il est aussi possible en configuration *in situ*, moyennant l'adjonction d'un dispositif d'analyse complémentaire, de mesurer d'autres substances en même temps que le mercure élémentaire (voir ci-dessus).

Dans la mesure où, en sortie chaudière de CVE (voir Tableau 20), une partie du mercure est présent dans les gaz bruts sous forme métallique, le système DOAS en configuration *in situ* peut être utilisé comme analyseur amont pour piloter la régulation d'injection de réactif. De fait, l'important pour la régulation est de savoir le plus tôt possible qu'un pic arrive et pas nécessairement de connaître précisément son amplitude, bien que ce soit une information utile pour décider du niveau d'injection d'un adsorbant technique (adsorbant imprégné par exemple). Par ailleurs, il peut être important de connaître la teneur en mercure élémentaire en amont car celui-ci est le plus difficile à capter dans le TF (injection éventuelle dans ce cas d'un réactif dopé aux halogènes).

Le mode de fonctionnement *in situ* peut aussi être utilisé en cheminée (*cross-stack*) ou en position intermédiaire (*in-duct*), en parallèle d'un AMS mesurant le mercure total, pour une meilleure compréhension du comportement du mercure dans le *process*.

En effet, du fait de l'absence d'échantillonnage, l'appareil en configuration *in situ* a un temps de réponse plus court qu'un appareil extractif (*ex situ*). Il est beaucoup moins sensible à l'encrassement et nécessite moins d'entretien. D'autre part, la simplicité du dispositif et notamment l'absence de convertisseur conduisent à un coût réduit par rapport à un AMS mesurant le mercure total.

Signalons seulement pour les sites encombrés qu'il faut, en configuration *in situ*, pouvoir installer 2 brides opposées de 50 cm de long (pas forcément diamétralement et pas nécessairement après une grande longueur droite). En configuration extractive (pour pouvoir mesurer le mercure total), il convient de s'assurer de l'homogénéité de la concentration en gaz sur la section de mesurage ou de choisir un point représentatif de la concentration moyenne, comme pour toutes prises d'échantillon de composés sous forme gazeuse, et d'un emplacement d'au moins 2,5 m de large pour l'armoire de mesure à moins de 30 m (longueur de la ligne chauffée) de la prise d'échantillon.

Selon Néréides, représentant en France d'Opsis, le mesurage du mercure (total ou élémentaire) est effectué par les analyseurs de la série UV AR600 qui sont certifiés QAL1 pour toutes les configurations proposées. Le mesurage du mercure élémentaire en *process* est proposé par le système référencé 400BASIC incluant l'analyseur UV AR600 et l'ensemble des éléments nécessaires à ce mesurage (fibre optique, émetteur et récepteur, logiciel ...). Le mesurage du mercure total à l'émission est proposé par le système référencé 400HG incluant le même analyseur UV AR600 et l'ensemble des éléments nécessaires (système de prélèvement des gaz chauffé, convertisseur de mercure, émetteur et récepteur ...). La référence AR602Z/NHg mentionnée dans le certificat QAL1 serait la dénomination donnée à l'analyseur spécifiquement utilisé dans le cadre des essais QAL1 avec le TÜV, l'analyseur fourni dans le cadre de ces essais étant un AR600. La certification QAL1 du AR602Z/NHg serait donc applicable à l'ensemble de la série d'analyseurs AR600, intégrant le système de mesurage *in-situ* et le système de mesurage extractif pour le mercure total.

Nous n'avons pas pu essayer cet appareil dans le cadre d'ESSEVA mais en avons eu de bons échos par différents exploitants en France et à l'étranger.

#### 4.2.1.16. P-AMS

Il existe des appareils portables, dits *P-AMS*, qui permettent un mesurage discontinu du mercure élémentaire et du mercure total si l'on dispose d'une ligne de prélèvement permettant le refroidissement, la condensation de la vapeur d'eau et dépoussiérage par filtration. Moins performants que les appareils fixes, ils permettent toutefois de procéder à des investigations rapides. On trouvera des informations à leur sujet dans le Livrable 1 de Mimosa (Antonini Gérard, 2018) pp. 58-60. Voir aussi Note de bas de page n° 22 et § 2.2.5.9.

#### 4.2.2. Mesurage ponctuel - SRM

La méthode de référence normalisée (*SRM*) pour le mesurage du mercure est décrite par la norme EN 13211 (voir § 2.2.5.7). C'est une méthode manuelle par filtration et par barbotage dans une solution acide. Après traitement des filtres et des solutions d'absorption, les échantillons sont analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique selon la norme EN 1483.

Cette méthode détermine la concentration en mercure total et prend donc en compte le mercure particulaire et gazeux sous forme  $Hg^0$  (mercure élémentaire) et  $Hg^{2+}$  (mercure ionique). La fraction particulaire du mercure est piégée sur un filtre en quartz. Le barbotage est effectué dans une solution de permanganate de potassium et d'acide sulfurique (option retenue pas les laboratoires de contrôle qui sont intervenus sur les sites ESSEVA), ou dans une solution de dichromate de potassium et acide nitrique, qui piègent le mercure élémentaire et le mercure ionique ( $Hg^0$  et  $Hg^{2+}$ ).

Compte tenu des faibles quantités recherchées, les précautions doivent être prises pour assurer un mesurage fiable. Par exemple, parmi celles indiquées par la norme NF EN 13211 :

- la sonde d'échantillonnage et le filtre (extérieur au conduit de cheminée) doivent être maintenus à une température d'au moins 20°C au-dessus de celle de l'effluent gazeux ; si le matériel est en titane la température doit être maintenue à 180°C ou plus ; ceci pour éviter la condensation du mercure dans cette partie de la ligne d'échantillonnage.
- usage de matériaux précis pour la ligne d'échantillonnage, par exemple pour les tubulures de connexion, de préférence PTFE de longueur limitée ; ces tubulures, non chauffées, sont rincées après chaque mesurage avec une solution de  $H_2O_2$  ou de chlorure d'hydroxylamine qui est versée dans le premier absorbeur de façon à récupérer le mercure qui aurait pu se déposer dans la tubulure ;
- stockage à moins de 6°C de l'échantillon et maintien au frais jusqu'au laboratoire d'analyse ;
- analyse sous 2 semaines, etc.

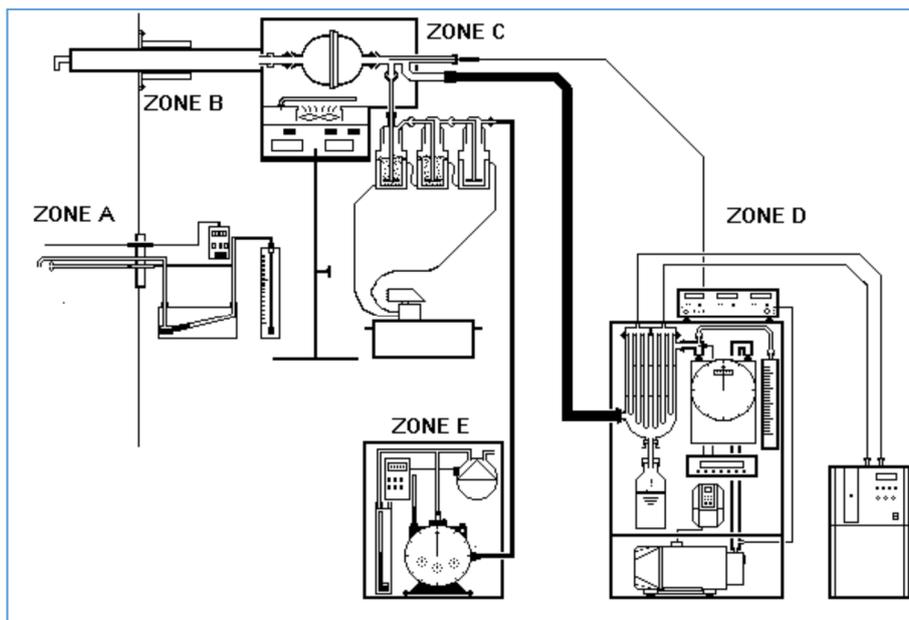
De plus, les discussions que nous avons eues avec les laboratoires intervenus dans le cadre d'ESSEVA nous amènent à recommander :

- le refroidissement des absorbeurs à moins de 6°C pendant le mesurage pour assurer une bonne captation dans la solution de barbotage et éviter l'évaporation de la solution d'absorption,
- le flaconnage en verre brun pour transfert de l'échantillon jusqu'au laboratoire d'analyse.

On trouvera dans l'annexe 2 du compte-rendu des essais sur le site C (voir Annexe C) un descriptif de la procédure employée sur le terrain par les deux laboratoires de contrôle, LECES et CME, lors de la mise en œuvre de la *SRM* sur ce site. L'un d'eux a mis en œuvre une variante permettant la spéciation entre  $Hg^0$  et  $Hg^{2+}$ . Voir ci-après.

La Figure 35 montre le principe de prélèvement du mercure particulaire et du mercure gazeux.

Sur les photos ci-dessous on peut voir les dispositifs de filtration extérieurs à la cheminée avec un filtre chauffé en boîtier calorifugé et porte-filtre, tubes et dispositif de dérivation en titane (Figure 36.a) ou en verre borosilicaté (Figure 37.a), tubulures de connexion en PTFE et absorbeurs de barbotage (Figure 36.a et b et Figure 37.a et b). Sur la Figure 37.b on voit les barboteurs disposés dans un boîtier de refroidissement. On ne distingue pas sur les photos les absorbeurs vides de solution mais emplis de gel de silice (*silica gel*) montés derrière les absorbeurs de barbotage pour protéger la pompe sèche et le compteur.



<u>Zone A</u> :	Mesure de débit et température (pression différentielle, pression statique)
<u>Zone B</u> :	Sonde de prélèvement en verre chauffée à 160°C.
<u>Zone C</u> :	Filtre chauffé à 160°C et dérivation des gaz après filtration
<u>Zone D</u> :	Système de prélèvement de la ligne principale (mesure O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> et vapeur d'eau)
<u>Zone E</u> :	Système de prélèvement secondaire (barbotage avec solutions d'absorption pour Hg)

Figure 35: Schéma de principe du prélèvement particulaire et gazeux de mercure – Laboratoire CME Environnement

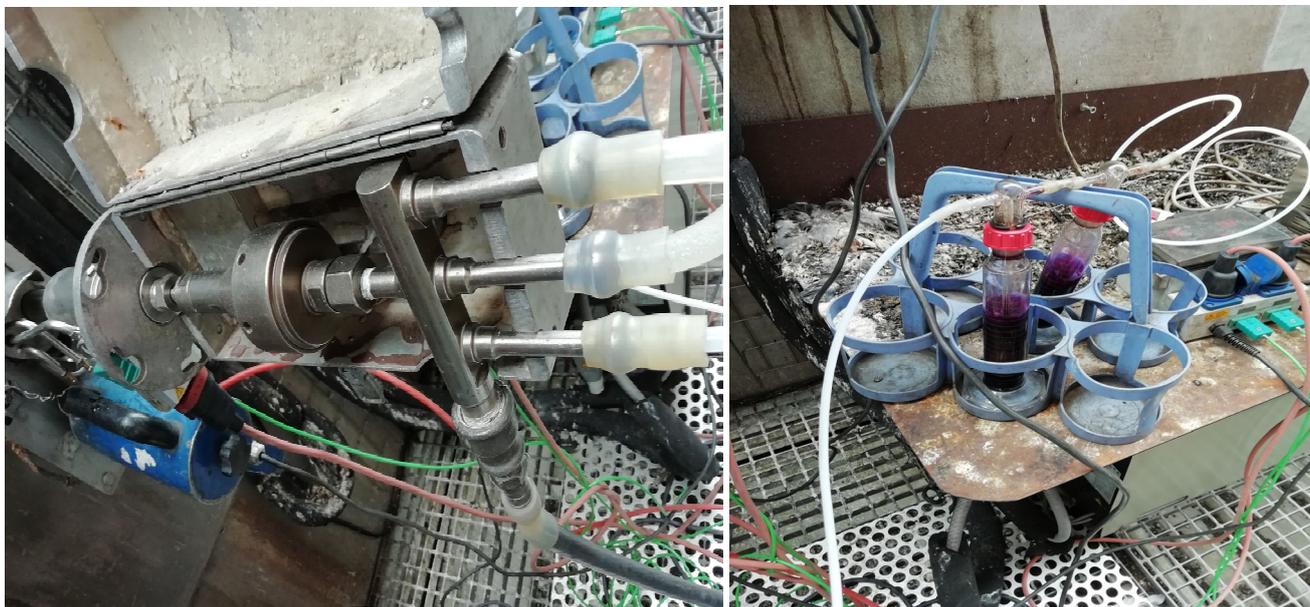


Figure 36: Usine C – (a) Prélèvement à la cheminée, filtre en boîtier calorifugé (avec dispositif de dérivation en titane) (b) Tubulures de connexion en PTFE et barboteurs – SRM, Laboratoire LECES

### SRM adaptée en spéciation.

La SRM est définie sans spéciation. Sur l'usine B, CME a réalisé les 5 campagnes d'analyses avec une adaptation de la SRM en spéciation, tant sur gaz brut (sortie EF) qu'en cheminée. Lors de la 2<sup>e</sup> campagne (du 08/01/2019), CME a procédé en parallèle à des prises d'échantillon avec et sans spéciation (voir Annexe 2 et Annexe B).

Sur l'usine C, CME a fait une campagne aussi avec la méthode en spéciation adaptée de la SRM (voir photos ci-dessous). Les autres ont été réalisées par LECES en application stricte de la SRM (voir photos ci-dessus).



La méthode mise en œuvre pour la spéciation est une adaptation de la méthode de référence (*SRM*), avec ajout de solutions d'absorption permettant de piéger séparément les deux formes de mercure. L'installation est un montage en série. L'échantillon prélevé par la sonde traverse un filtre qui retient le mercure particulaire, puis traverse la solution acide qui piège le  $Hg^{2+}$  et enfin le permanganate de potassium qui capte le  $Hg^0$ .



Figure 37: Usine C- Dispositif de prélèvement à la cheminée : (a) Filtre en boîtier calorifugé (avec dispositif en verre borosilicaté) et (b) Tubulure de connexion en PTFE et barboteurs refroidis –Adaptation de la *SRM*, Laboratoire CME

Accroître le volume de solution (80 ou 100 ml au lieu de 50) dans les absorbeurs et surtout les refroidir pendant la prise d'échantillon (surtout quand l'environnement est chaud comme pour l'échantillonnage de gaz brut en sortie de chaudière) permet d'améliorer le rendement de captation et pourrait permettre, dans le cas sans spéciation, de s'affranchir du 2<sup>e</sup> absorbeur (essais CME antérieurs). C'est ainsi que CME n'a pas mis de 3<sup>e</sup> absorbeur pour ses mesurages avec spéciation.

Les essais du 08/01/2019 de CME avec, en parallèle, *SRM* (sans spéciation) et adaptation en spéciation de la *SRM* ont donné des résultats quasi identiques sur le mercure total. Voir Annexe 2, § 8 et § 12.

#### 4.2.3. Pièges à sorbants (*sorbent traps*) - Echantillonnage de courtes et longues durées

Des systèmes de prélèvement en continu ont été développés en Allemagne et aux Etats-Unis qui permettent d'obtenir une valeur moyenne sur des périodes de quelques heures ou de plusieurs semaines.

La méthode repose sur l'adsorption du mercure sur les pièges adsorbants solides, composés de charbon actif ou de charbon iodé. La combinaison de pièges KCl ou échange d'ions Dowex® avec des pièges de charbon activé permet en outre la différenciation du mercure ionique et élémentaire dans les gaz de cheminée.

Cette méthode est reconnue aux Etats Unis par l'*US-EPA* (voir § 2.2.5.13). Elle est réputée plus précise en courte durée que la *SRM* par filtration et barbotage imposée aux organismes de contrôle en Europe. De plus, elle présente l'intérêt de permettre l'abaissement de la limite de quantification en augmentant la durée de prélèvement jusqu'à plusieurs jours, ce que ne permet pas la *SRM*. Cette méthode est décrite dans la norme expérimentale XP CEN/TS 17286. La démonstration de son équivalence à la *SRM* selon la norme NF EN 14793, en ferait une méthode alternative à celle-ci.

La manipulation des pièges est aisée et l'échantillonnage peut facilement être automatisé ce qui permet l'extension de la durée d'échantillonnage sur plusieurs heures, jours ou semaines, ce qui n'est pas possible avec la méthode de référence par barbotage.

Des comparaisons ont été réalisées sur sites industriels et ont montré l'équivalence avec la *SRM* (projet financé par VGB et associant GDF SUEZ, Enel et E.ON et l'Université de Magdeburg) ( INERIS Poulleau Jean, 2020), § 5.10.

La méthode est intéressante pour mesurer les flux en courtes et longues durées. Elle permet à l'exploitant de vérifier les dires d'un AMS.

Par ailleurs elle est reconnue MTD par le BREF incinération<sup>43</sup>.

#### 4.2.3.1. Le préleveur AMESA-M

Cet appareil a été utilisé en longues durées sur les 4 sites ESSEVA (A, B, C, D) et en courtes durées sur les sites B, C et D lors des campagnes de mesurage SRM par les laboratoires de terrain.

L'AMESA-M d'ENVEA - Mercury Instruments est un préleveur permanent pouvant être installé en position fixe qui utilise le principe du piégeage du Hg total (élémentaire, ionique et particulaire) sur des cartouches adsorbantes intégrées à une canne de prélèvement chauffée. Il permet la surveillance du mercure à l'émission dans la gamme 0,001-1000 µg/Nm<sup>3</sup>.

*Nota bene* : Comme indiqué dans la norme expérimentale XP CEN / TS 17286 (voir § 2.2.5.10), le « tube adsorbant est destinée à être utilisée dans des conditions de particules relativement faibles (généralement moins de 100 mg/m<sup>3</sup>) [...], la contribution du mercure dans la fraction particulaire est considérée comme négligeable (généralement moins de 5 % du mercure total). Toutefois, il convient de noter que le piège à sorbant « tient compte de la fraction de particules la plus fine prélevée avec les gaz de combustion, en plus de capturer le mercure en phase vapeur. » (Voir tableau d'analyse d'une cartouche en Figure 41.)

Toutefois, le manchon filtrant les poussières, qui est physiquement constitué de laine de quartz, n'a pas l'efficacité exigée pour les filtres lors de l'application de la norme EN 13211. Il pourrait y avoir encore des particules très fines, qui pénètrent dans les sections suivantes.

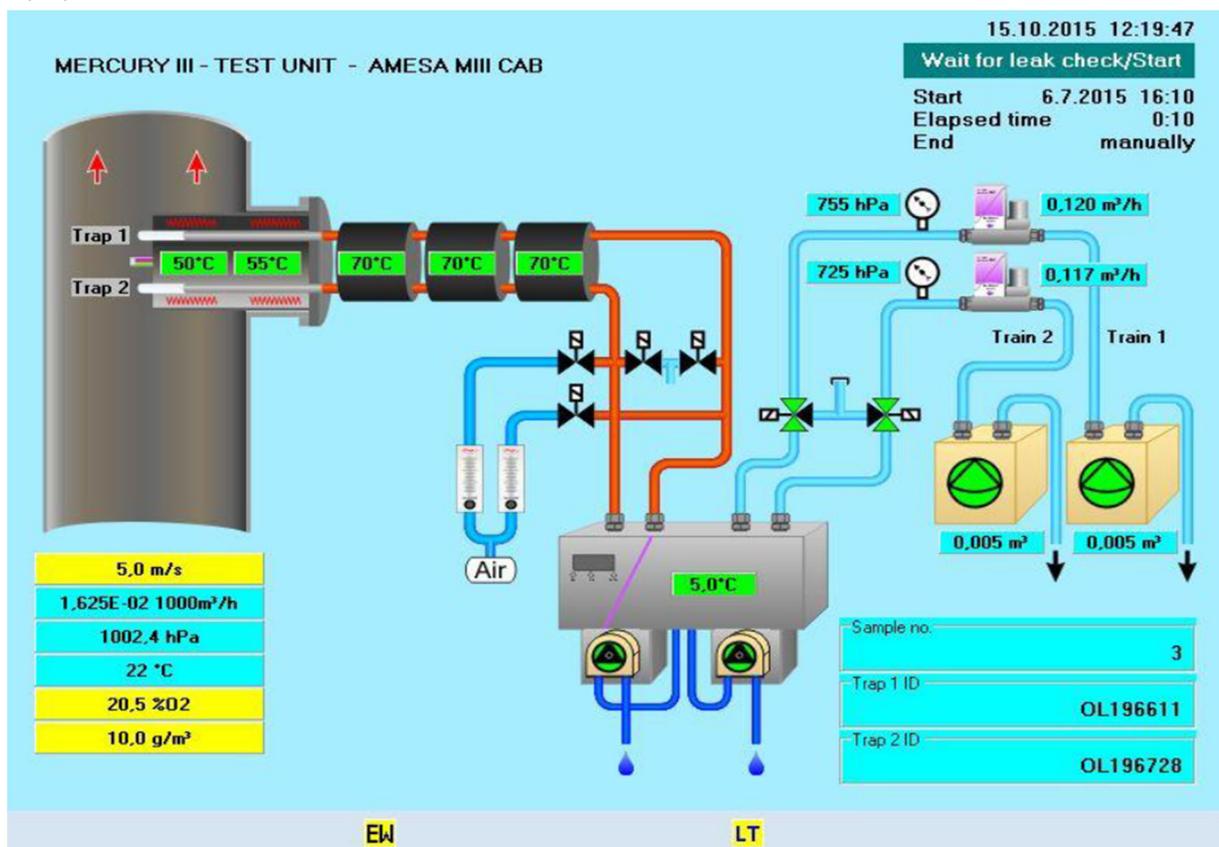


Figure 38: Synoptique de fonctionnement de l'AMESA-M

Le fonctionnement est le suivant :

<sup>43</sup> La note (5) de la conclusion MTD 4 dit : « (5) Pour les déchets des unités d'incinération à teneur en mercure faible et stable avérée (par exemple, les monoflux de déchets de composition contrôlée), la surveillance continue des émissions peut être remplacée par un échantillonnage à long terme [il n'y a pas de norme EN pour l'échantillonnage à long terme de Hg] ou par des mesures périodiques, à une fréquence minimale d'une fois tous les six mois. Dans ce dernier cas, la norme applicable est la norme EN 13211. »

- Le mercure gazeux (Hg élémentaire et formes ioniques de Hg) est recueilli sur les pièges adsorbants,
- L'échantillon de gaz extrait, prélevé au moyen d'une pompe à membrane, passe par un ombilical jusqu'à l'armoire de commande pour une détermination précise de son volume,
- L'échantillon de gaz est séché dans un refroidisseur,
- Il passe ensuite par un compteur volumétrique permettant la détermination du volume de gaz prélevé. La température et la pression du gaz sont mesurées afin de convertir le volume aux conditions normales de température et de pression,
- Enfin un débitmètre massique (mesure de pression) permet la régulation du débit prélevé.

La sonde de prélèvement chauffée à 180°C est équipée à son extrémité insérée dans le conduit de pièges (ou cartouches) de mercure appariés (à des fins d'assurance qualité) sur lesquels sont adsorbés le Hg<sup>0</sup> et le Hg<sup>2+</sup>. Chaque cartouche possède sa propre ligne de prélèvement. Un échantillon de gaz est extrait du conduit. Dans le cas d'un mesurage à des fins de surveillance en continu, les conditions de prélèvement doivent permettre de maintenir le débit de prélèvement proportionnel au débit des gaz dans le conduit.

Le refroidisseur électrique abaisse la température de l'échantillon à 5°C. La vapeur d'eau contenue dans le gaz se condense et est évacuée par la pompe péristaltique.

L'unité stocke les données d'échantillonnage sur un PC sans limite de temps.

Après chaque cycle d'échantillonnage, les pièges sont retirés et envoyés en Allemagne pour analyse par la société Lumex Analytics qui détermine la masse de mercure total selon la méthode de décomposition thermique EPA Method 7473 qui utilise l'analyseur Zeeman RA-915F. La méthode d'analyse peut-être appliquée lors de la mise en œuvre des méthodes de mesurage Method 30 B « *Determination of total vapor phase mercury emissions from coal-fired combustion sources using carbon sorbent traps* » et Method 12B (ou PS 12B) « *Specifications and test procedures for monitoring total vapor phase mercury emissions from stationary sources using a sorbent trap monitoring system* », référencées dans la réglementation de l'US EPA, au titre 40 du Code de l'Environnement (Code of Federal Regulations), Partie 75 Appendix K « *Quality Assurance and Operating Procedures for Sorbent Trap Monitoring Systems* ». Voir § 2.2.5.10.



Figure 39: Une cartouche Hg d'Amesa M

Les cartouches sont composées de 3 parties principales après le manchon de protection anti-poussière et la zone de protection pour la captation des acides S<sup>0</sup> :

- La section d'échantillonnage S<sup>1</sup> qui piège le mercure de l'échantillon de gaz prélevé ;
- La section S<sup>2</sup> pour contrôler que la section S<sup>1</sup> a bien récupéré tout le mercure (percée maximale permise de 5% de la masse de mercure de la section S<sup>1</sup>) ;
- La section S<sup>3</sup> (QA/QC, Assurance Qualité/Contrôle Qualité) pour contrôler que l'adsorbant a bien retenu le mercure, qu'il n'y a pas eu de fuite de mercure. Cette section est marquée avec une quantité connue (1000 ng ou 200 ng de mercure élémentaire Hg<sup>0</sup>, respectivement pour cartouches de longue et de courte durée). Le taux de récupération doit être compris entre 75% et 125%,
- chaque section est isolée de la suivante par un bouchon de séparation en laine de quartz.

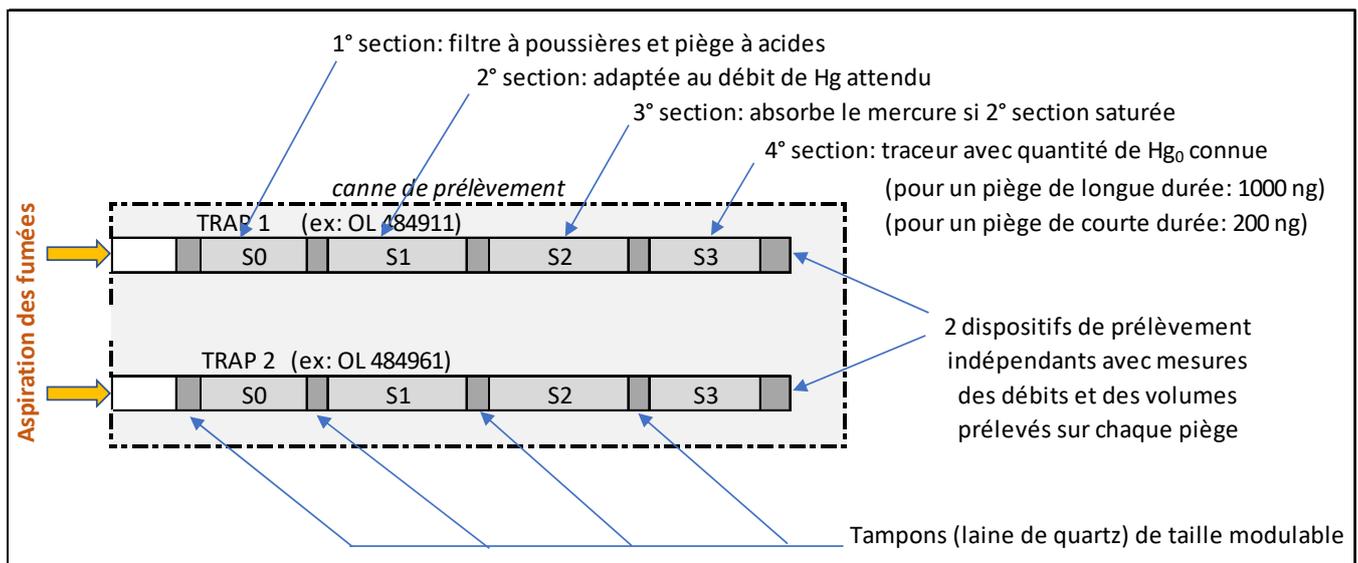


Figure 40 : Conception de la canne de prélèvement de l'Amesa M avec ses 2 cartouches

Results								
Trap ID Number	Mass Hg, ng P <sup>0</sup> Dust protection	Mass Hg, ng S <sup>0</sup> AGS	Mass Hg, ng S <sup>1</sup> Carbon	Mass Hg, ng S <sup>2</sup> Carbon	Mass Hg, ng S <sup>3</sup> Carbon	Mass Hg, ng oxidized Hg	Mass Hg, ng elemental Hg	Mass Hg, ng total
OLC081498	1,0	1,5	448,2	1,8	196,4 (spike 200)			452,5
OLC080943	1,0	0,1	415,9	1,4	194,4 (spike 200)			418,4

Figure 41: Résultats de cartouches jumelées Ames-M – Communication personnelle d'Envéa

Un test de fuite est réalisé à chaque changement de cartouche et, plus généralement, dès lors qu'il y a arrêt de prélèvement.

La masse totale de mercure est la somme des masses de mercure adsorbées par les sections S<sup>0</sup> (Acide Gas Scrubber), S<sup>1</sup> et S<sup>2</sup>.

La valeur retenue lors d'un prélèvement est la moyenne des concentrations mesurées dans les deux cartouches.

Pour valider les résultats des cartouches jumelées, les critères de la norme XP CEN/TS 17286<sup>44</sup> sont les suivants :

- ≤ 10% d'écart relatif si la concentration moyenne est > 1 µg/m<sup>3</sup>
- ≤ 20% d'écart relatif si la concentration moyenne est < 1 µg/m<sup>3</sup>
- ≤ 0,03 µg/m<sup>3</sup> en écart absolu

Si ces conditions ne sont pas satisfaites, il est indiqué d'invalider les données des pièges appariés ou, si certaines conditions<sup>45</sup> sont remplies, de consigner les résultats du piège ayant la concentration en mercure la plus élevée C'est ce qui est arrivé sur l'usine D pour le prélèvement du 18/6 au 3/7/2020.

#### 4.2.3.2. Préleveurs à spéciation

Ohio Lumex propose un système de *sorbent trap* utilisé aux Etats Unis comme référence (voir § 2.2.5.13). Il semble qu'Ohio Lumex ne propose que des cartouches de courte durée.

<sup>44</sup> Voir XP CEN/TS 17286, chapitre 9 : « Tableau 2 — Critères d'AQ/CQ pour toutes les mesures des pièges absorbants ».

<sup>45</sup> Conditions indiquées à l'article 12 de la norme XP CEN/TS 17286.

Ohio Lumex propose des cartouches permettant de faire la spéciation<sup>46</sup> entre  $Hg^0$  et  $Hg^{2+}$ . Voir figure ci-dessous.

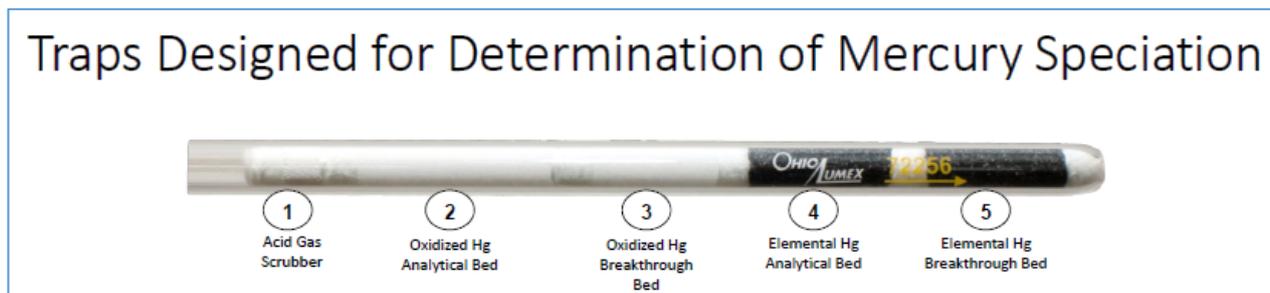


Figure 42: Une cartouche Hg à spéciation de Ohio Lumex – Courtoisie Ohio Lumex

Selon le fondateur d'Ohio Lumex, Josef Sipershteyn, il n'y a aucun lien juridique entre Ohio Lumex et Lumex Analytics. Cependant, la conception des pièges fournis par Lumex Analytics est conforme aux pièges de Ohio Lumex.

NB : Envéa peut, pour réaliser une spéciation avec l'AMESA-M, utiliser des tubes spécifiques comportant une section complémentaire permettant de capter le  $Hg^{2+}$ . Il faut être vigilant sur la température maximale d'utilisation de ces tubes (de l'ordre de 130 / 140°C) car au-delà le  $Hg^{2+}$  capté dans cette section serait désorbé et rejoindrait la section principale faussant la spéciation, mais sans remettre en cause la mesure du Hg total.

Nous n'avons pas essayé les préleveurs à spéciation durant les essais ESSEVA.

### 4.3. Comportement du mercure dans les CVE

#### 4.3.1. Mercure élémentaire et composés du mercure

En sortie de chambre de combustion des déchets, le mercure est présent dans les fumées principalement sous forme de mercure métallique ou mercure élémentaire ( $Hg^{el}$  ou  $Hg^0$ ) et pour partie de mercure ionique ( $Hg^{ox}$  ou  $Hg^{2+}$ ).

Notons tout de suite que le  $Hg^0$  n'est quasiment pas soluble dans l'eau. Présentant une faible faculté à être adsorbé, il s'adsorbe peu sur les charbons actifs non imprégnés.

Au contraire  $Hg^{2+}$  est soluble dans l'eau et les solutions de lavage des laveurs. Il s'adsorbe bien sur les charbons actifs même non imprégnés.

La littérature<sup>47</sup> indique sur la base de travaux expérimentaux que la capacité d'adsorption du  $HgCl_2$  sur les matières carbonées est environ 500 fois plus importante que celle de  $Hg^0$ .

La forme sous laquelle se présente le mercure (spéciation) est donc de première importance pour sa captation. Pour un traitement efficace il est nécessaire de comprendre l'interaction des paramètres entraînant la transformation d'une forme à l'autre au long de la chaîne d'incinération, dans le four, la chaudière et les différents éléments du traitement de fumées, de favoriser la forme ionique et d'éviter les situations provoquant la réémission de mercure capté.

Les paramètres qui influencent le passage d'une forme à l'autre sont nombreux et interfèrent entre eux. On consultera utilement deux documents parus à la suite de l'étude Mimosa, le Livrable 1 de cette étude (Antonini Gérard, 2018) qui donne une vue d'ensemble sur la question du mercure en incinération et un article récent (Romero Lina M., 2020) synthétisant les travaux de simulation du comportement du mercure dans le CVE, objet de cette étude Mimosa.

Ces paramètres sont principalement la température, la présence et la concentration d'oxygène, de composés chlorés, bromés, soufrés, nitrés ainsi que les réactifs injectés pour traiter les fumées et les conditions d'équilibre entre eux.

Les cendres volantes, selon leurs caractéristiques, notamment leur teneur en carbone imbrûlé, leur composition minérale (oxydes métalliques), leur surface d'adsorption spécifique, peuvent adsorber le mercure par

<sup>46</sup> Présentation de Ronny Claus GMB GmbH et John Weh, Lumex analytics "Application of speciation traps for mercury abatement techniques in lignite power plants", à l'atelier VGB du 5-6/12/2019 à Berlin.

<sup>47</sup> Le et al., 2013; Karatza et al, 1996a cités par (Romero Lina M., 2020)

physisorption, adsorption/amalgamation sur composés métalliques ou encore le lier par chimisorption. Néanmoins leur capacité de captation est bien moindre que celle du coke de lignite ou du charbon actif.

Le chlorure d'hydrogène, HCl, très présent dans les gaz de combustion de déchets est un oxydant puissant du  $Hg^0$ . Le dioxyde de soufre,  $SO_{2(g)}$ , aussi significativement présent dans les gaz de combustion de déchets, de même que le  $SO_{3^{2-}(g)}$  ont plusieurs effets sur l'oxydation du mercure. Le  $SO_{2(g)}$  est en compétition avec le mercure élémentaire pour son oxydation. Le  $SO_{3^{2-}(g)}$  est en compétition avec le mercure ionisé sur les sites d'adsorption (charbons actifs, catalyseurs de SCR...); il possède en effet des cinétiques d'adsorption plus rapide que le chlorure mercurique gazeux. Ainsi certains fournisseurs proposent des charbons actifs traités pour mieux capter le mercure. D'autres recommandent (pour les centrales à charbon) d'abaisser la température avant électrofiltre par exemple de  $160^{\circ}C$  à  $90^{\circ}C$  pour que le  $SO_{3^{2-}(g)}$  s'adsorbe sur les cendres volantes, permettant ainsi au charbon actif de capter le mercure.

### 4.3.2. Comportement du mercure dans les équipements d'une ligne de CVE

#### 4.3.2.1. Combustion et récupération de chaleur (Four-chaudière)

Le mercure élémentaire contenu dans les déchets est vaporisé rapidement (quelques minutes) après introduction dans le foyer ou avec un décalage correspondant au temps d'ouverture du contenant. Il produit dans les fumées brutes un pic haut et de courte durée. Au contraire, les déchets contenant des composés de mercure en mélange causeront dans les gaz bruts un pic de moindre amplitude mais durant plus longtemps. Voir figure ci-dessous.

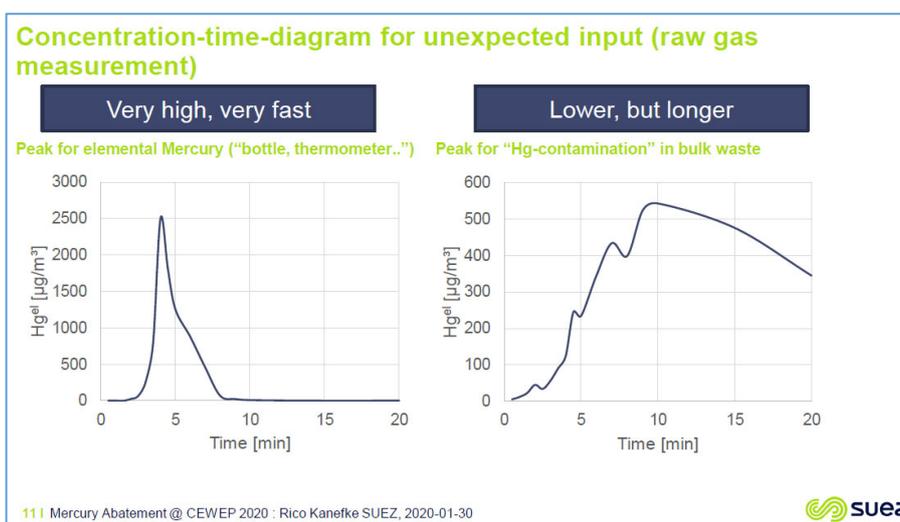


Figure 43: Allures de pics de mercure dans les fumées brutes d'incinération selon l'origine du mercure. Rico Kanefke, Suez, Atelier CEWEP, Düsseldorf, 30/1/2020

A la température de combustion ( $950-1200^{\circ}C$ ) le mercure est présent essentiellement sous forme élémentaire  $Hg^0$  et pour une très faible partie sous forme  $HgO$ . Lors du refroidissement dans la chaudière à partir de  $700^{\circ}C$ , du fait de la présence significative de l'élément chlore dans les gaz de combustion de déchets municipaux (typiquement  $600-1100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ , essentiellement sous forme d'acide chlorhydrique, HCl), le mercure s'oxyde principalement en  $HgCl_2$ , forme sous laquelle, selon les équations d'équilibre thermochimique, le mercure est théoriquement presque exclusivement présent (99%) à basse température (Romero Lina M., 2020) Voir figure ci-dessous.



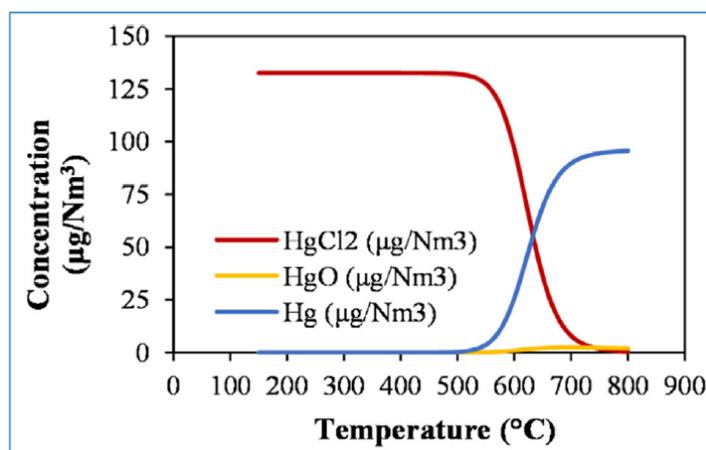


Figure 44: Effet de la température sur la spéciation du mercure dans un Centre de Valorisation Energétique des déchets municipaux - L.M. Romero et al, 2020

Cependant l'état d'équilibre n'est pas atteint dans la chaudière. Les hétérogénéités de la veine gazeuse et la présence de SO<sub>2</sub> font qu'une part du mercure reste sous forme élémentaire selon les conditions opératoires et la qualité des intrants, notamment les teneurs en HCl et en SO<sub>2</sub>.

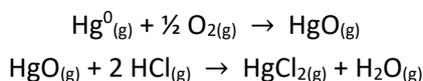
A 350°C il faut au moins environ 5000 mg/Nm<sup>3</sup> de HCl pour que tout le mercure présent se retrouve sous forme ionique. (Vosteen B., 2008). La teneur en HCl des gaz bruts de CVE est aujourd'hui typiquement de l'ordre de 400 à 1200 mg/Nm<sup>3</sup>. Mais la température sortie chaudière est bien inférieure à 350°C de sorte que la part de mercure élémentaire est faible malgré une teneur moindre en HCl.

Le tableau ci-dessous indique la proportion observée de Hg<sup>0</sup> sur gaz brut durant certains essais ESSEVA (voir Annexe 2) qui recoupe les informations de la littérature et les observations faites sur Mimosa.

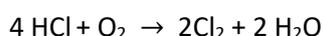
Tableau 20: Proportion de Hg<sup>0</sup> dans le mercure total sur gaz brut en incinération de déchets municipaux et assimilés

Source	Littérature	Usine Mimosa	Usine B en sortie EF à 175°C (mesures labo). Cf. Annexe 2, § 12	
			Typiquement	Extrêmes pendant essais
% de Hg <sup>0</sup>	5% à 25%	10 à 15%	8 à 12%	2 à 30%

Selon certains auteurs (Romero Lina M., 2020), l'oxygène présent dans les fumées de CVE (excès d'air par rapport à la stœchiométrie pour assurer une bonne combustion) ne réagit pas directement avec Hg<sup>0</sup> dans la plage de fonctionnement (180 – 300°C) mais favorise l'oxydation du mercure avec HgO agissant comme intermédiaire dans la formation de HgCl<sub>2</sub> (équations proposées par Hall et al en 1990<sup>48</sup>) :

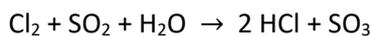


D'autres auteurs (Vosteen B., 2008), faisant suite à la mise en évidence, dans un incinérateur de déchets dangereux, d'une relation synchrone entre la concentration en SO<sub>2</sub>, qu'ils faisaient osciller à volonté, et la proportion de Hg<sup>0</sup> dans les fumées brutes, objectent que la réaction directe du Hg<sup>0</sup> avec HCl est inhibée chimiquement et font l'hypothèse que la chloration du mercure résulte, non directement d'une réaction avec HCl, mais avec Cl<sub>2</sub>, formé de manière intermédiaire en petite quantité dans les gaz de combustion par la réaction de Deacon sur le chlore :



L'accroissement de la proportion de mercure élémentaire proviendrait donc de la diminution de Cl<sub>2</sub> disponible résultant de l'augmentation de SO<sub>2</sub> (ainsi agent inhibiteur de l'oxydation du mercure par le Cl<sub>2</sub>), une plus grande partie du Cl<sub>2</sub> formé étant consommée par SO<sub>2</sub> selon la réaction de Griffin du chlore :

<sup>48</sup> Hall et al, 1990 cité par (Romero Lina M., 2020)



#### 4.3.2.2. Dépoussiéreurs

Le mercure est capté par les dépoussiéreurs avec les cendres volantes sur lequel il est adsorbé. Le mercure ionique s'adsorbe mieux que le mercure élémentaire.

##### 4.3.2.2.1. Electrofiltres

Les électrofiltres contribuent à oxyder le mercure élémentaire, notamment par réaction de celui-ci avec l'ozone formé par les décharges électriques aux électrodes, ce qui favorise son adsorption par les cendres volantes carbonées (imbrûlés) et sur les particules de petites tailles. L'adsorption est meilleure à basse température (< 270°C) (Antonini Gérard, 2018).

Les graphiques présentés par le VGB<sup>49</sup> (dans le cas des centrales charbon) sont éloquentes. Voir figure ci-dessous.

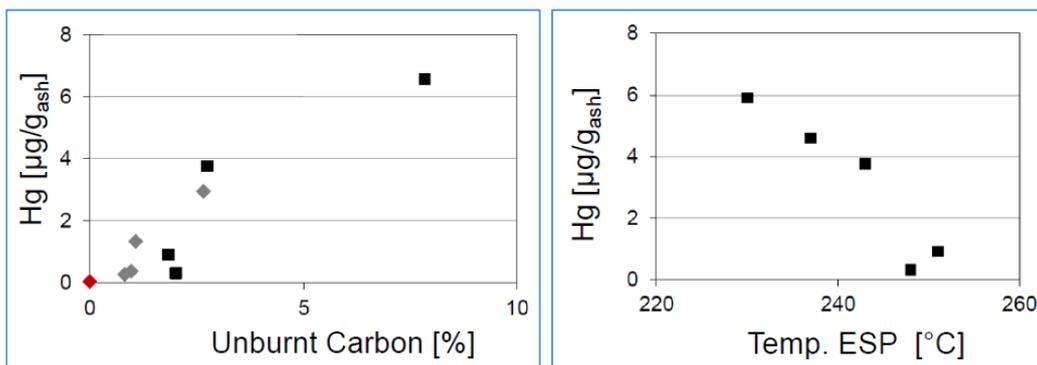


Figure 45: Teneur en mercure dans les cendres d'EF (µg/g de cendres) en fonction (a) de la teneur en imbrûlés carbone (b) de la température de l'EF – Schwämmle T. et al. Conference Chemistry in Power plants, Leipzig, 30-31/10/2013

FL Smidth, fabricant bien connu d'électrofiltres, confirme qu'une oxydation du Hg<sup>0</sup> a lieu dans les électrofiltres, ce qui favorise sa captation par ceux-ci. Pour les centrales à charbon qui, du fait de l'absence de chlore, présentent en sortie de chaudière des pourcentages en Hg<sup>0</sup> bien supérieures aux fumées d'incinération, il mentionne que des taux d'oxydation de 10% à 50% ont été observés dans les EF.

Remplacer le champ magnétique permanent de l'EF par des micro-décharges (75 µsecondes, système Coromax) améliore selon FL Smidth<sup>50</sup>, qui présente plusieurs références, l'efficacité d'oxydation et de captation du mercure sur les centrales à charbon. Le système Coromax peut être installé sur EF existants. Nous n'avons pas d'information sur l'utilisation de cette technique en incinération.

##### 4.3.2.2.2. Filtres à manches

Les filtres à manches captent mieux les particules fines que ne le font les électrofiltres. Ils captent donc mieux le mercure que ceux-ci.

De plus, la traversée par les gaz du gâteau déposé sur les manches du filtre permet d'accroître l'oxydation du mercure élémentaire ainsi que la captation du mercure particulaire et du mercure ionique sur les produits adsorbants (charbon actif, coke de lignite, argiles...) intimement répartis dans le gâteau. Dans le cas des TF secs et des TF semi-humides, c'est sur le gâteau du filtre à manches qu'a lieu la majeure partie de l'adsorption du mercure sur le produit adsorbant car le temps de séjour y est sensiblement plus important que dans le réacteur sec ou le réacteur semi-humide en amont du filtre ou a déjà lieu une partie de la captation.

Les conditions de fonctionnement du filtre à manches influent sur son efficacité de captation. Ce sont principalement :

- la nature d'adsorbant utilisé (charbon actif, coke de lignite, argiles ; dopés ou non) ;
- la dose d'adsorbant ; c'est sans doute le paramètre le plus aisé à mettre en évidence ; voir § 4.4.4.3

<sup>49</sup> Présentation de A. Wecker à VGB PowerTech Mercury control 2018, 6-7/8/2018, Berlin, "VGB member activities for the reduction of mercury emissions"

<sup>50</sup> Présentation de M. K. Larsen à VGB PowerTech Mercury control 2019 "Test proposal for non-thermal plasma for oxidation of elementary mercury from coal-fired power plants"

- la température dans le filtre et le gâteau ; charbon actif et coke de lignite sont plus efficaces à basse température, par exemple dans les TF secs ou semi-humides à la chaux (130-160°C) ou, pour les TF secs au bicarbonate de sodium, dans la plage de 180 à 200-210°C qu'au-delà ;
- la répartition homogène de l'adsorbant sur les manches : voir § 4.6.7.1 ;
- la nature des manches ;
- la vitesse de filtration.

Le temps de séjour des fumées dépend de la nature et de l'épaisseur du gâteau qui dépendent eux-mêmes :

- des réactifs injectés, d'une part, pour la captation des gaz acides (chaux, bicarbonate de sodium) et, d'autre part, pour la captation du mercure (charbon actif, coke ...) ;
- de la perte de charge dans le gâteau et le tissu des manches ;

La figure ci-dessous montre, après un pic de mercure, l'effet sur la concentration en mercure en cheminée (en vert) de la température à l'entrée du FàM (en bleu) qui suit celle de l'EF (en violet) et précède celle de la SCR (en orange). L'émission de mercure croît et décroît avec la température du filtre à manches qui oscille entre environ 187 et 198°C. Le graphique montre aussi le décalage de 8 à 9 minutes entre les variations de température à l'entrée de l'électrofiltre et le pic mercure en cheminée.

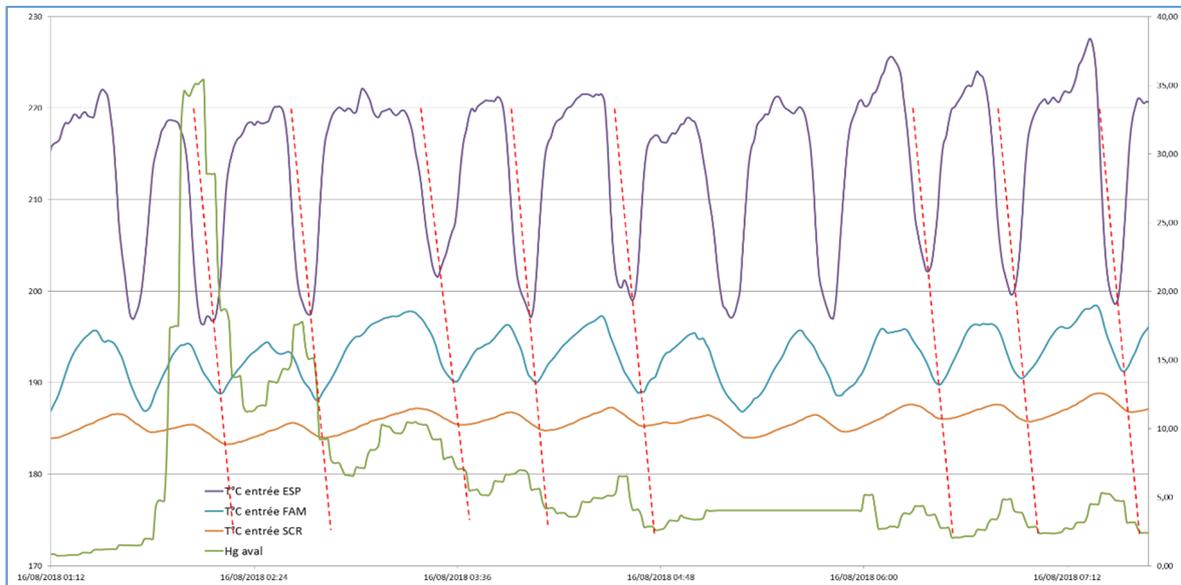


Figure 46: Relation entre température à l'entrée de l'EF, du FàM et de la SCR et émission Hg le 16/08/2018 sur le site A fonctionnant au coke de lignite

L'essai sur l'usine C d'augmentation de 10°C de la température en entrée du FàM, passant de 195-200°C à 205-210°C (voir figure ci-dessous) a entraîné une augmentation de la concentration en Hg en aval de 1-4 µg/Nm<sup>3</sup> à 2-10 µg/Nm<sup>3</sup> que l'on peut imputer à la diminution de réactivité du coke de lignite dans cette plage de température. Notons toutefois que sur cette usine C, les oscillations rapides de la concentration en mercure ne sont pas directement en phase avec celles de la température. Le lien entre les deux s'observe sur la tendance.

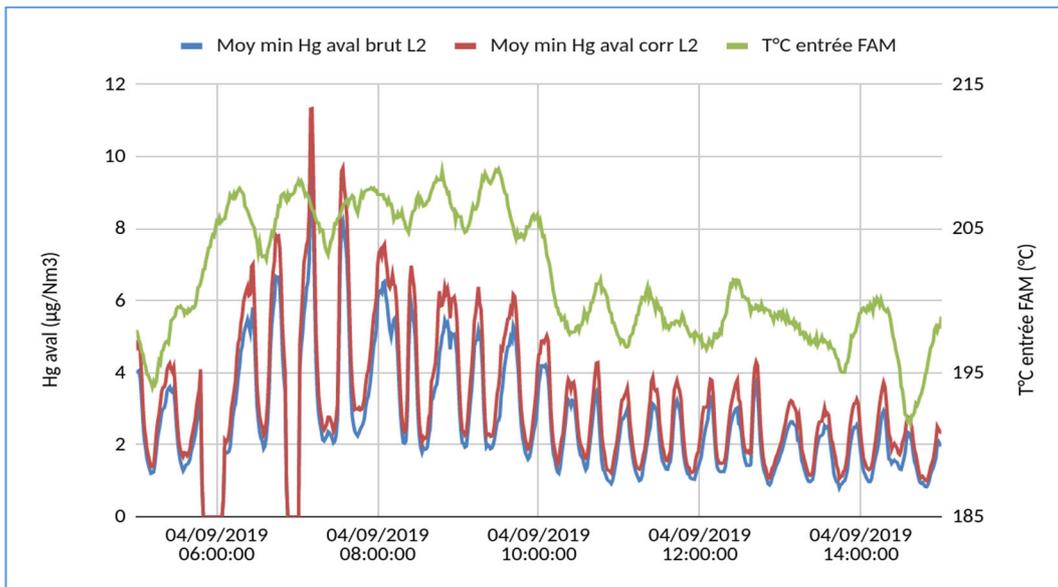


Figure 47: Essai d'augmentation de la température à l'entrée de l'EF et émission Hg le 4/9/2019 sur le site C fonctionnant au coke de lignite

Les calculs d'équilibre thermochimiques faits lors de la simulation du comportement du mercure en CVE dans le cadre de l'étude Mimosa (Romero Lina M., 2020) confirment ces observations. La figure ci-dessous montre l'augmentation théorique de la captation du mercure en fonction de la durée du cycle de filtration (qui quantifie l'épaississement du gâteau et l'accroissement de la perte de charge à travers lui)<sup>51</sup>.

On voit l'influence sur le taux d'abattement du mercure en :

- (a) de la température des gaz et de la durée du cycle de filtration (coke de lignite activé à 5 kg/h) ;
- (b) du dosage de coke de lignite activé et de la durée du cycle de filtration (à température moyenne de gaz dans le filtre de 190°C).

Cette tendance a été confirmée par les mesures ultérieures sur le site Mimosa.

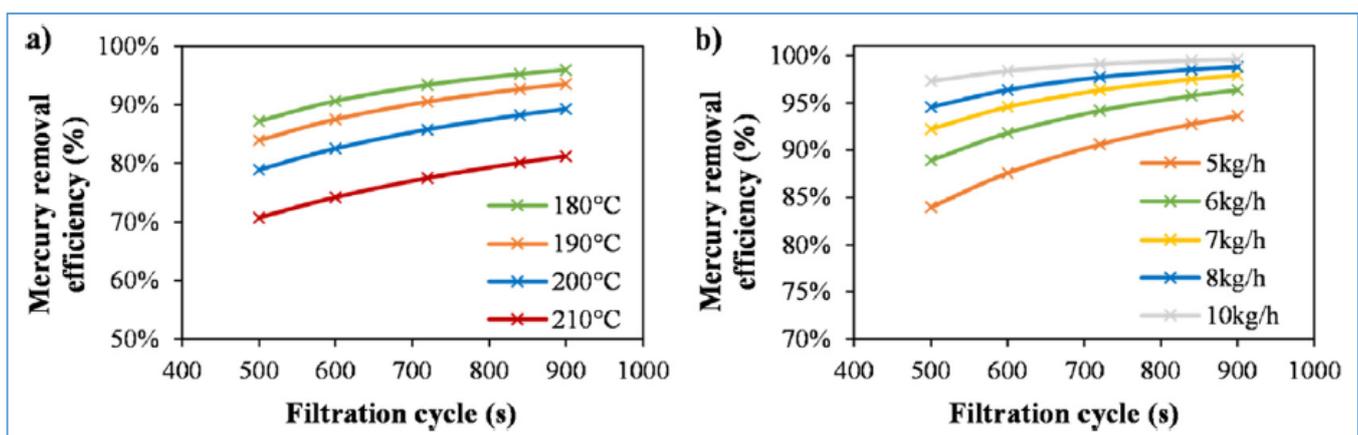


Figure 48: Influence de la température de gaz, de la durée du cycle de filtration et du dosage de coke de lignite - (Romero Lina M., 2020)

Par ailleurs, un gâteau dont l'adsorbant est saturé de mercure (ou trop dilué dans un excès de réactif basique) laisse passer celui-ci. On voit sur la figure ci-dessous la diminution des réémissions de mercure par le gâteau saturé du filtre à manches lors du nettoyage des manches : la concentration de mercure en aval du FàM (en noir)

<sup>51</sup> La durée du cycle est fixée par l'exploitant avec un point de consigne sur la perte de charge dans les manches, éventuellement complétée d'une consigne de durée, la première atteinte entraînant la séquence de nettoyage du filtre.

augmente à la suite d'un pic amont (en rose) et diminue ensuite lors du nettoyage des manches qui se traduit par une diminution de la perte de pression au sein de celles-ci (en bleu).

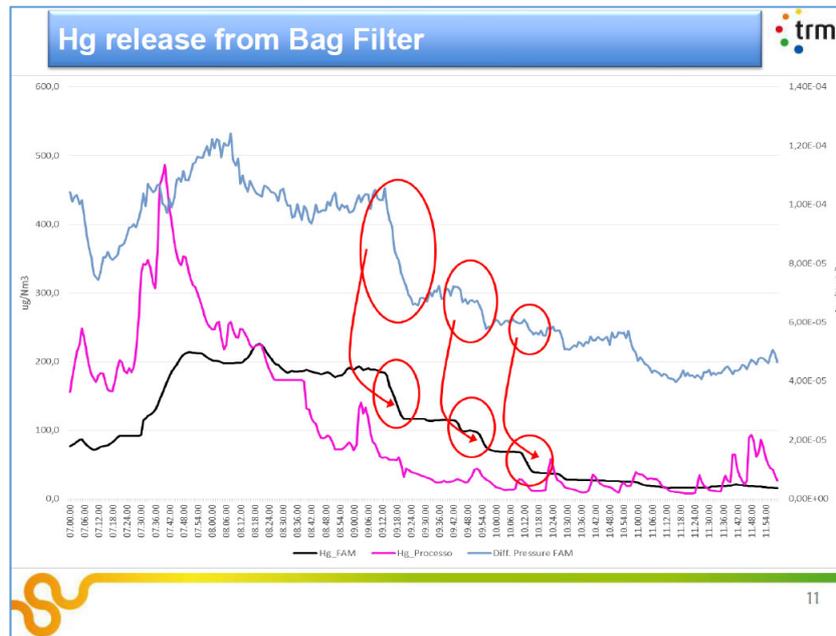


Figure 49: Diminution des réémissions de mercure par le gâteau saturé du filtre à manches lors du nettoyage des manches (diminution de la delta P) - G. Corti, TRM, Atelier CEWEP, Düsseldorf, 30/1/2020

Le filtre à manches n'est pas un système fermé homogène. Le temps de traversée du gâteau et des manches, limité malgré tout, comme les gradients de température et de concentration de mercure et de réactifs, font que l'état d'équilibre est incomplètement atteint. En plus de l'ajustement de la delta P et du dosage d'adsorbant, l'un des points d'amélioration les plus accessibles est l'optimisation du système d'injection de réactif pour s'assurer d'une distribution harmonieuse de celui-ci sur les manches. Voir § 4.6.7.1.

#### 4.3.2.2.3. Catalyseur polymère sorbant

Gore propose<sup>52</sup> des modules empilables de 60x60x30 cm de SPC (Sorbet Polymer Catalyst) captant à la fois le mercure élémentaire et le mercure ionique en phase gazeuse ainsi que le SO<sub>2</sub>. Gore présente cela comme alternative à l'injection de charbon actif et à l'utilisation de produits oxydants.

Les références présentées par Gore sont en centrales au lignite. Toutefois Gore revendique l'utilisation de son système sur les incinérateurs à boues, à déchets municipaux et à déchets dangereux comme une alternative à moindre coût d'investissement aux lits fixes et qui supprimerait le besoin d'injecter du charbon actif.

#### 4.3.2.2.4. Dépoussiéreurs humides

Un effet d'abattement du dépoussiéreur humide en queue a été observé sur l'usine B évalué à 5% du total. Voir Annexe B.

### 4.3.2.3. Laveurs

#### 4.3.2.3.1. Principes

Le principe du procédé humide est de transférer les polluants des gaz vers un liquide dans lequel ils seront ensuite traités (voir § 2.3.2.4). La captation est réalisée par contact intime entre les gaz et une solution de lavage pulvérisée à l'intérieur d'un laveur. L'absorption peut être de deux types, soit sans réaction chimique, les polluants étant alors transférés de la phase gazeuse à la phase liquide par solubilité du polluant dans celle-ci, soit avec une réaction chimique appropriée lorsque la solubilité du polluant dans l'eau est faible. On ajoute alors un réactif qui

<sup>52</sup> Présentations de Jan Schütze et al. à VGB PowerTech Mercury control 2019, Berlin, 5-6/12/2019 de O. Petzoldt et al. et celle de A. Wecker à VGB PowerTech Mercury control 2018 à Berlin 6-7/12/2018. Voir aussi : <https://www.gore.com/products/gore-mercury-control-systems?view=section179521>

va réagir dans la phase liquide avec l'espèce solubilisée permettant ainsi de transférer davantage de polluants vers le liquide.

Pour une captation plus poussée du HCl, mais surtout du SO<sub>2</sub> relativement peu capté dans un laveur à un étage, les constructeurs proposent un laveur à deux étages qui ont chacun une fonction bien précise : l'étage ① dit "acide" pour la captation du HCl et des métaux lourds ; l'étage ② dit "basique" pour la captation du SO<sub>2</sub> et complément de captation du HCl. Les deux étages d'absorption peuvent avoir lieu dans deux colonnes différentes placées en série ou en une seule colonne avec deux étages superposés et distincts.

#### 4.3.2.3.2. Diagrammes de Pourbaix

Les réactions chimiques évoquées ci-dessus engageant un échange de protons H<sup>+</sup> (équilibres acido-basiques) ou un échange électronique (équilibres d'oxydoréduction), il est difficile d'établir précisément les concentrations des espèces en présence dans ces successions d'équilibres. Des diagrammes d'équilibre peuvent être élaborés afin de prévoir les réactions possibles lorsque l'on met en présence différents réactifs ou solutions afin de connaître les espèces prédominantes une fois les équilibres établis. L'étude de ces systèmes chimiques en milieu aqueux, engagés à la fois dans des couples acido-basiques et dans des couples oxydants-réducteurs, est réalisée en utilisant une représentation à deux dimensions. Il s'agit des diagrammes potentiel-pH (diagrammes E-pH) ou diagrammes de Pourbaix, du nom du chimiste belge qui les a proposés en 1938 et établis avec son équipe dans les années 1950 et au début des années 1960 (Pourbaix, 1963).

Ces diagrammes présentent le pH en abscisse et le potentiel redox<sup>53</sup> en ordonnée. Ils sont tracés à la température de 25°C en supposant que le solvant est l'eau, que les seuls composés solides sont des oxydes, des hydroxydes ou des sulfures, que l'on peut négliger les équilibres de complexation et que les solutions sont diluées. Les concentrations d'équilibre dépendent également de facteurs tels que la pression et la concentration de l'élément. La modification de l'un de ces paramètres produira un diagramme différent.

L'établissement du diagramme potentiel-pH d'un élément s'effectue à partir des données thermodynamiques des différents composés mis en jeu dans les réactions de l'élément (ions, oxydes, hydroxydes, espèces solubles ou gazeuses) avec l'eau ou ses ions.

On représente conventionnellement sur un diagramme potentiel-pH :

- l'isoconcentration entre deux composés dissous en trait pointillé court,
- l'équilibre entre deux composés solides en trait continu gras,
- l'équilibre entre un composé solide et une espèce dissoute en trait continu fin.

Le diagramme de Pourbaix présenté ci-dessous (cf. Figure 50) a été tracé pour une concentration totale en ions mercure dissous (I) et (II) égale à 0,1 M<sup>54</sup>.

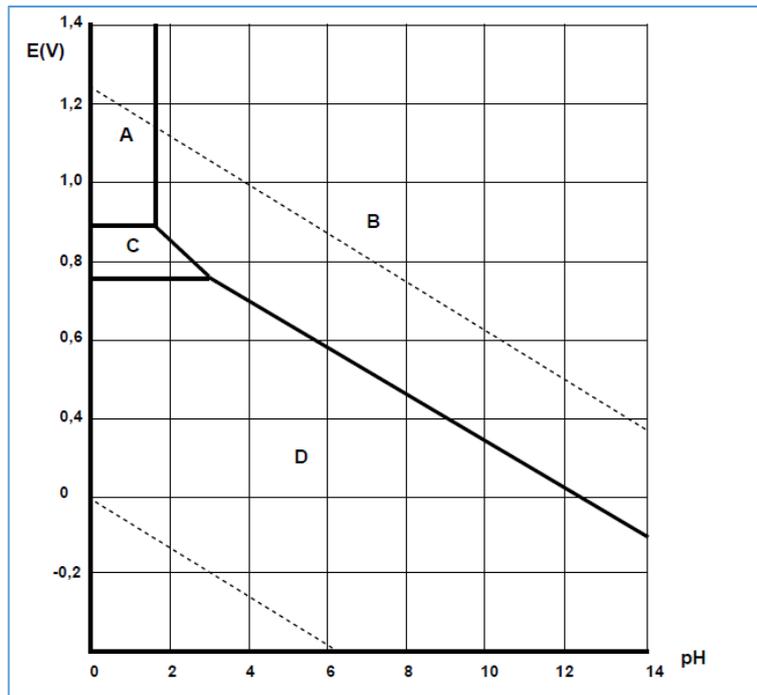
Sur ce diagramme, seules les espèces de mercure suivantes ont été prises en compte : HgO<sub>(s)</sub>, Hg<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> et Hg(l). Les deux droites de pente négative en pointillés indiquent le domaine de stabilité de l'eau (solvant) : en haut, le couple d'oxydation de l'eau O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ; en bas, le couple de réduction de l'eau H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>. Au-dessus de ce domaine, les espèces présentes sont susceptibles d'oxyder l'eau et, en dessous, elles sont susceptibles de la réduire.

Ainsi, le calcul des équilibres donne la répartition des espèces indiquée sur la figure suivante.

<sup>53</sup> Le potentiel d'oxydoréduction, ou potentiel redox (en anglais *ORP*, *oxydo-reduction potential*), est une grandeur empirique exprimée en volts par rapport à une électrode de référence. En général, dans les diagrammes de Pourbaix, le potentiel est donné par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

<sup>54</sup> M ou mol/l : mole par litre en solution aqueuse.





$\text{Hg(l)} : 0$	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) : +I$	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) : +II$	$\text{HgO(s)} : 0$
<b>D</b>	<b>C</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
<i>Existence</i>	<i>Prédominance</i>	<i>Prédominance</i>	<i>Existence</i>

Figure 50: Diagramme des équilibres chimiques du mercure (Pourbaix, 1963)

On peut voir sur le diagramme ci-dessus que dans l'eau désaérée, donc sans dioxygène, le mercure liquide a un domaine (**D**) d'existence qui est commun avec celui de l'eau : il est donc stable. En revanche, dans l'eau aérée, le mercure peut être oxydé par le dioxygène pour donner  $\text{Hg}_2^{2+}$  (**C**), lequel n'est pas stable dans une eau riche en dioxygène et est à son tour oxydé en milieu acide en  $\text{Hg}^{2+}$  (**A**). Dans un milieu de pH voisin ou supérieur à 2, c'est le solide  $\text{HgO}$  qui se forme (**B**).

#### 4.3.2.3.3. Laveurs acides

L'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}_{(\text{g})}$ ) et le chlore gazeux ( $\text{Cl}_2$ ), présents dans les gaz de combustion en amont du traitement des fumées font que l'atmosphère est oxydante et entraînent dans le laveur un pH acide et un potentiel rédox élevé. Ces conditions assurent un piégeage efficace du mercure ionisé ( $\text{Hg}^{2+}$ ) sous forme de chlorure mercurique ( $\text{HgCl}_2$ ) qui est très soluble dans l'eau, d'autant que la température y est faible (environ  $60^\circ\text{C}$ ). Le mercure particulaire adsorbé sur les poussières est aussi capté dans l'eau de lavage. Mais le mercure élémentaire gazeux, très peu soluble dans l'eau, est peu capté par le laveur acide. Cette fraction peut être oxydée si nécessaire, en cas de présence importante de mercure métallique liée à l'absence d'acide chlorhydrique en amont par addition d'un mélange acide de peroxyde d'hydrogène,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pour la transformer en une forme soluble dans l'eau.

Le diagramme de Pourbaix sur le mercure présenté ci-dessus (pour une concentration donnée de 0,1M) est repris ci-dessous (Figure 51) pour illustrer le comportement du mercure. Dans les laveurs acides, soit pour un **pH de 0 à 2** (voir l'accolade) et pour un potentiel **redox élevé**, supérieur à 0,85 V, le mercure est sous forme ionisée,  $\text{Hg}^{2+}$ , (voir le cercle bleu), la forme diatomique,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , pour un redox inférieur à 0,85 V est peu stable mais insoluble dans l'eau. Le mercure liquide,  $\text{Hg}^0$ , est obtenu pour des valeurs de redox inférieures à 0,72 V entre pH 0 et pH 3 puis, suivant une oblique, depuis redox 0,72 et pH 3. L'oxyde de mercure solide ( $\text{HgO}$ ) est produit à l'inverse au-delà de pH 2 à partir d'un redox de 0,85 V.

En conclusion, le pH d'un laveur acide doit être compris entre 0 et 2 avec un redox élevé (> à 0,85 V dans le cas mentionné) pour un piégeage efficace du mercure ionisé,  $\text{Hg}^{2+}$ , sous forme de chlorure mercurique,  $\text{HgCl}_2$ . Il convient de noter que le laveur acide ayant peu d'effet sur le captage du  $\text{SO}_{2(g)}$ , ne fournira pas de possibilité - dans cette étape acide - d'une réduction du mercure ionique dissous en mercure élémentaire.

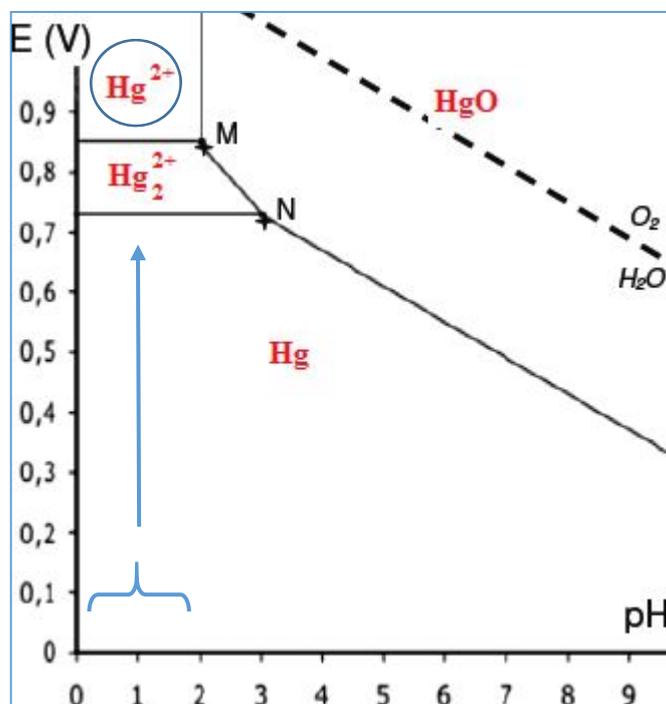
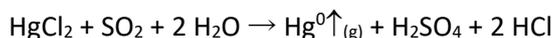


Figure 51: Diagramme annoté des équilibres chimiques du mercure (Pourbaix, 1963)

La plus grande partie (communément 95%) du chlorure mercurique est capté par le laveur acide, le reste devra être piégé dans le laveur suivant à caractère basique.

#### 4.3.2.3.4. Laveurs basiques

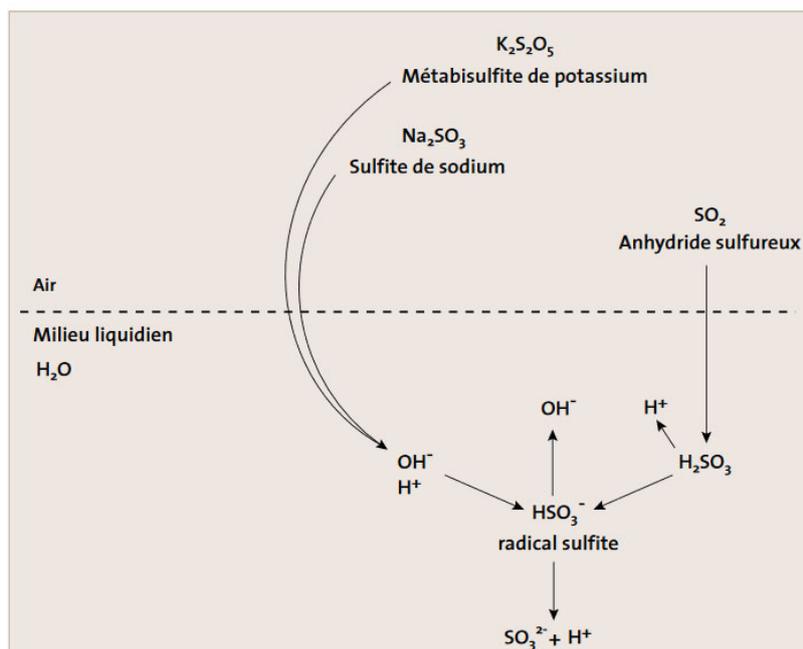
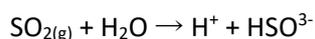
Le principe de capture des polluants dans les laveurs basiques est le même que celui des laveurs acides mais avec cette fois injection d'un réactif basique (soude, chaux) pour la captation du  $\text{SO}_2$  et la finition de captation du HCl. Le chlorure mercurique,  $\text{HgCl}_2$ , non piégé sur le premier étage acide sera solubilisé dans ce deuxième laveur. L'inconvénient est que celui-ci peut être partiellement réduit en  $\text{Hg}^0$  par contact avec le  $\text{SO}_3^{2-(d)}$  ou le  $\text{HSO}_3^{3-(d)}$  issus de la dissolution dans l'eau du  $\text{SO}_{2(g)}$  contenu dans les gaz entrant dans ce laveur. Si l'équilibre de la réaction  $\text{SO}_2/\text{SO}_3^{2-}$  (voir flèche rouge sur Figure 53) n'est pas déplacé par augmentation du pH vers la formation de sulfate,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ou du fait de concentrations élevées en  $\text{SO}_{2(g)}$  résultant d'un pic de  $\text{SO}_2$  dans les fumées, une émission concomitante de  $\text{Hg}^0$  intervient alors suivant la réaction ci-après :



Ainsi, c'est le pH basique du laveur qui, en déplaçant la réaction  $\text{SO}_2/\text{SO}_3^{2-}$  vers la formation du sulfate, permet de contrôler l'absence de réémission de mercure élémentaire et de  $\text{SO}_{2(g)}$ .

Un agent complexant (tel que l'organosulfure TMT 15) ou du sulfure de sodium peut aussi être ajouté pour piéger le mercure oxydé en solution dans le laveur basique en précipitant ce dernier sous forme de sulfure de mercure,  $\text{HgS}$ , afin qu'il puisse être éliminé par piégeage dans les boues du traitement d'eau et évacué en Centre de Stockage, tout en prévenant la formation de mercure élémentaire comme indiqué ci-dessus via le  $\text{SO}_2$ . Le soufre des sulfures est alors dans son état d'oxydation le plus bas. Il induira une baisse du potentiel redox au moment de la formation de ceux-ci.

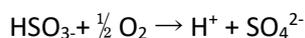
Le diagramme de Pourbaix sur le soufre ci-dessous (Figure 53) représente l'évolution des espèces en solution en fonction du pH et du redox et illustre les propos ci-dessus. Le  $\text{SO}_{2(g)}$  se dissout par absorption en solution suivant la réaction :



**Chimie des sulfites :** il existe un équilibre chimique entre les ions sulfite ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), bisulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ), métabisulfite ( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ) et l'acide sulfureux ( $\text{H}_2\text{SO}_3$  = forme hydrosoluble de l'anhydride sulfureux [ $\text{SO}_2$ ]). La nature des composés formés, anhydride sulfureux, bisulfites ou sulfites, dépend de la température, du pH... : libération de  $\text{SO}_2$  en milieu acide, de sulfites et bisulfites au pH physiologique.

Figure 52: Chimie des sulfites (E. Perven, 2014)

Comme il apparaît sur la Figure 52 pour la chimie des sulfites, ces espèces sont en équilibre en milieu aqueux. Elles sont représentées par « l'ellipse bleue » sur le diagramme de Pourbaix (Figure 53) et s'oxydent très lentement à l'air selon la réaction :



L'augmentation du pH (au-delà de 7) par ajout de soude dans le laveur (cf. flèche rouge sur le diagramme) transforme de façon irréversible les sulfites en sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et empêche la réaction inverse qui tendrait à former du  $\text{SO}_2$  ce qui entraînerait la réémission de mercure élémentaire à partir de mercure ionisé. Cette réaction est la suivante :



Par ailleurs, comme indiqué plus haut, en fonction des cinétiques de transformation des espèces en solution, il peut être intéressant d'ajouter un agent à base de soufre pour précipiter le mercure ionisé en sulfure de mercure,  $\text{HgS}$ . Dans ce cas précis, ce sont à la fois **le potentiel redox, inférieur à -0,2 V**, (cf. flèche verte sur la diagramme) et **le pH, supérieur à 8**, (cf. flèche rouge sur la diagramme) qui seront importants pour former le sulfure attendu (cf. cercle vert sur le diagramme) car, à pH acide, il y aurait des émanations d' $\text{H}_2\text{S}$  (cf. cercle bleu sur le diagramme).

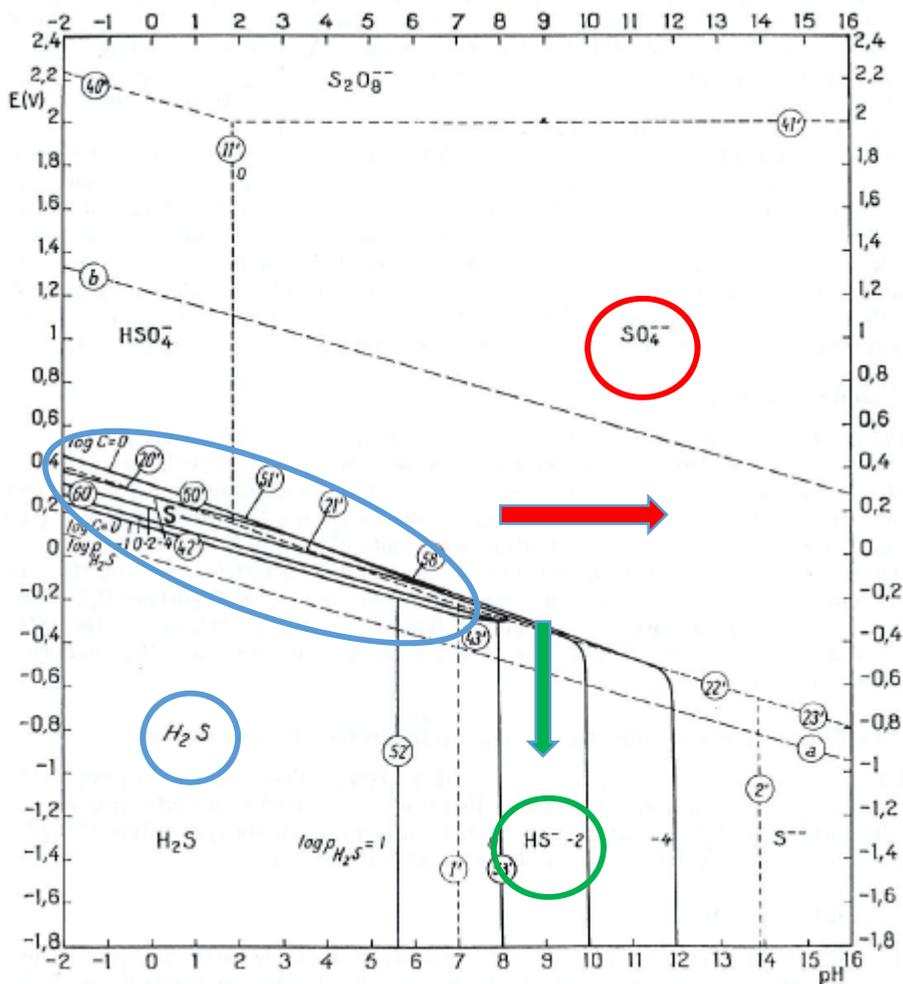


Figure 53: Diagramme des équilibres chimiques du soufre (Pourbaix, 1963) – flèche rouge : transformation des sulfites en sulfate – flèche verte : précipitation en sulfure métallique par adjonction d'agent insolubilisant

A ce titre, les essais sur l'usine B avec du TMT 15 ont montré l'efficacité de ce produit qui devrait permettre, avec la quantité injectée actuellement, d'atteindre quasiment le niveau de 20 µg/Nm<sup>3</sup> en moyenne journalière.

#### pH et redox dans le laveur acide et le laveur basique d'un CVE

Dans le **1<sup>er</sup> laveur**, le laveur **acide**, pour maintenir le mercure en solution sous forme Hg<sup>2+</sup>, il faut un **pH acide (0-2)** et des conditions oxydantes : potentiel **redox élevé**, par exemple supérieur à 0,85 V.

Dans le **2<sup>e</sup> laveur**, le laveur **basique**, pour éviter la réémission du mercure sous forme de Hg<sup>0</sup>, il faut avoir des sulfates et non des sulfites. Pour cela, il faut un **pH supérieur à 7, voire à 8** et un potentiel **redox faible**, par exemple inférieur à -0,2 V qu'on peut obtenir par adjonction d'un insolubilisant de type TMT 15 qui précipite en sulfures métalliques les métaux lourds, dont le mercure.

#### 4.3.2.3.5. Laveurs derrière combustion de charbon ou de coke de lignite

Comme indiqué par ailleurs, la littérature est assez abondante sur la captation du mercure en centrale à charbon ou à coke de lignite. Voir notamment les travaux du VGB, déjà nommé plusieurs fois.

Signalons à propos du potentiel redox que selon Kikkawa et al.<sup>55</sup>, dans le cas de la combustion de charbon, un redox trop élevé entraîne la formation de  $\text{Se}^{6+}$  et de tartre (qui colore le gypse produit en brun) Il convient donc de maintenir un potentiel redox optimal intermédiaire. Une autre conclusion importante des auteurs pour la combustion de charbon est que, pour éviter les réémissions de mercure, il ne suffit pas d'avoir le bon niveau redox (et suffisamment de chlorure), il faut aussi que le potentiel redox soit stable (et ajoutons, associé à un contrôle de pH).

#### 4.3.2.3.6. Laveurs en incinération de déchets dangereux

Dans le cas des usines d'incinération de déchets dangereux, dont certaines acceptent des composés organohalogénés à teneurs supérieures à 1% en équivalent chlore, la concentration en gaz acides qui en résulte dans les fumées ne permet pas l'emploi de traitement par voie sèche. Ces installations sont donc munies d'un traitement des fumées par voie humide de configuration identique à celle précédemment décrite, laveurs acides puis laveurs basiques. La difficulté réside ici dans l'adjonction de bisulfite de sodium en milieu basique pour prévenir les éventuelles émissions des molécules halogénées encore sous radical  $\text{X}_2$  ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  ou  $\text{F}_2$ ) qui nécessitent une réduction sous forme d'halogénures solubles. La présence de bisulfite en excès peut conduire, si du  $\text{Hg}^{2+}$  est présent, à sa réduction en  $\text{Hg}^0$ , ce qui entraîne sa réémission. Il est important ici aussi de maintenir un redox stable (-0,2 V) et un pH compris entre 7 et 8,5.

Pour illustrer ces propos, référons-nous à nouveau à un diagramme de Pourbaix, celui du soufre sans les sulfates (Figure 54). Nous pouvons voir que la zone redox de prédominance des sulfites est de 0,6 à - 0,4 V (cf. ellipse bleue sur le diagramme) pour des pH de 0 à 14. Si nous extrapolons ces données au diagramme conjugué de l'iode et du mercure (Figure 55), les espèces « sulfites », « mercure » et « diiode »,  $\text{I}_2$ , coexistent, notamment pour les espèces « sulfites » et «  $\text{I}_2$  » à redox de 0,6 V pour des pH inférieurs à 7 (cf. ellipse en vert). On voit que pour un pH inférieur à environ 7, si le redox n'est pas contrôlé, le diiode  $\text{I}_2$ , oxydant, se sublime (causant des fumées violettes) et le sulfite excédentaire peut conduire à la réémission de mercure. Ceci montre l'importance de conduire l'installation de traitement des fumées en contrôlant à la fois le pH et le redox. Comme précisé ci-dessus, il convient dans ces conditions de fonctionnement de maintenir un potentiel redox stable autour de - 0,2 V et un pH compris entre 7 et 8,5.

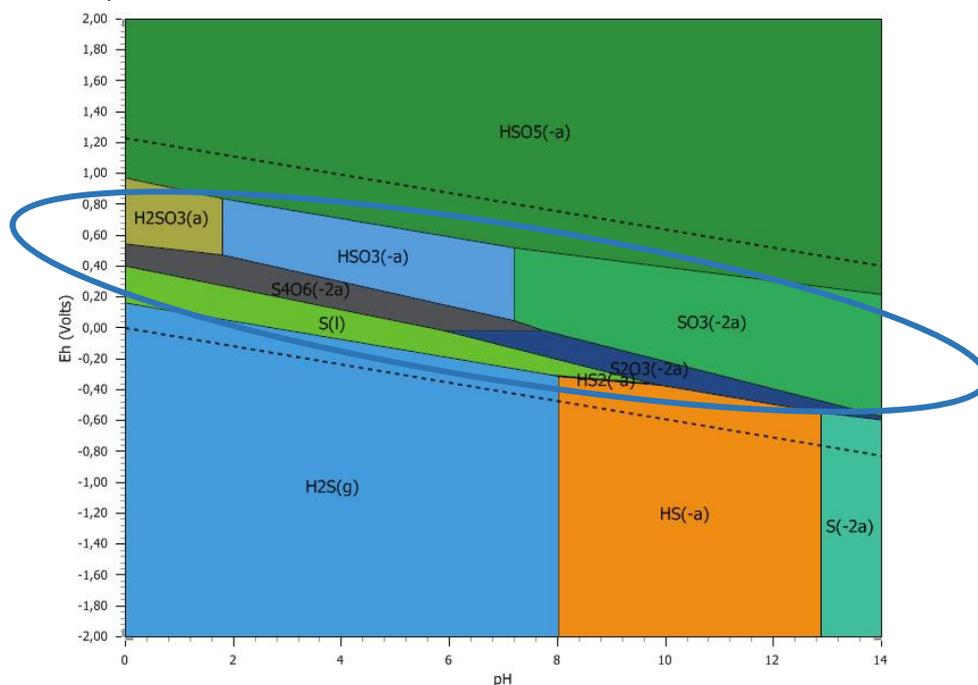


Figure 54: Diagramme des équilibres chimiques du soufre d'après Pourbaix en ôtant les sulfates (Deffo Ayagou, 2018)

<sup>55</sup> Présentation de Kikkawa et al., MHPs (Mitsubishi Hitachi Power Systems) à VGB mercury control 6/2017 à Berlin, "Technology to meet increased emission reduction requirements in Europe"

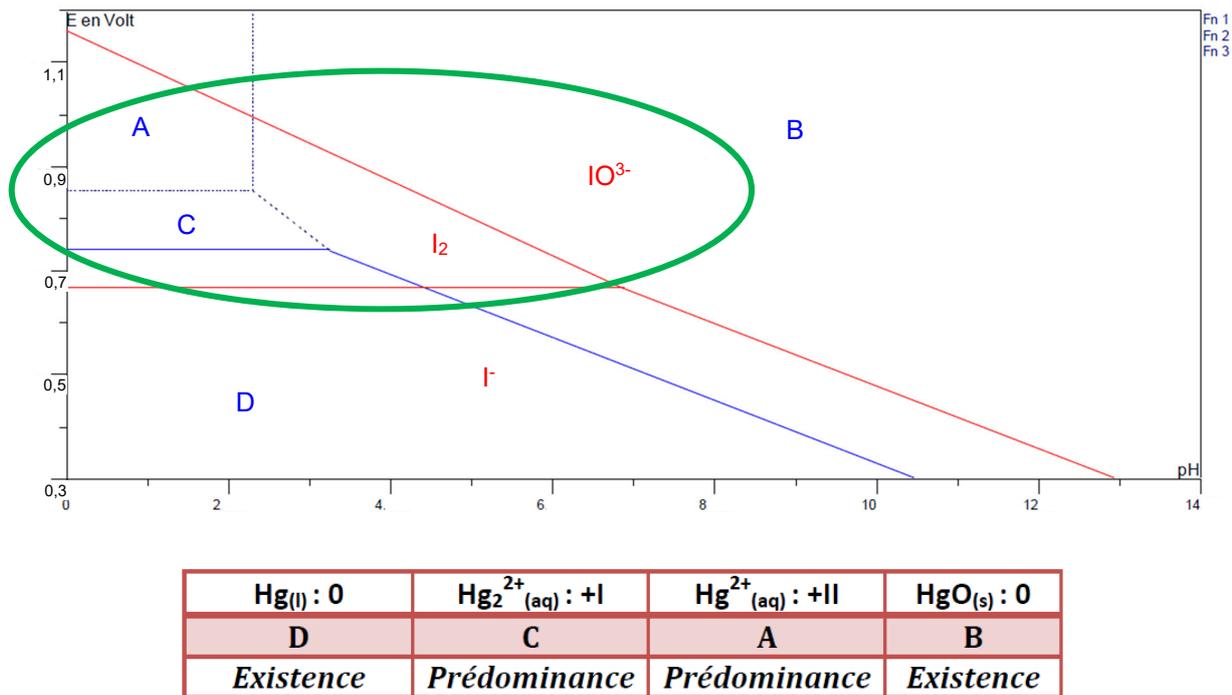


Figure 55: Présentation conjuguée des diagrammes E-pH pour l'iode (en rouge) et le mercure (en bleu) (Pourbaix, 1963)

#### 4.3.2.4. Dé-NOx

##### 4.3.2.4.1. Dé-NOx SNCR

Aucune difficulté particulière n'ayant été signalée pour la captation du mercure derrière une dé-NOx SNCR, le programme ESSEVA n'a pas fait d'essai sur CVE équipé de ce type de dé-NOx. Signalons toutefois que selon le livrable 1 de l'étude Mimosa (Antonini Gérard, 2018) pp. 98-99, l'injection d'ammoniaque en SNCR conduirait à faire repasser en Hg<sup>0</sup> la petite quantité de HgCl<sub>2</sub> déjà formée aux températures élevées où se fait la SNCR (environ 850°C). Cette fraction est infime, l'oxydation du mercure par le chlore ayant lieu à des températures sensiblement inférieures. Voir § 4.3.2.1.

##### 4.3.2.4.2. Dé-NOx SCR High dust, Low dust

Les dé-NOx SCR sur CVE avant traitement de fumées sont aujourd'hui moins de 10 en France mais pourraient se développer. Elles sont par contre nombreuses dans les grandes installations de combustion à charbon, notamment en Allemagne où on leur reconnaît des vertus pour l'oxydation du Hg.

Une communication de la société américano-allemande Cormetech<sup>56</sup> présente sous forme de graphiques de nombreux résultats obtenus sur pilote de laboratoire de SCR high dust :

- La présence d'O<sub>2</sub> favorise significativement l'oxydation du mercure par la SCR, la présence de H<sub>2</sub>O la défavorise. Ces paramètres ont beaucoup moins d'impact sur la dé-NOx (que l'on cherche à maximiser) et sur l'oxydation du SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> (que l'on cherche à éviter) ;
- La présence de HCl (qui s'adsorberait partiellement à la surface du catalyseur) favorise nettement l'oxydation du Hg<sup>0</sup> dans la SCR : la présence d'ammoniac a un effet limitant sur l'oxydation du Hg<sup>0</sup> ; cet effet dépend de la concentration en HCl ; les concentrations de HCl étudiées lors de ces essais portant sur le charbon sont toutefois nettement inférieures aux concentrations rencontrées en incinération de déchets et cet effet inhibiteur de NH<sub>3</sub> semble quasiment disparaître pour des concentrations en HCl du niveau de celles rencontrées en incinération de déchets ;

<sup>56</sup> Présentation de C. Bertole Cormetech à VGB PowerTech Mercury control 2018., Berlin 6-7/12/2018 "Achieving cost-effective Hg emissions compliance through SCR co-benefits",

- L'oxydation du mercure est d'autant meilleure que la température est basse et que la concentration en HCl est élevée ;
- La présence de brome favorise plus l'oxydation du mercure que celle de chlore ou d'iode (mais là encore les teneurs en HCl prises en considération sont très inférieures à celles rencontrées en incinération, la teneur en HCl étant largement suffisante pour promouvoir une bonne oxydation) ;
- L'âge du catalyseur ;
- La nature du catalyseur influe : plusieurs fournisseurs (par exemple Cormetech, MHPS<sup>57</sup>) proposent des catalyseurs dits avancés pour améliorer la destruction des NOx et l'oxydation du Hg, qui est déjà bonne avec V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (par exemple en ajoutant un composant qui permet de retenir le HCl sur le catalyseur), tout en limitant celle du SO<sub>2</sub> (en SO<sub>3</sub>) ;

Toutefois Cormetech indiquait (confirmé par VGB fin 2019<sup>58</sup>) que les taux d'oxydation du mercure déterminés en laboratoire avec les différents paramètres et les différents catalyseurs étaient difficilement mis en évidence sur installation industrielle. Les mesures faites par exemple entre 2010 et 2017 sur la centrale de Staudinger ont montré des taux d'oxydation très variables, ce qui peut résulter des variations dans le charbon et dans les conditions de fonctionnement.

De même, comme indiqué ci-dessus, les catalyseurs sont réputés favoriser l'oxydation de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>, ce qui peut avoir un effet sur la corrosion et les émissions mais, sur installation industrielle, on n'a pas pu mettre en évidence une augmentation significative de la transformation du SO<sub>2</sub>.

Le VGB finalise les travaux sur une norme internationale ayant pour objet la comparaison de l'activité des catalyseurs.

Le VGB présente cependant un graphique intéressant (cf. figure ci-dessous) montrant (dans le cas des centrales à charbon ou lignite et à des températures plus élevées que celles rencontrées sur les CVE) une amélioration des capacités d'oxydation du mercure par les catalyseurs augmentant au fur et à mesure que la température décroît.

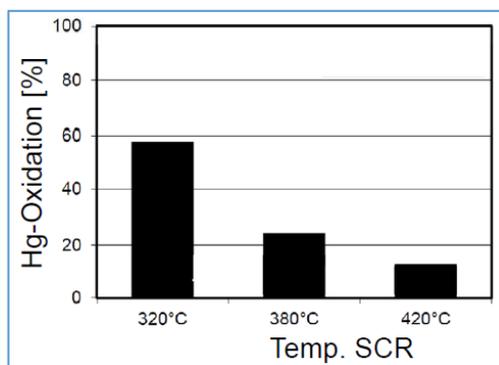


Figure 56: Capacité d'oxydation des catalyseurs de SCR en centrale charbon/lignite en fonction de la température – Schwämmle T. et al. Conference Chemistry in Power plants, Leipzig, 30-31/10/2013

#### 4.3.2.4.3. SCR dé-NOx aval (tail end)

La dé-NOx SCR tail end ne fait en principe pas partie des éléments contribuant à la captation du mercure. Mais plusieurs communications suggèrent que le Hg<sup>0</sup>, forme sous laquelle se trouverait presque exclusivement le mercure qui échappe aux laveurs ou au filtre à manches, est partiellement capté par le catalyseur de la SCR où il s'accumule pour être éventuellement libéré plus ou moins brutalement lorsque les conditions dans les fumées le font passer sous forme ionique.

Le tableau ci-dessous indique la proportion de Hg<sup>0</sup> observée (SRM par CME) sur l'usine B sur gaz épuré après TF humide et SCR à 210°C. (Voir Annexe 2).

<sup>57</sup> Voir par exemple Présentation de MHPS à VGB 2017 –cf. note ci-dessus)

<sup>58</sup> Présentation de C. Bertole Cormetech à VGB PowerTech Mercury control 2018. Voir note ci-dessus.

Tableau 21: Proportion de Hg<sup>0</sup> dans le mercure total sur gaz épuré en incinération de déchets municipaux et assimilés (avec SCR en queue de traitement)

Source	Usine B en cheminée après TF humide et SCR à 210°C (mesures labo CME). Cf. Annexe 2, § 7		Usine C en cheminée après TF sec et SCR à 180°C (mesures labo CME). Cf. Annexe 2
	Typiquement	Extrêmes pendant essais	3 mesures
% de Hg <sup>0</sup>	2 à 20%	0 à 43%	2,47%, 0%, 0%

### 4.3.3. Pics amont/pics aval - Réémissions

La plupart des pics de mercure en cheminée que nous avons observés sur les 4 usines ayant participé à ESSEVA correspondaient à un pic dans les gaz bruts en amont. Cela était particulièrement net sur l'usine D lorsque nous avons fait des essais avec un dosage faible en adsorbant.

La forme des pics change aussi entre amont et aval. Les pics amont sont souvent étroits et, même quand ils sont plus larges, plutôt symétriques, c'est-à-dire que la pente de descente est à peu près inverse de la pente de montée. Les pics aval montent souvent assez rapidement mais redescendent la plupart du temps beaucoup plus doucement, dessinant une courbe rappelant un « voile de mariée ».

La figure ci-dessous montre sur l'usine A (TF ¼ sec) un pic amont effilé culminant à 2800 µg/Nm<sup>3</sup> et le pic aval résultant qui atteint 35 µg/Nm<sup>3</sup> et s'estompe en quelques 45 minutes. Le décalage entre le pic amont et le pic aval est d'environ 10 à 15 minutes. A titre de comparaison, le temps de parcours du traitement des fumées est de l'ordre de quelques dizaines de secondes.

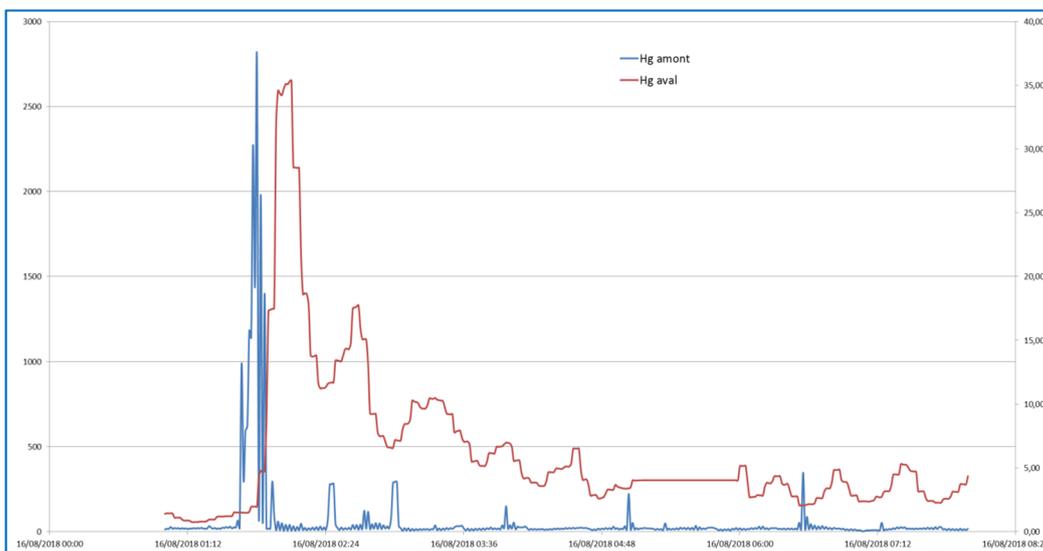


Figure 57: Pic amont et pic aval correspondant en « voile de mariée » sur site A (TF ¼ sec) le 16/8/2018

Sur les TF humides, en cas de pic modéré, on pourra avoir 2 à 5h de décalage entre le pic amont et le pic aval de par l'effet tampon des laveurs.

La figure ci-dessous montre l'injection simultanée de 3 dosettes de mercure de 10 g chacune à 9h25 qui engendrent un pic amont de 350 µg/Nm<sup>3</sup>. On observe deux pics aval de 3 µg/Nm<sup>3</sup> puis 5,5 µg/Nm<sup>3</sup>, respectivement 4 et 5 heures après le pic amont.

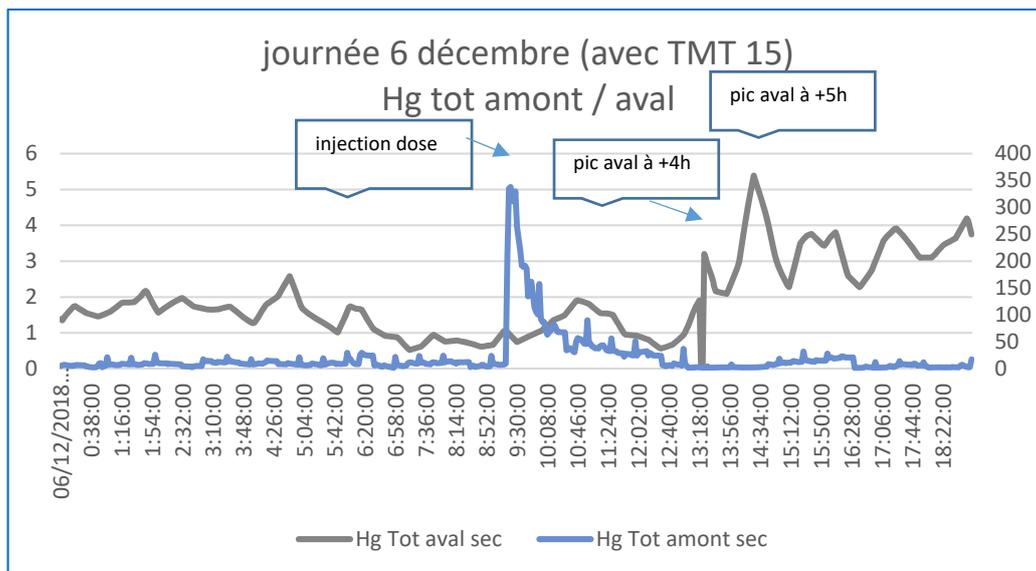


Figure 58: Pic amont modeste (dosettes de Hg) et pics aval correspondant sur site B (TF humide) le 6/12/2018

En cas de pic amont plus important, le décalage entre pic amont et pic aval disparaît, le laveur arrivant derechef à saturation. Ainsi la figure ci-dessous montre un pic amont de  $1200 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  suivi immédiatement d'un pic aval à  $35 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , puis 4h après d'un second pic sans doute dû à un phénomène de relargage.

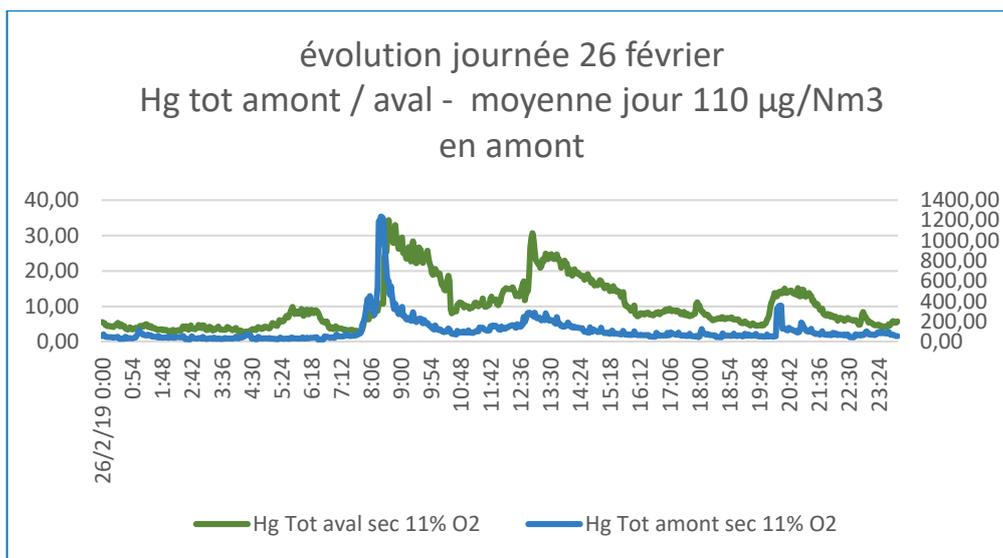


Figure 59: Pic amont et pics aval correspondant sur site B (TF humide) le 6/12/2018

Au contraire, on peut voir sur la figure suivante un décalage de 12h entre un pic de Hg en amont et le pic aval qui en résulte.

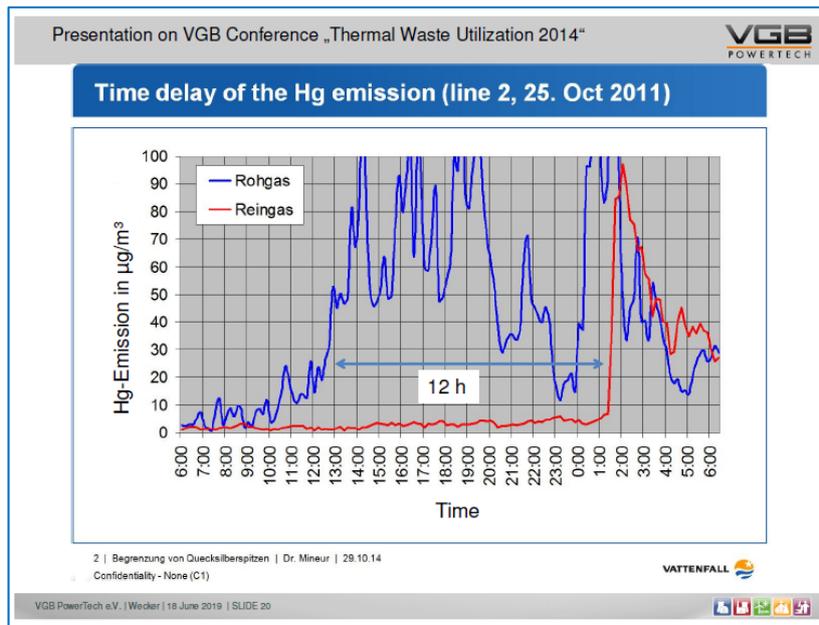


Figure 60: Décalage de 12h entre pic amont et pic aval sur l'usine MVB Hambourg – Communication personnelle de VGB

Un élément surprenant avec le mercure vient de la survenue de pics en cheminée sans qu'on puisse les rattacher à une arrivée plus importante de mercure (pic ou non) en amont. Ce phénomène a été quelquefois observé sur les 4 usines ayant participé à ESSEVA. Il est décrit par la plupart des articles sur les émissions de mercure après combustion et traitement de fumées mais à ce jour les explications sont à l'état d'hypothèses plus ou moins vérifiées. En effet, dans une installation de valorisation énergétique des déchets et son traitement des fumées, le mercure obéit aux contraintes de nombreux paramètres qui interfèrent entre eux de façon changeante selon les conditions du moment. L'irrégularité des arrivées de mercure dans les déchets complique l'interprétation, qui est déjà difficile pour les centrales à charbon ou lignite qui, elles, font face à des entrées régulières de mercure avec le combustible.

On trouvera ci-après un aperçu des différentes hypothèses que l'on peut structurer autour de la notion de réservoir à mercure et d'agent favorisant la réémission.

Réservoirs :

- Faisceaux de la chaudière, gaines de fumées (cendres chargées en mercure agglomérées) ;
- Eléments en caoutchouc, surtout dans les zones froides, adsorbant du mercure, ou prises d'échantillons d'instruments de mesure contaminés (R. Kanefke) ;
- Dé-NOx (et dé-diox) SCR amont ou aval TF ayant capté du mercure, celles en aval étant plus sensibles et à gérer avec plus de soin ;
- Cendres volantes et adsorbant sur le gâteau du filtre à manches ayant capté du mercure ;
- Liqueur de lavage des laveurs ayant capté du mercure en solution et des adsorbants en suspension

Agents favorisant la réémission :

- Augmentation de température
- Changement de concentrations en O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, SO<sub>2</sub>, voire NH<sub>3</sub> et NO
- pH, redox

#### 4.3.3.1. Cendres détachées des faisceaux d'échangeurs

L'étude des séquences de balayage à l'air des fines sous grille que nous avons effectuée sur l'usine C n'a pas montré de lien avec des pics de mercure en sortie de chaudière. (Voir Annexe C).

Une autre hypothèse étudiée de manière très détaillée dans le cadre de l'étude Mimosa (Antonini Gérard, 2018) est celle d'une agglomération dans les éléments froids de la chaudière (économiseur, réchauffeur d'air) de dépôts

particulaires (cendres volantes) chargés en mercure et libérés par paquets du fait des contraintes de cisaillement du gaz porteur.

Les auteurs s'intéressent à la zone froide de la chaudière car, d'une part, dans cette zone de température il y a davantage de  $\text{HgCl}_2$  qui s'adsorbe mieux sur les cendres que le  $\text{Hg}^0$  et, d'autre part, les dépôts y étant friables, ils se détachent seuls, ce qui n'est pas le cas des dépôts dans la partie chaude de la chaudière, où ils font l'objet d'un nettoyage régulier, ramonage ou autre, auquel on pourrait relier les pics.

Ceci dit, les analyseurs amont étant en général situés après la sortie de la chaudière, les pics éventuels dus à des détachements de cendres s'apparenteraient à des pics de mercure en provenance du foyer. En d'autres termes, ces pics apparaîtraient comme des pics amont et ne donneraient pas l'impression de pics aval sans pic amont.

#### **4.3.3.2. Hypothèse $\text{Cl}_2$**

Les auteurs (Vosteen B., 2008), ayant mis en évidence une relation synchrone dans les fumées brutes entre les oscillations de concentration en  $\text{SO}_2$  et la proportion de  $\text{Hg}^0$ , (cf. § 4.3.2.1) ont simultanément observé des oscillations similaires, mais en opposition de phase, en sortie de SCR. Par ailleurs, la mesure en spéciation du mercure avant et après SCR a montré qu'à l'entrée le mercure est essentiellement présent sous forme élémentaire et à la sortie sous forme ionique  $\text{HgCl}_2$ .

Les auteurs expliquent ceci de la manière suivante. La diminution de concentration de  $\text{SO}_2$  dans le gaz brut entraîne la diminution de consommation du  $\text{Cl}_2$  par le  $\text{SO}_2$ , ce qui laisse davantage de  $\text{Cl}_2$  disponible, d'une part, pour oxyder le mercure (d'où la diminution de mercure élémentaire dans le gaz brut indiquée plus haut, cf. § 4.3.2.1) et, d'autre part, qui parvient (éventuellement) à traverser le laveur. La diminution du  $\text{SO}_2$  dans les gaz bruts accroît donc la quantité de  $\text{Cl}_2$  entrant dans la SCR, ce qui entraîne l'oxydation du mercure capté par le catalyseur sous forme élémentaire, sa désorption et sa réémission.

En résumé, la diminution de  $\text{SO}_2$  dans les gaz bruts entraînerait une meilleure oxydation du mercure en amont du laveur et donc une meilleure captation, mais augmenterait la quantité de  $\text{Cl}_2$  pouvant atteindre la SCR qui désorberait le mercure élémentaire capté par le catalyseur et causerait un pic en cheminée.

Notons que cette explication est aussi applicable aux TF secs et semi-humides, dans lesquels le comportement du  $\text{SO}_2$  avant filtre à manches et celui du  $\text{Cl}_2$  après lui sont vraisemblablement similaires.

D'une manière générale, l'effet d'inhibition de  $\text{SO}_2$  sur l'oxydation du mercure en  $\text{HgCl}_2$  sera donc prépondérant pour de grandes valeurs du rapport S/Cl, en augmentant la consommation de  $\text{Cl}_2$  et, donc, en inhibant la formation de  $\text{HgCl}_{2(g)}$ .

Selon une hypothèse, le bicar favoriserait le relargage du Hg par la dé-NOx SCR *tail-end* car il réagit plus avec le  $\text{SO}_2$  qu'avec le HCl. Et, le cas échéant, il laisserait passer préférentiellement le HCl qui transformerait le  $\text{Hg}^0$  capté dans la SCR en  $\text{Hg}^{2+}$  qui désorberait, causant ainsi la réémission du mercure par celle-ci.

Il est également possible que les pics de HCl soient dus à une défaillance ou un amoindrissement des capacités de filtration, par exemple suite à une diminution temporaire du débit d'un réactif comme le bicarbonate. Dans ce cas, c'est toute la filtration qui est affectée, et le pic de HCl coïncide avec un pic de mercure. Voir ci-dessous § 4.3.3.5.

#### **4.3.3.3. Sensibilité des performances de captation du charbon actif au $\text{SO}_3$**

Des essais de laboratoire ont montré que la capacité d'adsorption du mercure par les charbons actifs non traités, tout comme d'ailleurs celle des charbons actifs traités au brome, diminuait fortement en présence de  $\text{SO}_3$  dans les fumées, celui-ci, facilement adsorbable par le charbon actif, concurrençant la captation du mercure. Voir Livrable 1 Mimosa (Antonini Gérard, 2018). Le caractère néfaste du  $\text{SO}_3$  qui se fixe sur les sites actifs du charbon est bien connu dans le secteur des centrales électriques.

Le  $\text{SO}_2$  présent dans les fumées peut se transformer rapidement en  $\text{SO}_3$  par réaction avec le NO en atmosphère oxydante ou en présence d'oxydes de fer, d'alcalins et de carbone imbrûlé présents dans les cendres volantes et agissant comme catalyseurs. Les variations de caractéristiques des cendres volantes peuvent donc entraîner une

baisse rapide d'activité du charbon actif brut se traduisant par un accroissement de la concentration de mercure en cheminée.

Les catalyseurs des dé-NOx SCR, par exemple le  $V_2O_5$  fréquemment utilisé, pour cet usage, sont aussi actifs dans la transformation de  $SO_2$  en  $SO_3$ .

#### 4.3.3.4. Sensibilité du coke de lignite et du charbon actif au $SO_2$

Le  $SO_{2(g)}$  présent dans les fumées brutes est oxydé en  $SO_3$ , Cette réaction étant exothermique, peu de  $SO_3$  se trouve formé à haute température. Par contre, lors du refroidissement des fumées en aval du foyer (400-550°C), le taux de  $SO_3$  dans les fumées augmente. Le  $SO_3$  ainsi formé est alors en compétition avec le  $HgCl_{2(g)}$  qui se forme et celui déjà présent pour leur adsorption sur des particules solides (cendres volantes carbonées et/ou charbons actifs). Le  $SO_3$  ayant des cinétiques d'adsorption rapide limite les processus d'adsorption du  $HgCl_{2(g)}$  sur support et donc son abattement par les filtres à poussières et/ou par injection de charbon actif ou de coke de lignite, eux-mêmes récupérés sur filtre.

En résumé, la capacité d'adsorption du coke de lignite et du charbon actif diminue avec la concentration de  $SO_{2(g)}$ .

#### 4.3.3.5. Réflexions sur les pics de mercure – Lien avec HCl et rôle des SCR tail-end

Les catalyseurs d'oxydation et en particulier les catalyseurs de SCR sont connus et décrits pour faciliter l'oxydation du mercure métal  $Hg^0$  en mercure ionique  $Hg^{2+}$ . Il faut d'abord noter qu'un équilibre a lieu, affecté par la présence d'oxygène, d'acide chlorhydrique et d'humidité, d'une part, et qui dépend fortement de la température d'autre part.

Le graphique suivant, extrait de la thèse de Karin Madsen (Madsen, 2011), indique, par extrapolation, qu'aux températures auxquelles nous avons travaillé par exemple dans l'usine D (190-240°C) et même en présence d'un excès d'ammoniac le mercure est essentiellement sous forme ionique  $Hg^{2+}$ . Dans ces conditions de fonctionnement, l'action de la SCR est bien une oxydation du mercure élémentaire.

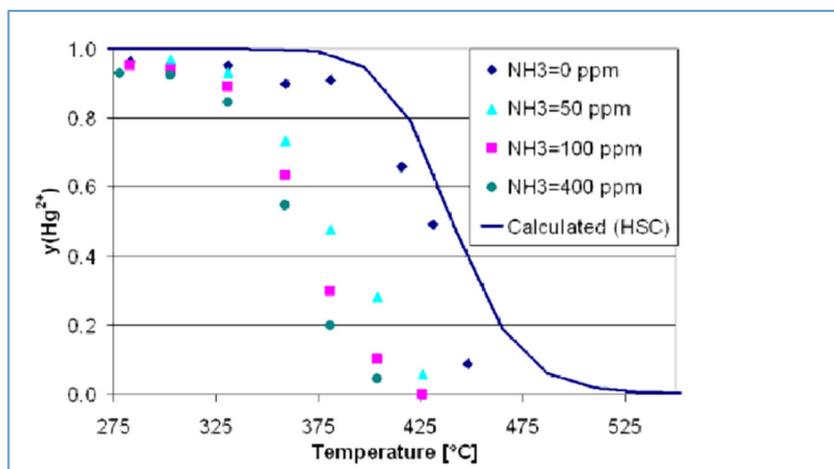


Figure 61: Proportion de mercure ionique  $Hg^{2+}$  en fonction de la température pour différentes concentrations en ammoniac - Karin Madsen (DTU, 2011)

Le graphique suivant, extrait de la même thèse, montre que la cinétique limite en réalité ce taux de conversion à environ 80 %.



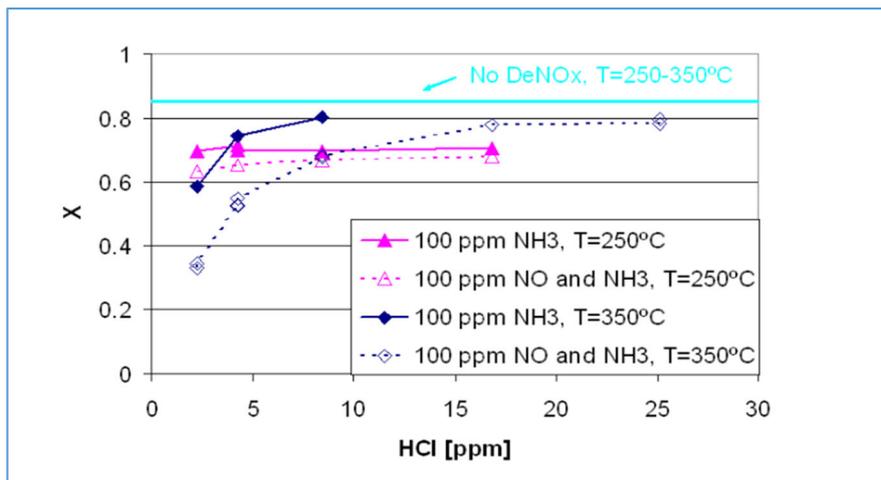


Figure 62: Plafonnement de la proportion en mercure ionique  $Hg^{2+}$  en fonction de la teneur en HCl à 250 et 350°C avec 100 ppm de  $NH_3$  ou 100 ppm de NO et  $NH_3$  - Karin Madsen (DTU, 2011)

Comme il fallait s’y attendre, plus il y a de HCl, plus l’activation des réactions et la conversion en  $Hg^{2+}$  sont importantes.

Toutefois les courbes ci-dessus apportent une autre information : à basse température, la conversion est peu affectée par la teneur en HCl ; le corollaire étant que la conversion du  $Hg^0$  en  $Hg^{2+}$  n’est pas augmentée de manière significative par la présence d’un pic de HCl. Il s’ensuit que nous ne pouvons relier directement les pics de HCl à des pics de Hg en sortie cheminée.

Aussi nous formulons l’hypothèse que les pics de HCl seraient dus, sur les systèmes de TF secs, à des anomalies de fonctionnement du filtre (mise à nu de manches suite à un fort décolmatage, défaut temporaire local de réactifs...) et que, dans ces conditions, ce serait tout le système d’épuration qui travaillerait en conditions dégradées. En d’autres termes, les pics de mercure aval seraient liés au filtre et non pas directement à la présence d’un pic d’acide chlorhydrique.

Une autre question est de savoir si le catalyseur peut se comporter en réservoir à mercure avec relargage (effet « éponge »). C’est très probable. La mesure de mercure dans un échantillon du catalyseur de l’usine D a indiqué une teneur de 0,02  $\mu g$  de mercure par gramme de catalyseur. NB : les essais ESSEVA avaient lieu sur la ligne 3 ; l’échantillon a été prélevé sur la ligne 2 à l’arrêt pour reconditionnement pendant cette période.

On peut d’ailleurs voir sur des graphiques comme celui présenté par (Vosteen B., 2008) (cf. Figure ci-dessous) la capacité du catalyseur d’adsorption et de désorption de mercure total dans les fumées.

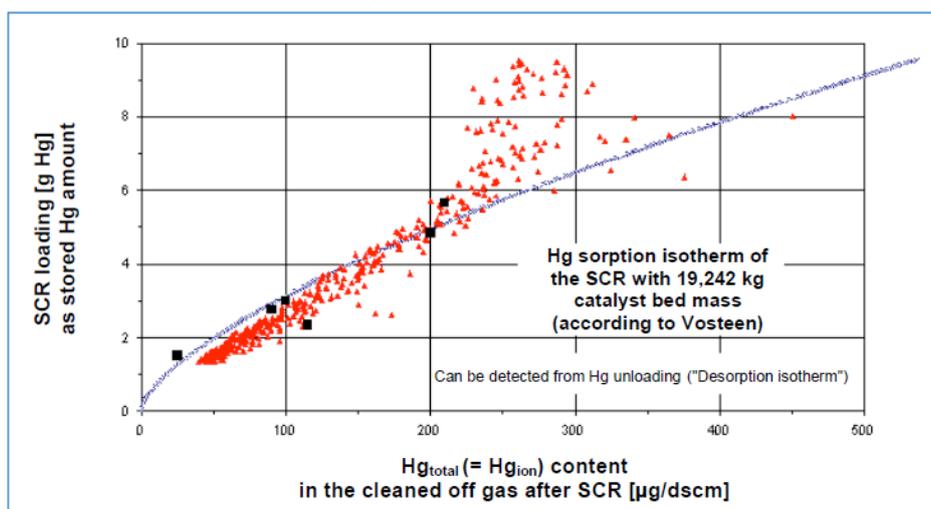


Figure 63: Isotherme de désorption (triangles rouges) et d’adsorption/désorption (carrés noirs) sur une SCR tail-end à 305°C contenant 19,242 kg de catalyseur  $V_2O_5$  – (Vosteen B., 2008)

Bien que la température de la SCR dans l'usine D (240°C) soit bien inférieure à celle de l'isotherme ci-dessus (305°C), on peut voir la relation entre la capacité de rétention de la SCR et la teneur en mercure total dans les gaz à une température donnée.

Il semble donc acquis que le catalyseur de la SCR *tail-end* puisse stocker temporairement le mercure ayant échappé au filtre à manches ou au laveur. C'est ce qui apparaît sur la figure ci-dessous. L'échelle de temps est en minutes et on voit qu'il y a une période pendant laquelle la concentration en Hg est plus importante après la SCR qu'avant. La constante de temps caractéristique, de quelques dizaines de minutes, correspond à la réponse dynamique de la SCR qu'on observe pour la dénitrification.

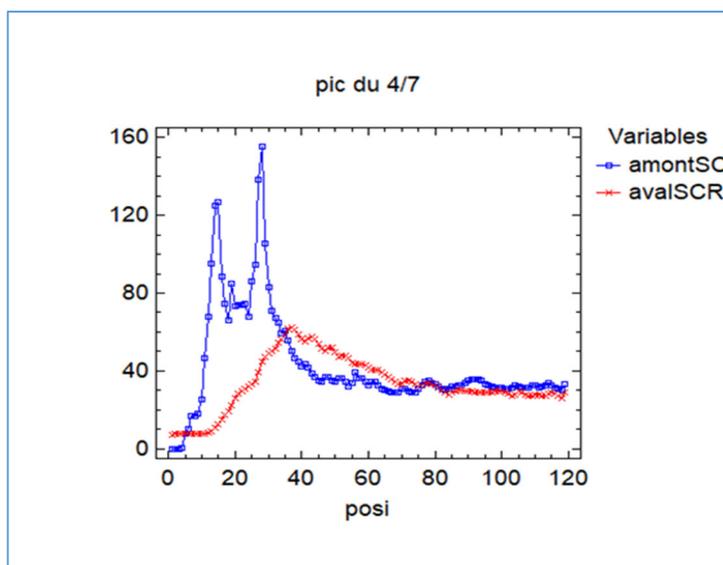


Figure 64: Pic de mercure relevé en amont et en aval de la SCR sur l'usine D 4/7/2020

Compte tenu des performances de captation des laveurs et des filtres à manches qui sont meilleures pour le mercure ionique que pour le mercure élémentaire, le mercure atteignant la SCR *tail-end* est essentiellement sous forme élémentaire. Ceci ressort des mesures du Professeur Vosteen (Vosteen B., 2008). Par ailleurs les catalyseurs de SCR, tout particulièrement le pentoxyde de vanadium,  $V_2O_5$ , couramment utilisé pour les CVE, sont reconnus comme des agents oxydants du mercure, qui transformeraient en mercure ionique le mercure élémentaire arrivant dans la SCR. La capacité de rétention de la SCR dépendrait donc de la concentration en mercure des fumées illustrée par le graphique ci-dessus (voir Figure 63) et d'autres facteurs.

Une variation de ces paramètres, comme un changement de température, la survenue d'agent oxydants (HCl,  $Cl_2$ , ...) ou tout simplement la saturation du catalyseur entraînerait le relargage plus ou moins rapide du mercure piégé dans la SCR *tail-end*, expliquant certains pics aval sans pic sur gaz brut, ni en sortie de laveur ou de filtre à manches. Cependant la SCR *tail-end* ne saurait expliquer tous les pics aval sans pic dans les gaz bruts. Comme dit plus haut une réduction de performance de captation peut avoir lieu dans le filtre à manches ou le laveur, par exemple par perte du gâteau sur une manche, défaut d'homogénéité de distribution du réactif, diminution d'efficacité de l'adsorbant résultant d'une augmentation de température, variation de redox et de pH dans le laveur, etc.

Si elle n'est pas nécessairement responsable des augmentations de concentration de mercure en cheminée, la SCR *tail-end* n'en demeure pas moins une source potentielle d'accumulation de mercure et de relargage par pic qu'il conviendra donc, si des pics inattendus se produisent, de surveiller de près. La première chose à faire étant de toute façon de chercher à minimiser les fuites de mercure du laveur ou du FàM.

Les observations faites sur le site C n'ont pas permis de montrer de relation évidente entre la concentration de mercure à la cheminée et la concentration de HCl dans les gaz bruts (voir figure ci-dessous). Sur la journée du 7/3/2019, l'augmentation du Hg de 5 à 14  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  correspond à des valeurs plutôt basses du HCl amont. Dans la journée du 8/3/2019, le HCl amont dépasse deux fois 1500  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ . Le premier pic de HCl ne perturbe pas le niveau de mercure tandis que le second correspond à un pic Hg à 25  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . L'absence de répétabilité du

phénomène ne permet pas de conclure sur cet exemple à un lien de causalité entre les deux paramètres. (NB : le pic bleu au milieu du graphique et les périodes à 0 correspondent à des calibrages).



Figure 65: Oscillations du HCl en amont et du Hg en aval sur l'usine C le 7 et le 8/3/2019

Par contre, le mercure aval et le HCl aval oscillent clairement en phase comme on le voit sur les deux figures ci-dessous les 15/4/2019 et 29/3/2019. Sur la première apparaît vers 18h40 un pic de mercure aval qui dépasse  $20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  et qui pourrait être lié à un court pic de HCl culminant à  $25 \text{mg}/\text{Nm}^3$  un peu avant 18h (au lieu de 4 à  $10 \text{mg}/\text{Nm}^3$  précédemment). Toutefois l'écart entre les deux pics est d'une demi-heure, ce qui semble long pour que le HCl suscite un relargage par le catalyseur de la SCR.

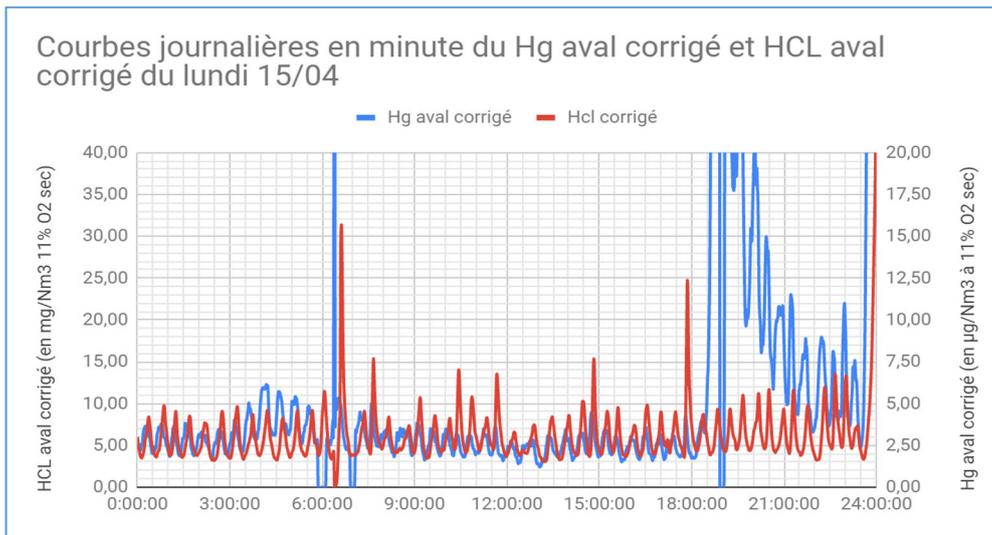


Figure 66: Oscillations du HCl en aval et du Hg en aval sur l'usine C le 15/4/2019

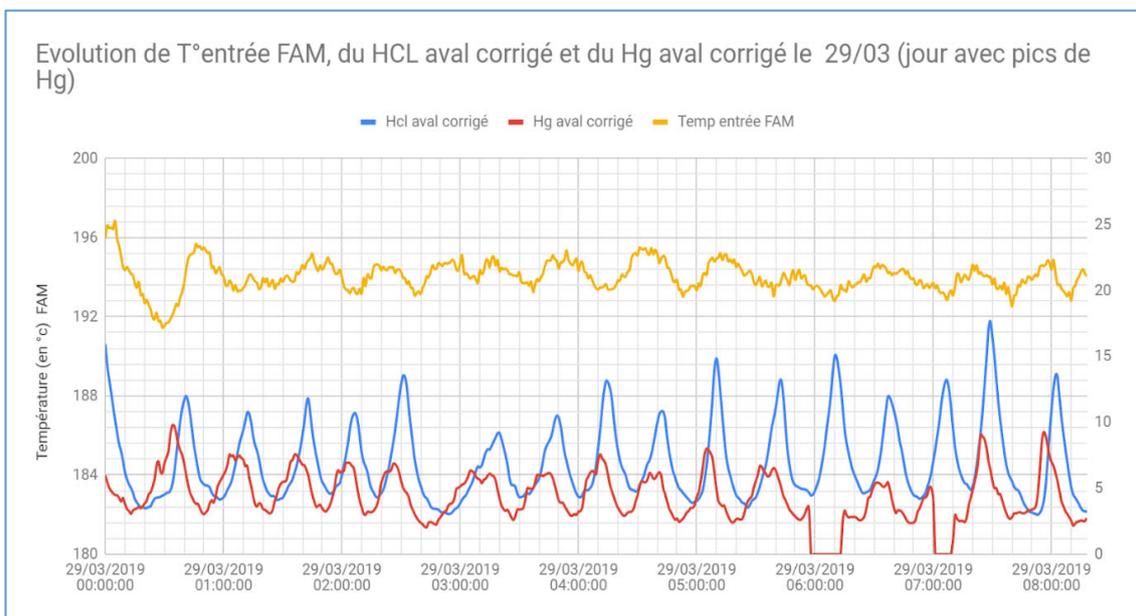


Figure 67: Oscillations de la température en entrée Fàm (en jaune), du HCl (en bleu) et du Hg (en rouge) en aval sur l'usine C le 29/3/2019 fonctionnant au coke de lignite

La figure ci-dessus, aussi issue des essais sur l'usine C, confirme la concomitance des oscillations du HCl et du Hg en cheminée mais pas directement de celles-ci avec la température entrée Fàm. En effet, pour 14 oscillations de la température, on compte 17 oscillations de HCl et Hg qui sont, elles, bien en phase. La corrélation directe avec la température n'apparaît pas ici sans doute parce que la température oscille entre 193 et 195°C seulement, dans une plage où l'efficacité du coke de lignite est moins affectée. Comme on l'a vu ci-dessus (voir Figure 47) c'est la variation significative de température qui influe sur la captation du mercure et pas les petites oscillations de celle-ci autour du point de consigne.

La précedence de quelques minutes du signal Hg sur le signal HCl, alors que les analyseurs qui les mesurent tous deux sont reliés au même système d'acquisition et que les temps de réponse des deux analyseurs sont assez similaires, reste inexplicée. On peut en déduire qu'un paramètre *process* (que nous n'avons pas identifié), autre que la température des fumées, est à l'origine des oscillations d'amplitude "modérée" du HCl et du Hg.

NB : nous avons notamment vérifié que les oscillations ne correspondaient pas au cycle de décolmatage du Fàm.



## 4.4. Réactifs

### 4.4.1. Réactifs pour TF secs et semi-humides

Les fournisseurs proposent une multitude de réactifs<sup>59</sup> adaptés à des situations différentes. Il s'agit en général des réactifs classiques en mélange, dopés ou imprégnés. En plus des produits au catalogue, les fabricants proposent des assortiments « à la carte ».

Nous n'avons bien sûr pas pu les essayer tous dans le cadre d'ESSEVA, d'autant que certains ressortent de la réglementation ATEX (Atmosphères Explosives), ce qui complique singulièrement les essais. Plutôt que de tester des réactifs spécifiques, ce que pourront faire les usines éventuellement confrontées à des problèmes particuliers<sup>60</sup>, il nous a semblé préférable d'observer le comportement de réactifs assez classiques.

#### 4.4.1.1. Réactifs essayés dans le cadre d'ESSEVA

Les réactifs essayés dans le cadre d'ESSEVA pour les TF secs et semi-humides sont les suivants :

- Sorbocal® Micro 7373, précédemment nommé Dioxorb® 888 (CA 20)
- Sorbocal® Micro 9377, précédemment nommé Dioxorb® 787 (CA 10)
- Sorbocal® Micro 5099, précédemment nommé Minsorb® Dx Mercury (CA 25)
- Coke de lignite

##### 4.4.1.1.1. *Sorbocal® Micro 7373 (ex Dioxorb 888 CA 20)*

Adsorbant testé dans le cadre d'ESSEVA sur les usines A et C sous le nom de Dioxorb® 888 (CA 20).

Distribué par AIR INNOVATION.

Le Sorbocal® Micro 7373 est constitué d'un mélange de 65% d'argiles imprégnées aux sulfures (8%) et au brome (5%), de 15% de chaux et de 20% de charbon actif de qualité supérieure dont 5% de charbon actif bromé.

Le Sorbocal® Micro 7373 a la capacité d'adsorption et d'absorption (captation physique et chimique). Les sulfures et le brome sont deux éléments capables d'oxyder le mercure élémentaire en mercure ionique par chimisorption. La physisorption se fait par des liaisons non sélectives et réversibles de Van der Waals alors que la chimisorption est un processus hautement sélectif avec des liaisons plus fortes.

De plus, les 20% de charbon actif ont une surface spécifique (750 m<sup>2</sup>/g) deux fois plus importantes que celle du coke de lignite (300 m<sup>2</sup>/g). La surface spécifique a une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir les surfaces comme l'adsorption.

##### 4.4.1.1.2. *Sorbocal® Micro 9377 (ex Dioxorb® 787 CA 10)*

Adsorbant testé dans le cadre d'ESSEVA sur l'usine C sous le nom de Dioxorb® 787 (CA 10).

Distribué par AIR INNOVATION

Le Sorbocal® Micro 9377), produit plus standard, est composé de 75% d'argiles dopées en sulfures, de 15% de chaux (pour la fluidité) et de 10% de charbon actif de qualité supérieure (800 m<sup>2</sup>/g). Pas de brome.

---

<sup>59</sup> Ainsi par exemple Cabot Norit revendique la production de plus de 160 types de charbons actifs pour toutes sortes d'usages. Présentation de Joachim Herzer "Reducing mercury with newly developed powdered activated carbons and sorbent enhancement additives at coal-fired power plants", VGB PowerTech Mercury control 2019, Berlin, 5-6/12/2019.

<sup>60</sup> Le SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est en compétition avec le mercure pour son adsorption par les charbons actifs dont il bloque les pores. Ainsi certains fournisseurs proposent des charbons actifs traités pour mieux capter le mercure en présence de SO<sub>3</sub>.



Figure 68: Test de coulabilité sur (a) le Sorbacal® Micro 9377D (CA 10) et (b) le Sorbacal® Micro 5099 (CA 25)

Le Sorbacal® Micro 9377 Dioxorb 787 (CA 10) est plus fin que le Sorbacal® Micro 5099 (CA 25), ce qui est confirmé par les données techniques (voir Annexe C) mais, probablement du fait de l'humidité il a tendance à s'agglomérer en petites boules, comme on voit au pied du tas.

#### 4.4.1.1.3. Sorbacal® Micro 5099 (ex Minsorb DX Mercury (CA 25))

Adsorbant testé dans le cadre d'ESSEVA sur l'usine C sous le nom de Minsorb® Dx Mercury, nom sous lequel il était commercialisé jusqu'en novembre 2020.

Fournisseur : LHOIST.

Le Sorbacal® Micro 5099 (CA 25) est un réactif ne nécessitant pas d'installation ATEX composé de 75% de produits argileux et 25% de charbon actif (surface spécifique supérieure à 650 m<sup>2</sup>/g).

#### 4.4.1.1.4. Coke de lignite

Adsorbant utilisé en temps normal sur les usines A, C et D, donc sur les 3 sites avec un traitement des fumées sec ou semi-sec.

Fournisseur : Rheinbraun sur usine D.

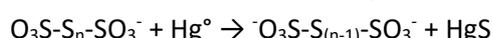
### 4.4.1.2. Réactifs non essayés dans le cadre d'ESSEVA

Nous avons été limités dans le test des réactifs car nous n'avons pas pu nous procurer un stand d'injection *big bag* ATEX pour tester des produits à base charbon.

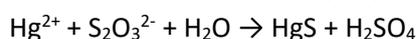
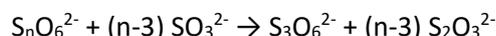
Parmi les charbons actifs que nous aurions voulu tester, citons :

- L'Addisorb VQN du fournisseur Jacobi, qui est un charbon actif à haute surface spécifique imprégné d'une solution de polythionate (produit à base soufre). Cette imprégnation doit permettre d'avoir une action simultanée sur le mercure ionique et élémentaire selon les réactions chimiques suivantes :

Forme élémentaire Hg<sup>0</sup>



Forme ionique Hg<sup>2+</sup>



- Le Darco HG-LH EXTRA de Carbot Norit, charbon actif à haute surface spécifique imprégné au brome ce qui lui permet d'être efficace sur l'abattement du mercure élémentaire.
- Le B-PAC Plus du fournisseur Albermarle, qui est lui aussi imprégné au brome mais selon une technique d'imprégnation en phase gazeuse sous forme Br<sub>2</sub> et pas en phase liquide avec des solutions de CaBr<sub>2</sub> ou NaBr comme ces concurrents.

Pour les adsorbants classiques, l'adsorption se limite principalement à la physisorption, c'est-à-dire des liaisons non sélectives et réversibles de type Van der Waals.

En plus de la physisorption, les réactifs présentés ci-dessus procèdent aussi par chimisorption, en oxydant le mercure élémentaire et en le fixant avec des liaisons chimiques plus fortes et donc plus stables.

### 4.4.2. Réactifs pour TF humides

Les réactifs essayés dans le cadre d'ESSEVA pour les TF humides sont les suivants :

- TMT 15
- Polysulfure

#### 4.4.2.1. TMT 15

Réactif habituellement utilisé sur l'usine B.

TMT 15° : Produit de la société Evonik, utilisé pour précipiter les métaux lourds monovalents et bivalents en solution ; se présente sous forme d'une solution aqueuse dont la substance active est à hauteur de 15 % de l'organosulfure trimercapto-s-triazine, sel trisodique.

#### 4.4.2.2. Polysulfure de sodium

Réactif testé dans le cadre d'ESSEVA sur l'usine B.

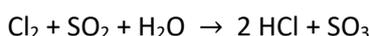
Sels de polysulfure de sodium préparé sur site.

C'est un mélange de sulfure de sodium Na<sub>2</sub>S et de fleur de soufre en présence d'eau. Précautions à prendre pour éviter le colmatage entre la cuve et le point d'injection.

#### 4.4.3. Brome

B. Vosteen, A. Pohontsch, R. Kanefke, qui ont procédé aux essais mentionnés au § 4.3.2.1 et au § 4.3.3.2 ou à ceux qui ont suivi, font valoir que, contrairement au chlore moléculaire dont la capacité d'oxydation du Hg<sup>0</sup> est inhibée par le SO<sub>2</sub>,

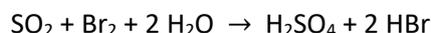
réduction par la réaction de Griffin du chlore,



le brome et l'iode moléculaires Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> ne sont pas réduits par le SO<sub>2</sub> présent dans les fumées chaudes en chaudière.

Par contre, Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub>, à nouveau au contraire de Cl<sub>2</sub>, sont très solubles dans l'eau acide et sont réduits par le SO<sub>2</sub> quand la température est inférieure à 100°C, donc dans l'eau du *quench* ou du laveur,

par la réaction de Bunsen du brome,



ou dans les pores des produits adsorbants. Le brome présent est donc entièrement disponible pour l'oxydation du mercure et il risque moins que le Cl<sub>2</sub> d'échapper au laveur pour une éventuel relargage du Hg<sup>0</sup> piégé en aval, par exemple dans une *SCR tail-end*.

Les composés du brome sont donc beaucoup plus efficaces que les composés du chlore pour l'oxydation du mercure. Les auteurs indiquent par exemple que pour obtenir (à 350°C) un pourcentage de mercure élémentaire de 30%, il faudrait 4000 mg/Nm<sup>3</sup> de chlore total ou 120 mg/Nm<sup>3</sup> de brome total.

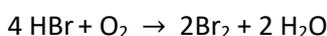
NB : En UVE, le pourcentage d'oxydation est plus important que 70% avec des teneurs en HCl beaucoup plus basses. Mais la température sortie chaudière est également bien inférieure à 350 °C. Voir § 4.3.2.1

L'efficacité de l'iode est intermédiaire entre celle du brome et celle du chlore.

La solution de bromure peut être injectée directement dans le combustible, dans la chambre de combustion, dans la chaudière ou à la sortie. Du point de vue de la captation du mercure, il est préférable d'injecter la solution de bromure au niveau des hautes températures pour que la cinétique de réaction d'oxydation soit la meilleure possible. Si ce n'est dans le foyer, ce pourra être par exemple dans le haut du 1<sup>er</sup> parcours de la chaudière (comme l'ammoniaque ou l'urée d'une dé-NO<sub>x</sub> *SNCR*). A ces emplacements l'évaporation de la solution de CaBr<sub>2</sub> sera immédiate et le temps de séjour des gaz dans la chaudière favorisera le mélange avec les gaz de combustion. Le rendement d'oxydation de Hg sera donc meilleur.

Mais puisque le Br<sub>2</sub> formé dans la chaudière,

par la réaction de Deacon du brome



n'est pas réduit par le SO<sub>2</sub> dans la chaudière, se pose alors la question de la synthèse *de novo* de dioxines et furanes bromés dans celle-ci. Les auteurs indiquent que de nombreuses mesures de PCDD/F et PBDD/F ont été faites sur une installation d'incinération de boues de station d'épuration municipale à lit fluidisé avec EF et EF humide avec injection de bromure de sodium pour la captation du mercure en présence de hautes concentrations

de SO<sub>2</sub> et qu'avec ou sans injection de brome les concentrations de PCDD/F et PBDD/F étaient très inférieures à 0,1 ng<sub>TEQ</sub>/Nm<sup>3</sup>. Il faut cependant garder à l'esprit que la vitesse de formation de ces composés est plus élevée que l'équivalent chloré (Schüler Doris, 2004).

Les auteurs réfutent aussi le risque de corrosion. Il est vrai que, si le brome n'est injecté qu'en cas de pic, ces questions, bien qu'encore à confirmer, sont moins préoccupantes. Néanmoins, des interrogations demeurent sur l'impact de la corrosion lors de l'ajout d'un additif bromé dans le four de combustion ou bien dans le TF dans les centrales thermiques notamment (Gadgil Mandar, 2015) (Arambasick, 2014).

Pour l'aspect visuel, les auteurs indiquent que la présence de soufre évite les panaches bruns dus à Br<sub>2</sub> ou violets dus à I<sub>2</sub>.

Par ailleurs, notons que l'on peut introduire le brome, notamment pour imprégnation des charbons actifs, avec du bromure de sodium, NaBr, sel utilisé en piscine pour produire un agent désinfectant, ne présentant pas les propriétés hautement corrosives du bromure d'hydrogène, HBr, et, contrairement à lui, non volatil à la température de traitement des fumées.

#### 4.4.4. Efficacité des réactifs essayés

##### 4.4.4.1. Calcul de l'efficacité d'abattement

L'efficacité d'abattement peut sembler à première vue simple à calculer. Toutefois, le décalage et parfois la dissociation entre pics amont et pics aval ainsi que les phénomènes de réémission de mercure par des éléments intermédiaires peuvent conduire à des résultats biaisés. De même, le fait que les AMS puissent présenter des profils de concentration différents (voir § 4.5.3.1) peut altérer le calcul.

Il est donc préférable de calculer les efficacités d'abattement sur des périodes longues et d'éviter les pics en début et fin de période.

##### 4.4.4.2. Abattement observé par adsorbants sur TF secs et semi-humides

Tableau 22: Abattement observé par adsorbants sur TF secs et semi-humides

Réactif testé	Dosage réactif	Abattement constaté	ESSEVA sur CVE
Sorbacal Micro 7373 (DIOXORB 888 CA 20 bromé)	0,83 kg/t incinérée	56% < abatt. < 75%	CVE C
	0,98 kg/t incinérée	88%	CVE A
Sorbacal Micro 9377 (DIOXORB 787 CA 10)	0,3 kg/t incinérée	11% < abatt. < 35%	CVE C
	0,83 kg/t incinérée	20% < abatt. < 62%	CVE C
Sorbacal® Micro 5099 (MINSORB CA 25)	0,3 kg/t incinérée	70% < abatt < 87%	CVE C
	0,63 kg/t incinérée	85%	CVE C
COKE DE LIGNITE	0,3 kg/t incinérée	60% < abatt < 82%	CVE C
	0,3 kg/t incinérée	62% < abatt < 79%	CVE D
	0,6 kg/t incinérée	75% < abatt < 79%	CVE D
	0,63 kg/t incinérée	92%	CVE C
	0,7 kg/t incinérée	95%	CVE A
	0,8 kg/t incinérée	60% < abatt < 86%	CVE D
	1,3 kg/t incinérée	97%	CVE A



Rappelons que ces essais ont eu lieu sur des CVE de déchets ménagers et assimilés avec, sur le CVE C, co-incinération de DASRI.

Pour ce qui est des réactifs à base argile (Sorbacal® Micro, Minsorb, Dioxorb), plus le réactif est composé d'une proportion importante de charbon actif plus il est efficace pour abattre le mercure. Le Sorbacal® Micro 5099 (Minsorb) contient 25% de charbon actif alors que le Sorbacal Micro 9377 (Dioxorb 787 CA10) en contient 10% d'où une efficacité moindre. Le Sorbacal Micro 7373 (Dioxorb 888 CA20 bromé) avec 20% de charbon actif voit son efficacité nettement améliorée par rapport au Sorbacal Micro 9377 (Dioxorb 787 CA10).

Nous avons aussi pu observer que le Dioxorb est plus sensible à l'humidité que le Sorbacal® Micro 5099 (Minsorb) car plus fin et avait tendance à former de petits "agglomérats" de réactif ce qui devait être défavorable en termes de surface de contact. Est-ce lié à l'utilisation d'un stand à big bags moins étanche qu'un silo classique. C'est une hypothèse.

L'utilisation du Dioxorb légèrement bromé n'a pas semblé, dans le cadre des essais ESSEVA du moins, apporter une capacité d'abattement supérieure au coke de lignite

L'injection de coke de lignite paraît suffire au respect de la VLE en moyenne journalière ( $20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) de la future réglementation. Toutefois, la régulation de son débit d'injection devra être adaptée en fonction de la présence de mercure en amont de la filtration.

#### 4.4.4.3. Effet d'un accroissement de dosage du coke de lignite

Sur l'usine D, nous avons cherché à évaluer l'incidence d'une augmentation du dosage de coke de lignite. Partant d'un niveau de base assez faible de  $0,4 \text{ kg}/\text{t}_{\text{OM}}$ , le débit de coke a été augmenté d'un facteur 1,5, la régulation, très basique (en fonction du débit de fumées) restant inchangée.

Logiquement l'accroissement du dosage de coke de lignite s'est traduit par une diminution de la concentration de base du mercure en cheminée. La figure ci-dessous montre la concentration moyenne à la cheminée durant deux jours de fonctionnement normaux avant et après augmentation du coke de lignite.

Comme le montre le graphique des moyennes extrait d'une analyse de variance, la moyenne journalière est sensiblement plus basse, passant d'environ  $9 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  à environ  $3 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ .

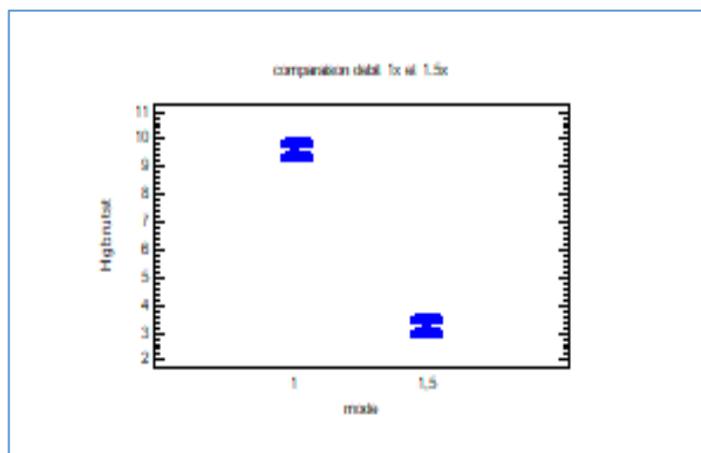


Figure 69: Concentrations moyennes journalières de mercure dans les fumées épurées sur l'usine D les 4 et 7 juillet 2020, avant et après augmentation du dosage de coke d'un facteur 1,5

De la même manière que pour le niveau de concentration moyen, on observe pour les deux jours une amélioration de l'indice de performance de captation, défini classiquement en génie chimique par  $NT = \ln(Hg_{\text{entrée}}/Hg_{\text{sortie}})$ .

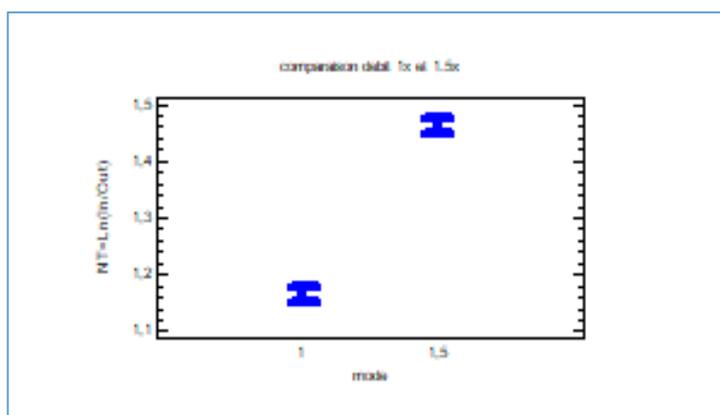


Figure 70: Performance de captation du mercure  $NT = \ln(Hg_{entrée}/Hg_{sortie})$  sur l'usine D en moyenne journalière les 4 et 7 juillet 2020, avant et après augmentation du dosage de coke d'un facteur 1,5

Nous constatons ainsi que, sur la plage étudiée, NT est aussi quasiment proportionnel au dosage, ce qui n'est pas illogique puisque le dosage impacte la surface offerte pour la captation du mercure, sous toutes ses formes par l'adsorbant.

On observe un rapport similaire si on se limite aux périodes de pics. Ainsi l'indice NT sur ces périodes vaut 1,3 avec le dosage de coke de base et 2 avec le dosage augmenté d'un facteur 1,5. Bien entendu cette quasi-proportionnalité disparaît pour des concentrations très faibles, les derniers microgrammes étant les plus difficiles à capter comme pour tous les polluants.

Ces observations confirment de manière logique qu'un des leviers pour atteindre une valeur cible de Hg à la cheminée est le dosage de l'adsorbant et le bien-fondé d'une régulation accroissant le dosage d'un adsorbant, sur détection d'un pic aval, voire d'un pic amont pour les usines équipées.

#### 4.4.4.4. Contrôle des émissions de dioxines bromées avec le Sorbacal Micro 7373 (Dioxorb 888 CA20 bromé)

Sur l'usine A, l'usage d'un adsorbant enrichi de brome (5%) nous a conduit à mesurer les émissions éventuelles de dioxines et furanes bromés PBDD/PBDF en complément des dioxines et furanes chlorés PCDD et PCDF régulièrement mesurés depuis l'arrêté ministériel du 28/12/2005.

Tableau 23: : Analyse des dioxines et furanes bromés pendant injection du Sorbacal Micro 7373 (Dioxorb 888 (CA20) avec 5% de brome sur l'usine A

Périodes de prélèvement		du 17/07 au 20/08 (Référentiel)	du 20/08 au 10/09 (prélèvement suspendu du 30/08 au 6/09)
Réactif utilisé		coke de lignite seul	Dioxorb 888 CA (20) légèrement bromé
Durée de prélèvement	heures	716,3	376,5
Volume prélevé	m <sup>3</sup>	446,6	244,4
Indisponibilité du préleveur	%	0,23	0,1
Durée d'injection adsorbant bromé Dioxorb 888 (CA 20)	heures	0	300
Concentration PBDD/PBDF sur gaz sec à 11% d'O <sub>2</sub>	ng/Nm <sup>3</sup>	0,0013	0 (inférieur aux limites quantifiables)



L'utilisation d'un adsorbant légèrement bromé pour abattre les émissions de mercure n'a donc pas généré une concentration de dioxines bromées quantifiable rejetées à l'atmosphère sur cette usine.

#### 4.4.4.5. Abatement observé par réactifs sur TF humide

Tableau 24: Abatement observé par adsorbants précipitants sur TF humide (usine B)

Réactif testé	Dosage réactif	Abatement constaté	ESSEVA sur CVE
TMT 15	0,3 litre/heure	83% < abatt < 95%	CVE B
	0,92 litre/heure	95%	
	1,8 litre/heure	80% < abatt < 95%	
POLYSULFURE	0,36 litre/heure	78% < abatt < 90%	

L'injection du TMT 15 à différents débits montre une efficacité de captation du même ordre de grandeur. Avec un débit de 1,8 l/h nous sommes arrivés à une efficacité de 80 à 95 % alors qu'au débit de fonctionnement actuel de l'usine (0,3 l/h) l'efficacité atteint déjà 95 %. L'efficacité maximale du TMT 15 semble donc atteinte dès avec le dosage actuel.

La mise en place d'un mesurage de potentiel redox à partir du 8 avril 2019 sur le site B, avec un relevé manuel 3 fois par jour par les équipes de quart du site, a mis en évidence deux comportements différents selon qu'il y avait ou non injection de TMT 15.

L'ajout de TMT 15 au laveur entraîne la formation de sulfures métalliques (dont le sulfure de mercure dans le cas présent) et conduit à des espèces chimiques très peu solubles dans l'eau. Le soufre des sulfures est dans son état d'oxydation le plus bas, il induit une baisse du potentiel redox au moment de leur formation.

En présence de TMT15, le potentiel redox varie entre -50 et 95 mV.

En l'absence de réactif injecté (TMT 15), le potentiel redox varie entre 130 et 215 mV traduisant le fait que le milieu est constitué d'espèces oxydantes majoritaires du type  $HgCl_2$  ou équivalent qui sont des composés solubles dans l'eau ou facilement captés par l'insolubilisant/précipitant TMT15.

Avec le polymère de sodium (sulfure de sodium et fleur de soufre en solution dans l'eau) l'efficacité obtenue est proche de 90 % donc légèrement inférieure à celle du TMT 15.

L'usine MVB a été parmi les pionniers de la mesure du mercure en continu. Elle a développé un système de traitement très efficace avec surveillance de la concentration de mercure en sortie chaudière par mesure Ophis *in situ*, injection de charbon actif imprégné d'acide sulfurique avant filtre à manches et dosage de NETfloc dans le laveur acide (voir figure ci-dessous). Cela lui a permis de faire face à des pics de mercure en amont très importants (plusieurs centaines de grammes) sans effet sur la concentration en aval.

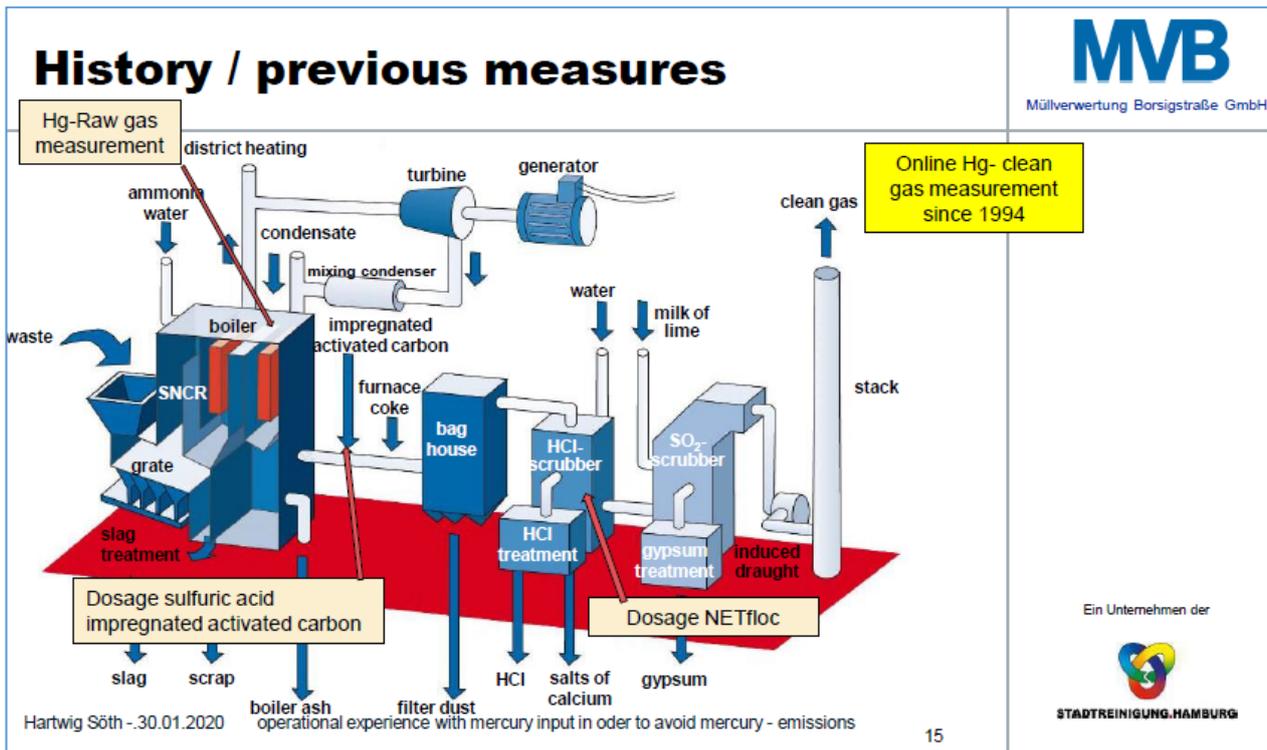


Figure 71: Schéma de l'usine MVB et de son TF avec injection de réactif – Présentation de Hartwig Söth à l'atelier CEWEP sur Hg du 30/1/2020 à Düsseldorf

## 4.5. Mesures effectuées

### 4.5.1. Propos liminaires

#### 4.5.1.1. Signification de « gaz brut » selon les usines

Dans ce rapport, l'expression « gaz brut » se rapporte aux gaz non traités, à ne pas confondre avec les « valeurs brutes ». (Voir ci-dessous).

Par ailleurs, il faut noter que sur 3 des 4 lignes testées, les « gaz bruts » ne l'étaient pas totalement puisque sur le site A l'AMS amont était implanté après la tour d'atomisation et sur les sites B et D après les électrofiltres, tous équipements permettant de capter partiellement le mercure.

C'est seulement sur le site C que l'AMS amont mesurait les gaz vraiment bruts en sortie de chaudière. Cela lui a d'ailleurs valu un encrassement excessif, peut-être après une fuite de tube chaudière.

Le temps de séjour dans la tour d'atomisation (comme dans l'usine A) ou l'électrofiltre (comme dans les usines B et D) est très court. Si l'on installe un AMS amont sentinelle pour signaler la survenue de pics de mercure, il est dans doute préférable de le protéger en le plaçant après un pré-dépoussiéreur, même au détriment d'une information plus rapide.

#### 4.5.1.2. Définitions de « valeurs brutes » et « valeurs corrigées »

Les « valeurs brutes » sont celles relevées par les instruments de mesure avant corrections complémentaires. En règle générale, ces valeurs brutes sont rapportées aux conditions normales de température et de pression et non corrigées à 11% O<sub>2</sub>. Quand la mesure est effectuée sur gaz humide, selon les appareils, la valeur brute incorpore ou non la correction de mise sur gaz sec.

Ainsi l'AMS Durag HM 1400 TRX2 comporte un système de refroidissement de l'échantillon gazeux à 3°C maintenant l'humidité résiduelle à 0,7 % (voir § 4.2.1.11). Les valeurs brutes qu'il délivre sont donc sur gaz sec.

Par contre, les autres AMS (Sick Mercem 300Z, Gasetm CMM, Envéa SM4, Thermo Fisher Mercury freedom Watson) fournissent des valeurs brutes sur gaz humide.

La « valeur corrigée » est, conformément aux instructions de l'IED pour les incinérateurs, exprimée aux conditions normales de pression et de température (101,3 kPa et 273,15 K) sur gaz sec et ramené à une teneur de 11% d'oxygène.

Notons toutefois que l'AMS de Thermo Fisher fournit des valeurs corrigées selon les normes américaines à 20°C (= 293,15K), et non à 0°C (=273,15K).

Pour éviter les biais introduits par la correction sur O<sub>2</sub>, qui parfois complique singulièrement l'interprétation des résultats, la plupart des valeurs sont présentées dans ce rapport en « valeurs brutes »

#### **4.5.2. Vue d'ensemble des différentes comparaisons effectuées**

ESSEVA a permis de procéder à de nombreux mesurages comparatifs que l'on trouvera dans les Annexes des essais sur site (Annexes A, B, C, D) et regroupés dans l'Annexe 2. Les annotations en marge, **vertes**, **oranges** ou **rouges**, dans l'Annexe 2 signalent visuellement et sans prétention scientifique les mesures **voisines**, **proches** ou **distantes** de façon à fournir une vision qualitative rapide. Le tableau ci-dessous donne une vue d'ensemble des différentes combinaisons de système de mesurage mis en œuvre dans le cadre d'ESSEVA et fait le compte des annotations **bonnes**, **moyennes** ou **mauvaises**. De nombreux mauvais fonctionnements sont heureusement dus à des problèmes qui, nous le pensons, peuvent être résolus. Le tableau n'a pas vocation à jeter l'anathème sur tel ou tel système de mesurage mais il montre que la mesure du mercure demande grande attention et qu'aucun des systèmes ne permet de s'en affranchir.

Tableau 25: Récapitulatif des comparaisons de systèmes de mesurage et recensement des appréciations – voir Annexe 2

Types de mesure	Sous-type	Matrice/lieu	Site			Dispositifs	Résultats		
							Voisins	Proches	Distants
AMS/AMS	Hg total	Gaz brut (sortie tour atom.)	A			SM4/Watson	1		
	Spéciation		A						1
	Hg total	Cheminée			D	Sick/Gasmet	4		6
	Hg total	Cheminée et avant SCR			D	Sick/Gasmet/Durag	Pour mémoire. Voir § 4.5.3.2		
AMS/SRM (QAL2)	Hg total	Entre FàM et SCR			D	Durag/LECES	16	2	
	Hg total	Cheminée			D	Sick/LECES	15	3	
	Hg total	Cheminée			D	Gasmet/LECES	15	3	
AMS/SRM	Spéciation	Gaz brut (apr. EF)		B		Durag/CME	7	3	8
	Hg total	Gaz brut (chaudière)			C	ThermoF/LECES			1
	Hg total	Gaz brut (apr. EF)			D	Sick/LECES	4		5
	Hg total	Entre FàM et SCR			D	Durag/LECES	3		3
	Spéciation	Cheminée		B		Durag/CME		3	4
	Spéciation	Cheminée		B		PSA/CME			12
	Hg total	Cheminée			C	Sick/LECES	4		
	Hg total	Cheminée			C	Sick/LECES	1		
	Hg total	Cheminée			D	Sick/LECES	2		3
	Hg total	Cheminée			D	Gasmet/LECES			2
SRM/SRM	Spéciation/Hg total	Gaz brut (apr. EF)		B		CME/CME	4		
	Spéciation/Hg total	Cheminée		B		CME/CME	5		
	Echantillon LECES analysé par 2 labos	Cheminée			D	LECES + Labo 1 / Labo 2	7	1	1
AMS/SRM/PSC court terme	Hg total	Cheminée		B		Durag/Amesa M/CME	1		
	Hg total	Cheminée			C	Sick/Amesa M/LECES			1
SRM/PSC court terme	Hg total	Cheminée		B		Amesa M/CME			1
	Hg total	Cheminée			C	Amesa M/CME	1		
AMS/PSC court terme	Hg total	Cheminée	A			SM4/Amesa M	1		
	Hg total	Cheminée			D	Sick/Amesa M	2	1	
	Hg total	Cheminée			D	Gasmet/Amesa M	1		2
AMS/PSC Long terme	Hg total	Cheminée	A			SM4/Amesa M	2		
	Hg total	Cheminée		B		Durag/Amesa M	4		
	Hg total	Cheminée			C	Sick/Amesa M	5		
	Hg total	Cheminée			D	Sick/Amesa M	1		
	Hg total	Cheminée			D	Gasmet/Amesa M	1		

107 16 50



### 4.5.3. Comparaisons effectuées entre mesures des AMS, SRM et préleveur long terme

La comparaison d'AMS en parallèle est particulièrement intéressante dans le cas du mercure du fait de la survenue de celui-ci par pics.

#### 4.5.3.1. Comparaisons des mesures entre AMS et AMS sur gaz brut

Le graphique ci-dessous montre les enregistrements en moyennes semi-horaires sur une même période de 4 jours (entre le 4/9/2018 14h et le 8/9/2018 16h30) des deux AMS montés en parallèle sur les gaz non traités (après la tour d'atomisation) sur l'usine A pour mesurer le mercure total. On notera la bonne similitude visuelle entre la lecture des deux appareils, en bleu le Watson de Thermo Fisher, en marron le SM4 d'Envéa.

Sur la période de comparaison, la moyenne des moyennes semi-horaires et des moyennes minutes étaient respectivement de :

- 32,30  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  et 32,14  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  pour Envéa SM4
- 31,64  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  et 31,73  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  pour Thermo Fisher Watson
- Nota bene : la moyenne « 30 minutes » correspondant à la période de calibrage a été retirée.

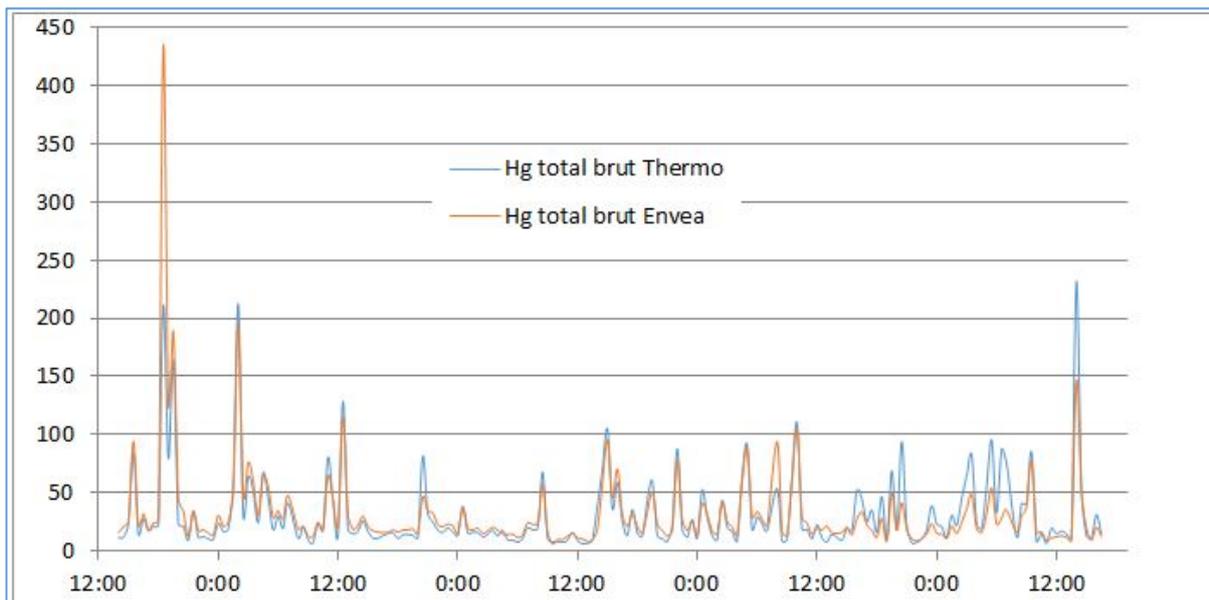


Figure 72 : Profils de concentration de Hg total en moyennes semi-horaires dans les fumées brutes de combustion de déchets relevées par deux AMS en parallèle pendant 4 jours sur l'usine A

Les couples de mesures moyennées sur  $\frac{1}{2}$  h des 2 AMS sont reportés sur la figure ci-dessous. L'équation de régression linéaire ( $y = 0,9829 x + 1,1976$ ) est proche de  $y=x$ , ce qui pourrait laisser supposer une très bonne concordance des valeurs, mais le coefficient de détermination  $R^2$  relativement éloigné de 1 ( $R^2 = 0,7277$ ), indique que la corrélation entre les résultats des deux AMS est en fait limitée. La valeur de  $R^2$  est encore plus éloignée de 1 pour les valeurs minute :  $R^2 = 0,5452$ , et l'équation de la droite s'éloigne de  $y=x$ . (Voir autres graphiques en Annexe 2, §3 et Annexe A).

Ces différences peuvent être en partie expliquées par

- L'influence du rétro-soufflage qui était de 25 secondes par heure pour le SM4 et de 2 minutes par heure pour l'AMS Watson ;
- Les calibrages à zéro des 2 AMS ;
- Le calibrage à 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de l'AMS Watson et celui à 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  du SM4 ;
- Un éventuel décalage temporel léger entre les 2 AMS.

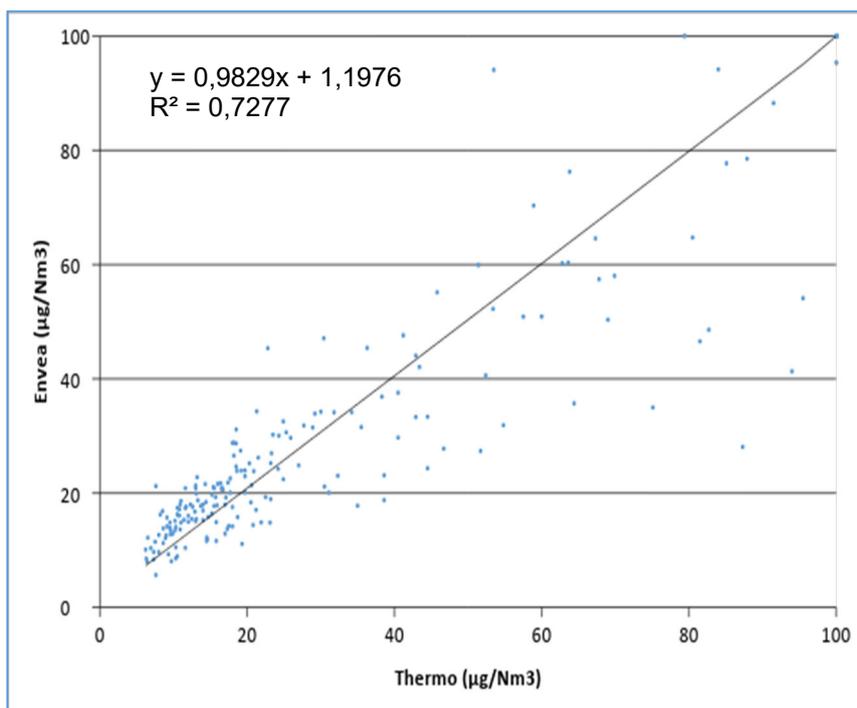


Figure 73: Comparaison des concentrations de Hg total (<math>< 100 \mu\text{g}/\text{Nm}^3</math>) en moyennes  $\frac{1}{2}$  h dans les fumées brutes d'incinération relevées par deux AMS en parallèle pendant 4 jours sur l'usine A (échantillon de 193 points)

Ces observations montrent la difficulté qu'il y a sur un signal très rapidement variable (régime de pics du mercure) à procéder à une comparaison précise entre les méthodes de mesurage.

Mais même si la comparaison des 2 AMS ne montre pas une corrélation parfaite en termes de valeurs de concentrations mesurées, les profils d'évolution de la concentration au cours du temps que l'on voit sur la Figure 72 montre que les 2 appareils détectent simultanément les pics. Les deux AMS permettront donc de remplir leur fonction si les mesures en amont de l'installation de traitement du mercure sont réalisées pour asservir l'injection de réactifs du système.

Nota : Ces deux appareils disposent de la fonction spéciation. Étonnamment, lorsque nous les avons fait fonctionner en parallèle avec cette fonction activée, ils ont donné des résultats très différents :

- Le SM4 amont indiquait un ratio 50/50 de  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$  :
- Tandis que le Watson (aussi en amont) rapportait un ratio 96/4 de  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ .

Qui plus est, ils donnaient parfois des valeurs négatives, surtout pour le mercure élémentaire, pourtant mesuré directement (et non pas obtenu par soustraction comme le mercure ionique). Voir Annexe A.

Des essais avec deux AMS montés en parallèle sur une usine italienne ont montré que le profil de concentration de mercure rapporté par les appareils pouvait être différent selon le procédé mis en œuvre. La figure ci-dessous montre un exemple sur gaz brut<sup>61</sup>. L'un des AMS relève un pic de concentration élevée et de courte durée tandis que l'autre rapporte ce pic avec moindre amplitude mais durant plus longtemps.

<sup>61</sup> Présentation Giovanni Corti à l'atelier CEWEP sur le mercure, Düsseldorf, 30/1/2020.



## Raw gas analyzers comparison



Measure at boiler outlet with different analyzers - Ordinary conditions with small peak

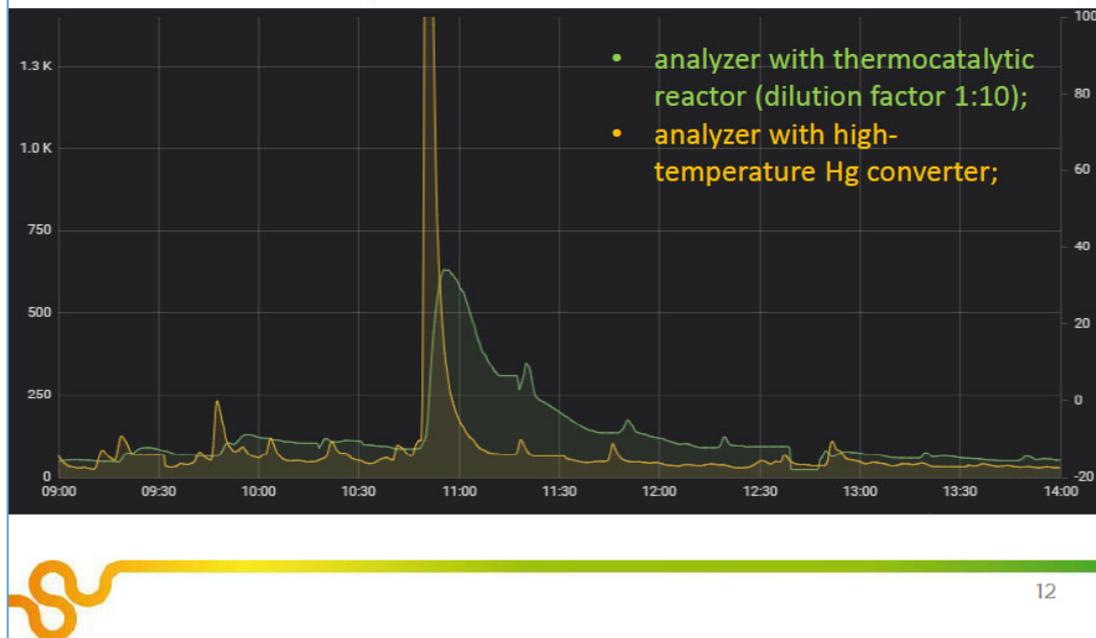


Figure 74: Profils de concentration de mercure dans les fumées brutes d'incinération relevées par deux AMS en parallèle pendant 5 heures. G. Corti, TRM, Atelier CEWEP, Düsseldorf, 30/1/2020

### 4.5.3.2. Comparaisons des mesures entre 2 AMS en cheminée (puis entre eux et AMS avant SCR tail end)

Contrairement aux AMS montés en parallèle sur gaz bruts, les deux AMS montés en parallèle sur gaz épuré dans le cadre des essais ESSEVA sur l'usine D ont rapporté des profils de concentration de mercure radicalement différents pendant toute la durée des essais.

Les graphiques ci-dessous montrent les profils de concentration de mercure dans les fumées épurées relevées sur l'usine D par l'AMS Sick (analyseur A en vert) et l'AMS Gasmot (analyseur B en marron) pendant 3 journées de 24 h dont 2 à marche nominale et 1 à charge partielle. Ces graphiques sont représentatifs de ce qui a été constaté pendant la durée des essais. Malgré nos efforts, ceux des fournisseurs des AMS et ceux du laboratoire qui a fait des mesures SRM dont un contrôle QAL2, nous n'avons pu ni remédier, ni expliquer les différences significatives des profils de concentration de mercure rapportées par les 2 AMS. Les dispositions prises par les autorités des différents pays pour freiner l'expansion de la pandémie *CoVID 19* ont empêché les experts finlandais de venir sur site et SISTEC, leur représentant français, découvrait l'appareil. L'AMS CMM a été renvoyé fin novembre 2020 en Finlande où Gasmot doit l'analyser.

Bien que nous n'ayons pas à ce jour la réponse à nos interrogations, nous présentons ci-dessous à titre d'exemple les éléments sur la comparaison de ces AMS.

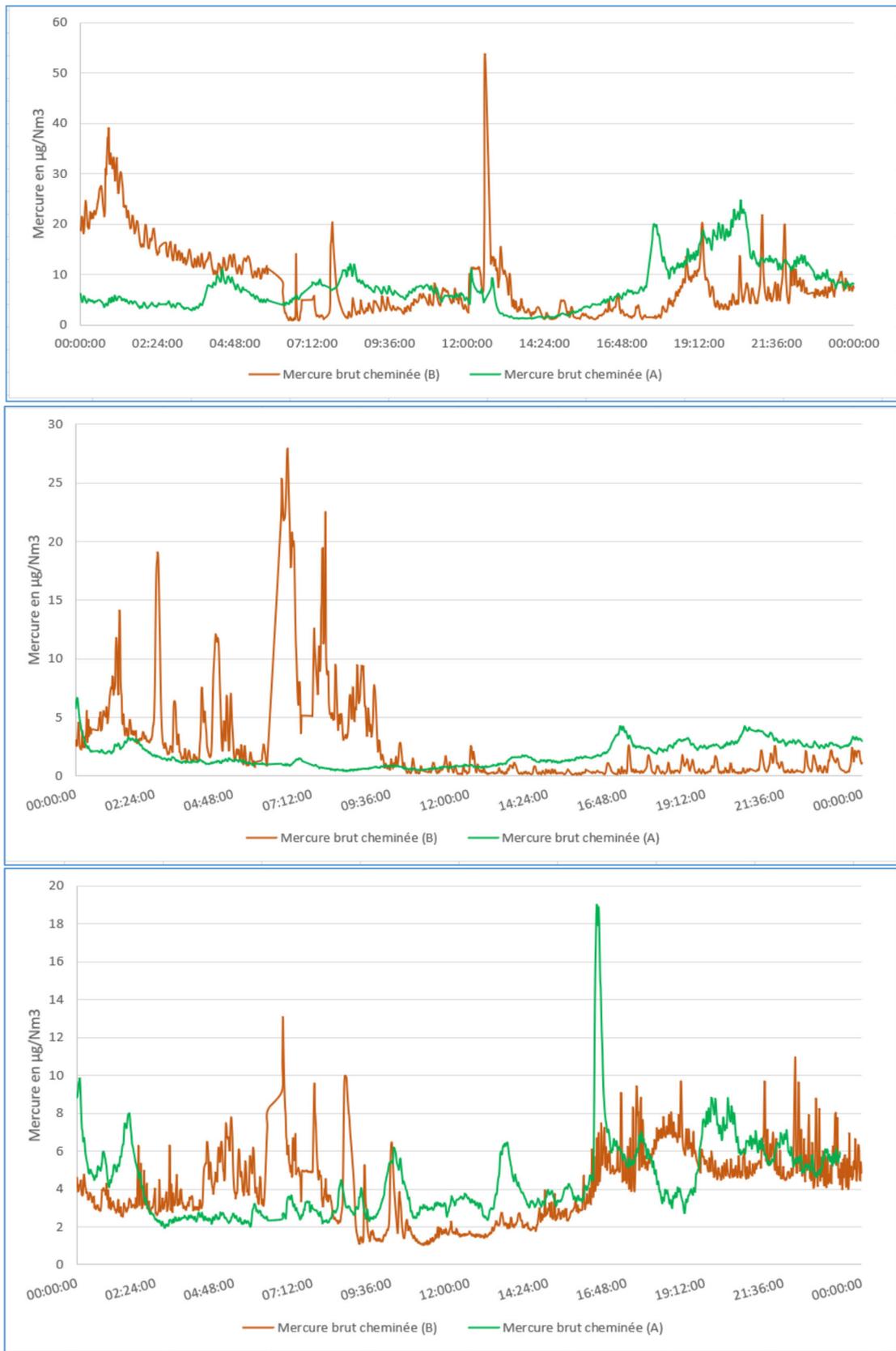


Figure 75: Profils de concentration de mercure total brut humide dans les fumées épurées relevées sur l'usine D par deux AMS en parallèle sur 24h (a) le 17/7/2020 (72 t/ de vapeur), (b) le 25/7/2020 (59 t/h), (c) le 6/8/2020 (73 t/h)

La comparaison entre l'analyseur de Sick en cheminée et l'analyseur de Durag avant la SCR, qui ne mesurent donc pas le même gaz puisqu'il y a la SCR entre eux, a montré une très bonne cohérence (voir sur Figure 76 (a) ci-dessous les relevés du 14/6/2020 à 74 t/h de vapeur), ou une assez bonne cohérence (voir sur Figure 77 ci-dessous les relevés du 28/7/2020 à 60 t/h de vapeur).



La comparaison entre l'AMS de Gasmet en cheminée et l'AMS de Durag avant SCR (voir Figure 76 (b) et Figure 77) montre nettement moins de similitude. Ceci nous a rapidement enclins à privilégier les mesures de l'AMS de Sick pour les concentrations de mercure en cheminée.

NB : les valeurs ci-dessous sont données en « valeur brute », non corrigée de la teneur en O<sub>2</sub>. Cependant, l'AMS de Durag avant SCR, équipé d'un groupe de froid, donne des valeurs sur gaz sec, tandis que les AMS de Sick et de Gasmet donnent des valeurs sur gaz humide. Ceci explique leurs valeurs systématiquement plus basses, qui ne correspondent donc pas à une accumulation permanente de mercure sur la SCR.

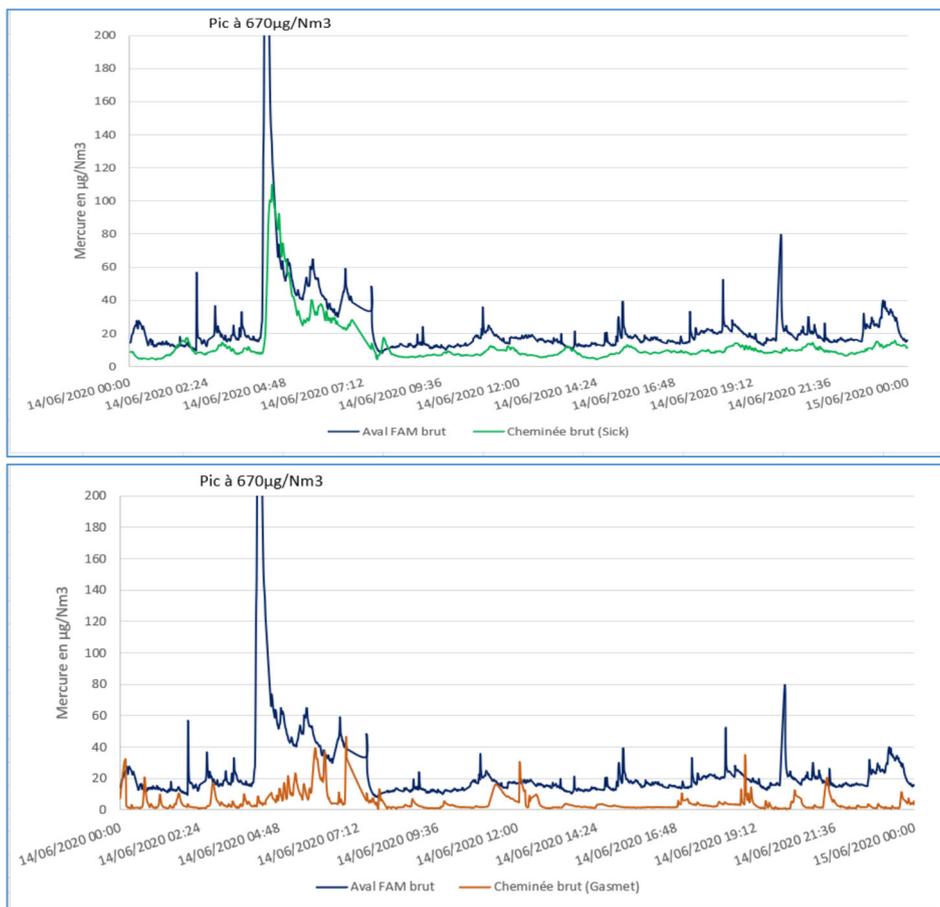


Figure 76: Concentrations de mercure dans les fumées relevées sur le site D le 14/6/2020 par le Durag avant SCR (sur gaz sec, en bleu) et par les deux AMS en parallèle en cheminée (sur gaz humide) : (a) Sick (en vert) (b) Gasmet (en marron)

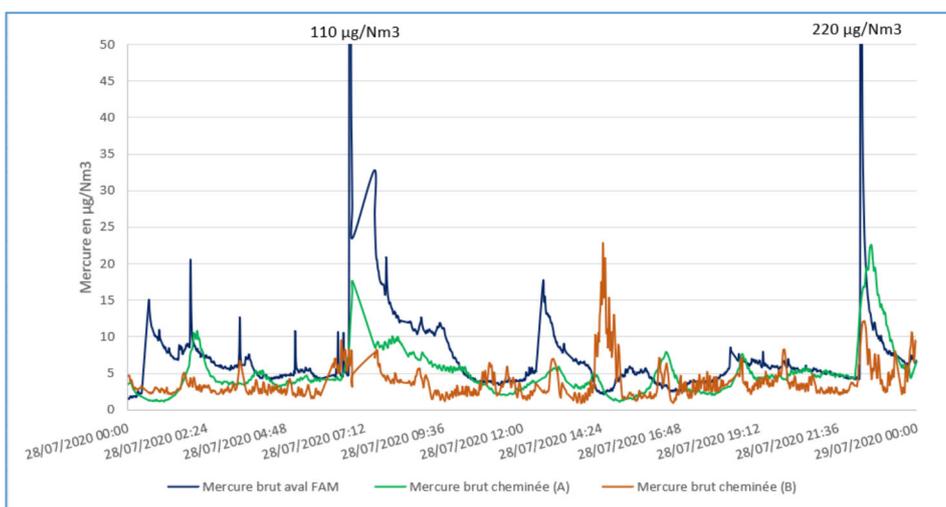


Figure 77: Concentrations de mercure dans les fumées relevées sur le site D le 28/7/2020 par le Durag avant SCR (sur gaz sec, en bleu) et par les deux AMS en parallèle en cheminée (sur gaz humide) : Sick (en vert), Gasmet (en marron)

#### 4.5.3.2.1. *QAL2 des 3 AMS montés en aval sur l'usine D*

Le laboratoire LECES a procédé les 7, 8 et 9 juillet 2020 sur le site D à des essais de contrôle *QAL2* sur :

- L'AMS HM-1400 TRX2 de Durag monté entre FàM et SCR ;
- L'AMS MERCEM 300Z de Sick monté en cheminée ;
- L'AMS CMM de Gasmét monté en cheminée ;

Pendant cette période, les 7 et 8 juillet 2020, LECES a aussi effectué des mesurages en parallèle de l'AMS MERCEM 300Z de Sick monté sur gaz brut, entre EF et FàM.

La figure suivante montre les enregistrements des 4 AMS de l'usine D pendant les essais *QAL2* des 3 AMS en aval. Les mentions des essais 1, 2 et 3 portés sur les graphiques correspondent aux mesurages faits sur l'AMS Sick sur gaz bruts (entre EF et FàM) pendant les deux premiers jours où avaient lieu les *QAL2* sur gaz épurés.



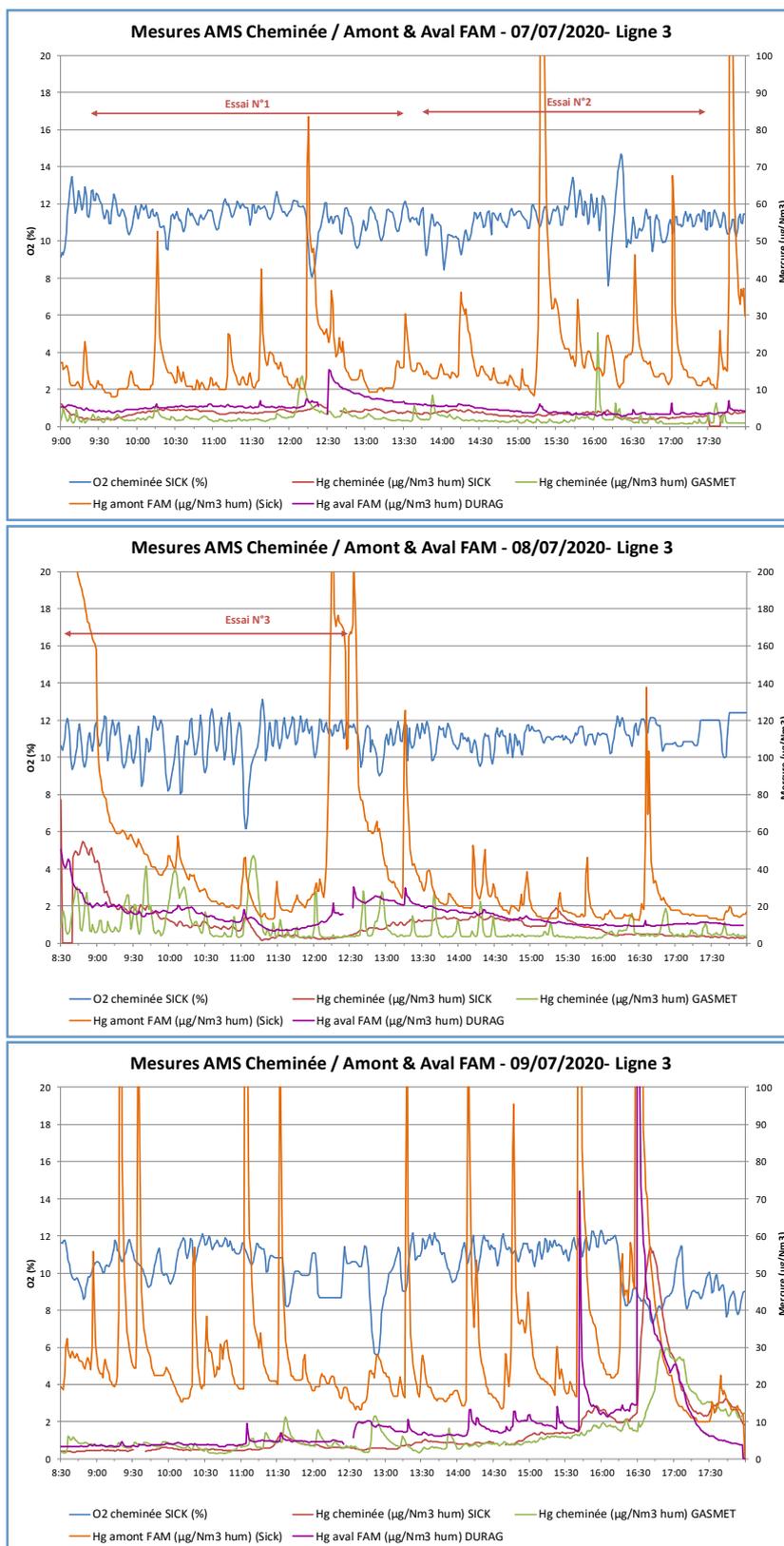


Figure 78: Hg brut en amont (Sick, en orange), entre FàM et SCR (Durag, en violet), en cheminée (Sick en marron et Gasmét en vert), O<sub>2</sub> cheminée (en bleu) sur usine D durant QAL2 (a) 7 (b) 8 et (c) 9/7/2020. AMS de Sick et Gasmét sur gaz humide ; AMS de Durag sur gaz sec (contrairement à la légende des graphiques)

Les graphiques ci-dessous montrent les fonctions d'étalonnage des 3 AMS (Durag, Sick et Gasmét) obtenues lors des QAL2 du 7 au 9/7/2020. (Voir en Annexe D les tableaux donnant les valeurs des couples de points, de H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> etc.)

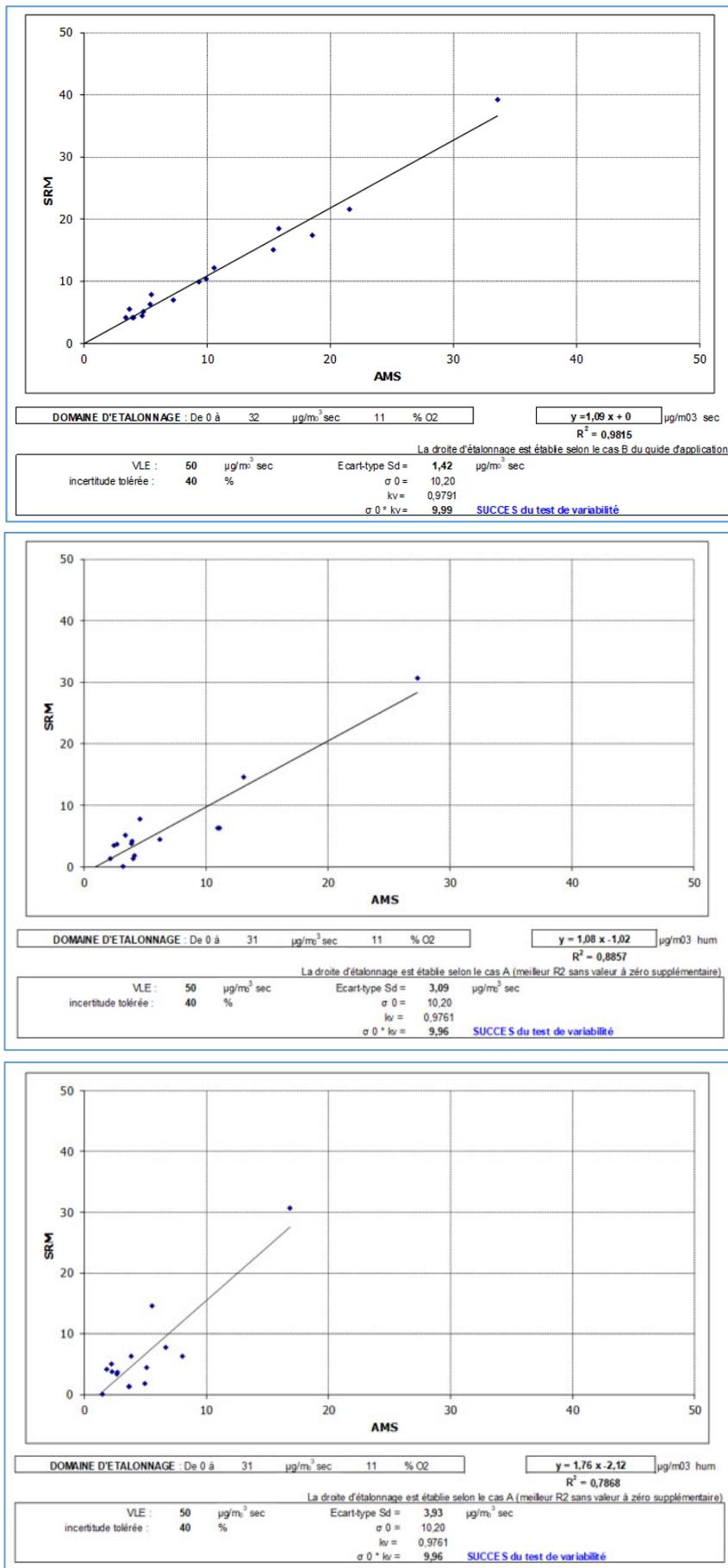


Figure 79: Fonctions d'étalonnage issues des essais QAL2 des 7 à 9/7/2020 sur usine D (a) du Durag avant SCR tail-end, (b) du Sick et (c) du Gaset à la cheminée ; valeurs corrigées (P, T, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)

Tableau 26: Résultats des QAL2 des 7 à 9/7/2020 des 3 AMS en aval (avant SCR et en cheminée) sur usine D

AMS	Position	Fonction d'étalonnage QAL2, 7-9/7/2020	R <sup>2</sup>	Appréciation
Durag HM 1400 TRX2	Entre FàM et SCR tail end	$y = 1,09 x + 0$	R <sup>2</sup> = 0,9815	Très bon
Sick Mercem 300Z	Cheminée	$y = 1,08 x - 1,02$	R <sup>2</sup> = 0,8857	Correct
Gasmet	Cheminée	$y = 1,76 x - 2,12$	R <sup>2</sup> = 0,7868	Acceptable ( ? )

Comme le montre le tableau ci-dessus, les essais d'étalonnage QAL2 indiquent :

- De très bons résultats pour l'AMS de Durag (R<sup>2</sup> quasiment égal à 1) ; cet AMS avait été basculé sur son 2<sup>nd</sup> catalyseur le 8/6, un mois avant les essais QAL2 ;
- des résultats corrects pour l'AMS Sick (R<sup>2</sup> proche de 0,9) ;
- et des résultats à peine acceptables pour l'AMS de Gasmet (R<sup>2</sup> = 0,7868).

En outre, si l'AMS de Gasmet « voit » globalement le mercure comme les autres, c'est avec une distribution décorrélée comme il apparaît sur les graphiques présentés ci-dessus et comme l'a confirmé l'étude statistique faite sur les valeurs relevées par les 3 AMS (voir Annexe D). Nous avons donc retenu pour l'étude des résultats d'essai de l'usine D les valeurs en cheminée indiquées par l'AMS de Sick.

*Nota bene* : ces fonctions de calibrage n'ont pas été appliquées aux valeurs lues par les AMS. D'une part, le rapport d'essai ne nous est parvenu que début septembre 2020, après la fin des essais ESSEVA. D'autre part, les fonctions d'étalonnage des AMS de Durag et de Sick étaient quasiment identiques. Quant à l'AMS de Gasmet, appliquer la fonction d'étalonnage ne l'aurait pas mis en phase avec les deux autres.

#### 4.5.3.2.2. Recherche d'explications

Comme indiqué précédemment, malgré l'appui et l'expérience des fournisseurs d'AMS, il n'a pas été possible pendant la durée des essais d'identifier les problèmes sur de Gasmet et d'y remédier. Il faut avoir à l'esprit que les essais ont débuté pendant la première période de confinement en France, qu'ensuite le déplacement d'experts étrangers n'a pas été possible (régime de quarantaine à l'aller et/ou au retour) et que les représentants français de Gasmet n'avaient pas encore l'expérience du produit.

L'analyse des conditions de mesurage, complétée des avis prodigués par des experts étrangers du mercure, notamment Rico Kanefke que nous remercions tout particulièrement, ont permis de relever les points de vigilance suivants.

- Malgré leur bonne tenue, les valeurs rapportées par le Mercem 300Z de Sick pourraient avoir été légèrement biaisées elles aussi par des points froids sur la ligne chauffée de transport de l'échantillon. Cependant, s'il y avait eu des points froids et donc des risques de condensation, le phénomène aurait dû être observé lors de la vérification avec l'HovaCal, ce qui n'a pas été le cas.
- Le comportement du CMM de Gasmet pourrait suggérer un phénomène d'amalgamation au niveau du convertisseur mais cette hypothèse demande vérification et aux dires du constructeur, elle n'aurait jamais été observée.
- La conformité de l'emplacement des sections de mesurage sur lesquelles les deux AMS prélevaient aux recommandations du Guide d'application français GA-X-43-551 (cf. § 2.2.5.5) en cours de révision, permettait de supposer un écoulement établi et des concentrations homogènes sur les sections de mesurage. En effet les points de prélèvement étaient situés après le ventilateur de tirage et après les longueurs droites requises. L'exploration des diamètres n'a pas été faite pendant les essais QAL2 car, d'une part, tous les piquages étaient occupés et, d'autre part, l'objectif était que le prélèvement pour la SRM (au niveau 2) soit aussi proche que possible du point de prélèvement de l'AMS de Gasmet. Voir Annexe D.

- Il aurait été intéressant de vérifier l'équivalence des points de mesurage des 2 AMS en cheminée, les sondes des 2 AMS n'ayant en outre pas tout à fait la même longueur : 83 cm pour le Sick Mercem 300 Z et 122 cm pour le Gasmert CMM. Mais il n'a pas pu être procédé à la permutation des piquages des deux AMS car les lignes chauffées étaient de longueurs différentes. Voir figure ci-dessus montrant les emplacements des prises d'échantillon et des armoires des AMS.

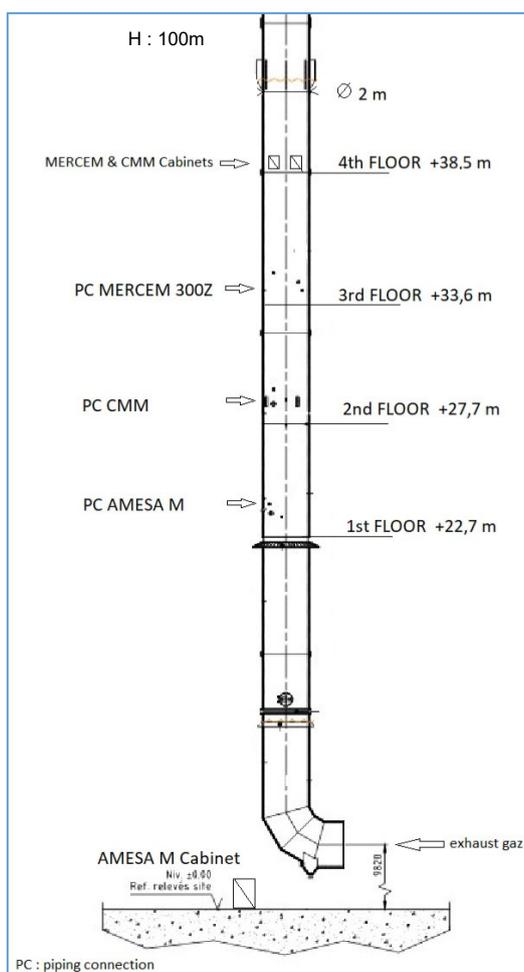


Figure 80: Cheminée de l'usine D avec emplacements des piquages et des armoires des 2 AMS et de l'Amesa-M

Les fournisseurs des appareils avaient indiqué que placer les armoires au-dessus des piquages n'était pas un problème.

Au contraire, l'armoire de l'AMS Durag HM1400 TRX2 était en contrebas de son piquage dans un bâtiment fermé à l'abri de la poussière et de températures excessives. Sa ligne chauffée, d'une longueur de 35m, étant un peu trop longue, son cheminement avait été adapté pour éviter spires et points bas (voir photo en Annexe D).

A l'inspection, la ligne chauffée du CMM de Gasmert ne présentait pas de coudes ou de points bas. La ligne chauffée du Mercem 300Z de Sick étant un peu trop longue (15 m pour une longueur requise de 12 m environ), son cheminement a été adapté dans le même but. Voir photo en Annexe D

Comme indiqué plus haut, les 2 AMS en cheminée et celui entre FàM et SCR ont fait l'objet d'un contrôle QAL2 du 7 au 9/7/2020. Mais les fonctions d'étalonnage n'ont pas été appliquées dans le traitement des données.

Pour éviter l'introduction d'une variabilité supplémentaire due à la valeur fluctuante de l'O<sub>2</sub>, les enregistrements présentés ci-dessus sont tous en valeur de mercure total brut (P et T normalisés et gaz sec pour l'AMS Durag, gaz humide pour le Sick et le Gasmert en aval).

Pour éviter l'introduction d'une variabilité supplémentaire due à la valeur fluctuante de l'O<sub>2</sub>, les enregistrements présentés ci-dessus sont tous en valeur de mercure total brut (P et T normalisés et gaz sec pour l'AMS Durag, gaz humide pour le Sick et le Gasmert en aval).

#### 4.5.3.3. Comparaisons entre mesures manuelles et mesures en continu

Les mesurages périodiques faits lors des essais ESSEVA ont montré que, comme pour les AMS, une extrême rigueur est nécessaire tant au stade du prélèvement de l'échantillon par les laboratoires de terrain qu'à celui de la détermination de la quantité de mercure prélevé par le laboratoire d'analyse. Le niveau de concentration du mercure recherché est inférieur de 2 à 3 ordres de grandeur à celui des autres substances recherchées dans les fumées de CVE (hors dioxines et furanes).

A cela s'ajoute le fait que, dans les déchets, le mercure est présent sous forme ponctuelle (au contraire du charbon ou du lignite qui recèlent le mercure de façon homogène). Ceci a deux effets pour le mesurage : d'une part, le mercure est émis là où se trouve le déchet qui le contenait et il peut ne pas y avoir homogénéisation de la veine gazeuse avant le ventilateur de tirage ; d'autre part, le mercure est émis par pics, ce qui fait que la gestion de la synchronisation des prélèvements en tenant compte des temps de réponse respectifs des systèmes de mesurage (y compris des délais de transfert des échantillons entre sonde et barboteur ou AMS) est de la plus haute importance.

Les comparaisons entre les mesures des AMS et celles obtenues par SRM ont donné des résultats partagés :

- Les paires de points (AMS/SRM) des 3 AMS lors des essais QAL2 sur l'usine D étaient globalement satisfaisants : sur les 18 paires de points requis par la norme pour un essai QAL2, 16 paires satisfaisaient

au critère de validité pour l'AMS situé entre Fàm et SCR (Durag) et 15 paires sur 18 étaient valides pour chacun des AMS en cheminée (Sick et Gasmét) : NB : La norme requiert pour valider le test qu'au moins 15 des 18 paires de points soient valides.

- Le Tableau 25 montre pour les autres comparaisons effectuées entre SRM et AMS, en écartant les comparaisons faisant intervenir les AMS de PS Analytical et de Gasmét, 21 résultats convenables, 6 résultats médiocres et 24 résultats mauvais, soit en pourcentage respectivement 41,2%, 11,8% et 47% .

Des différences similaires entre AMS et SRM ont été observées sur des usines à l'étranger entre la moyenne des mesures en continu relevées par un AMS et les mesures périodiques de contrôle (trois d'environ 1h – 1h30 chaque trimestre). Voir figure ci-dessous.

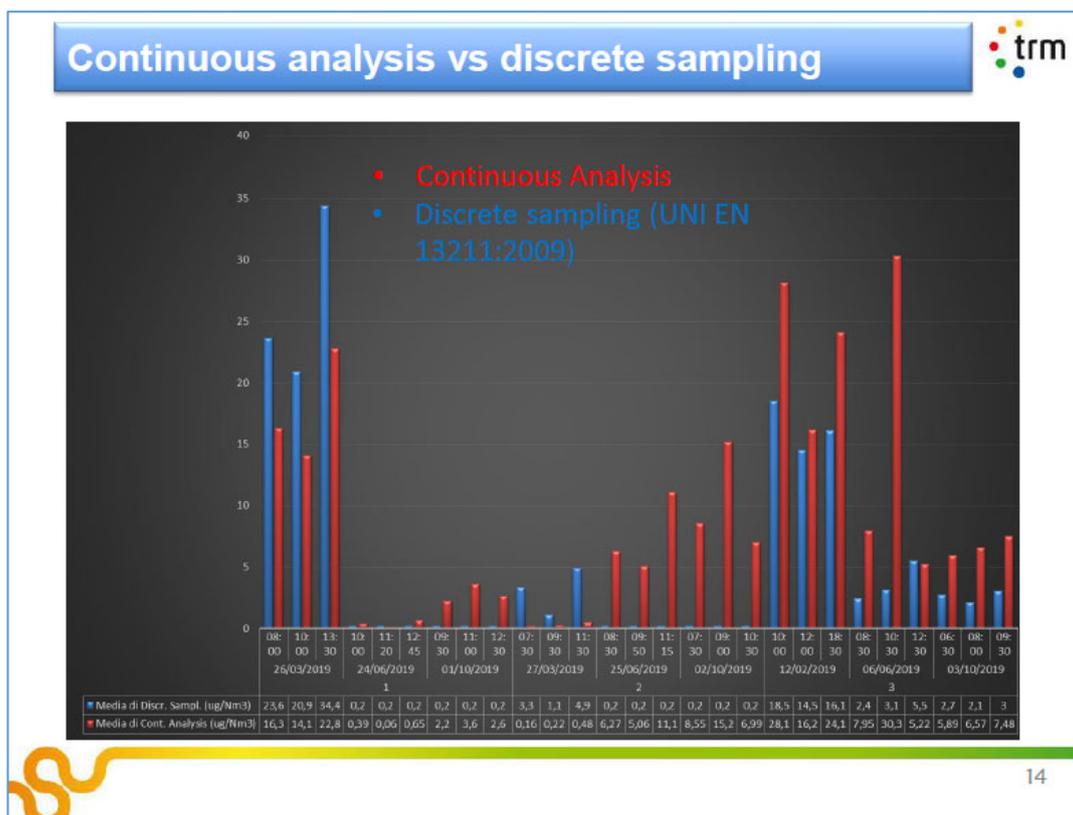


Figure 81: Valeurs moyennes de concentration de mercure dans les fumées épurées relevées par AMS (en rouge) lors des mesures trimestrielles SRM (en bleu) entre 26/3/2019 et 3/10/2019. G. Corti, TRM, Atelier CEWEP, Düsseldorf, 30/1/2020

#### 4.5.3.4. Comparaison entre mesures manuelles

Les comparaisons spécifiques faites dans le cadre d'ESSEVA sur les méthodes manuelles ont montré des résultats satisfaisants.

- Après mise en œuvre par le laboratoire CME de mesurages avec une méthode adaptée de la SRM pour permettre la spéciation, comparaison sur l'usine B des mesures obtenues, d'une part, par cette méthode en Hg<sup>0</sup> et en Hg<sup>++</sup> et, d'autre part, par la SRM en Hg total, ce qui a donné des résultats voisins (voir Annexe 2).
- Détermination de la teneur en mercure par 2 laboratoires d'analyse différents dans des échantillons issus d'un même prélèvement par SRM (un même piquage mais 2 lignes de filtre et barboteurs) sur l'usine D. Les résultats étaient très voisins sauf pour l'un des essais pour lequel ils étaient radicalement différents (erreur d'identification ou d'envoi ?) (Voir Annexe 2).
- Détermination de la teneur en mercure par 2 laboratoires différents dans des reliquats d'échantillons prélevés par SRM plus de 1,5 mois plus tôt sur l'usine D. Des résultats voisins de ceux obtenus par le laboratoire qui les avait analysés dans le délai prescrit par la norme, ce qui tendrait à montrer qu'un conditionnement adapté des échantillons (en verre brun plutôt qu'en PE notamment) permettrait de conserver leur intégrité.

On notera cependant que :

- même si les prélèvements ont été effectués lors des essais ESSEVA par deux laboratoires de terrain différents, LECES et CME, ils n'ont jamais procédé à des prélèvements en parallèle ;
- le laboratoire LECES a indiqué avoir dû faire refaire certaines mesures par un laboratoire d'analyse car les résultats n'étaient pas cohérents.

#### **4.5.3.5. Comparaison des mesures par préleveur semi continu avec celles des AMS et SRM**

Ainsi qu'on peut le voir dans le tableau récapitulatif des comparaisons effectuées dans le cadre des essais ESSEVA (voir Tableau 25) les mesures obtenues à partir des préleveurs semi continus (PSC) sont souvent en assez bon accord avec les autres appareils de mesurage, AMS et SRM. Ceci est d'autant plus vrai que les périodes de prise d'échantillon sont longues.

#### **4.5.4. Hypothèses pour expliquer partiellement les écarts**

Les comparaisons entre AMS, SRM, mesurages semi-continu, ou entre AMS et méthode adaptée de la SRM pour comparer les spéciations montrent selon les essais, de bonnes corrélations ou des écarts sensibles. (Voir Tableau 25)

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer en partie ces écarts.

##### **4.5.4.1. Calibrage des AMS**

Le calibrage des AMS n'a pas été réalisé de la même façon pour tous les AMS, ni avec le même calibrateur : certains AMS ont été ajustés avant les essais et en cours d'essais avec seulement du mercure ionique ne permettant pas de tester le détecteur seul ; d'autres avec seulement du mercure élémentaire ne permettant pas de détecter un éventuel défaut d'efficacité du convertisseur du mercure ionique en mercure élémentaire ; et d'autres avec les deux formes du mercure comme cela serait nécessaire (voir § recommandations).

Actuellement des études sont menées au niveau européen sur les calibrateurs afin de disposer de générateurs traçables. Il aurait été intéressant de comparer les générateurs, et d'évaluer s'ils ne risquaient pas d'induire de biais entre les AMS lors des réglages, par exemple en ajustant chaque AMS avec le calibrateur prévu par le fabricant, puis en injectant du mercure avec un même calibrateur dans les différents AMS.

##### **4.5.4.2. Niveau du point d'échelle**

Le niveau de concentration du point d'échelle doit être adapté en fonction du niveau de concentration attendu et donc du point de mesurage. Sur le site A, la variabilité entre les 2 AMS montés sur gaz brut s'accroît lorsque les concentrations sont supérieures à  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Cela est probablement lié en partie au calibrage d'un des AMS à  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  tandis que l'autre a été calibré à  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Bon nombre de mesures étaient supérieures à  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et allaient jusqu'à près de  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en valeur moyennes semi-horaires, donc encore au-delà en valeurs instantanées.

##### **4.5.4.3. Mercure particulaire**

La SRM, la SRM adaptée pour la spéciation, et les mesurages semi-continu par adsorption sur supports solides prennent en compte la fraction gazeuse et particulaire quand les AMS ne mesurent que la fraction gazeuse ; si en cheminée, la fraction particulaire est faible, et donc peu impactante sur les écarts éventuels entre mesures, en revanche elle peut être plus importante en amont du second étage de filtration du dispositif de traitement des gaz des installations (voir Annexe 2, § 16 et § 22), et ainsi contribuer aux écarts de mesurage des AMS avec les autres méthodes de mesurages.

##### **4.5.4.4. Rétro-soufflage**

Pour éviter l'encrassement des AMS, un rétro-soufflage périodique et automatique est programmé sur les AMS ; s'il a eu lieu pendant les périodes de comparaison des mesures, il a pu contribuer à l'écart entre AMS et autres méthodes de mesurages, en particulier si un pic de mercure a été émis pendant cette période. Selon les AMS, la durée du rétro-soufflage peut être courte : moins de 30 s mais peut aussi durer plusieurs minutes. Le risque de biais augmente avec la durée de ce rétro-soufflage et lorsque la période de comparaison diminue.



Pour une surveillance en continu des émissions, le rétro-soufflage a un impact bien moindre et s'avère nécessaire pour le bon fonctionnement de l'AMS.

Il est d'autant plus important en cas de mesurage en amont des dispositifs de filtration de l'installation. La fréquence du rétro-soufflage a dû d'ailleurs parfois être augmentée pour éviter des encrassements ou bouchage de sonde, pouvant conduire à des alarmes ou des absorptions du mercure et donc à des biais de mesurage.

#### **4.5.4.5. Teneurs en particules élevées**

Lors des mesurages sur le site C, directement en sortie de la chaudière et avant toute filtration des gaz, les teneurs en particules élevées ont conduit à réduire les durées de mesurages de la SRM à moins d'une heure. Comme pour les AMS, des concentrations importantes en particules rendent la mise en œuvre de la SRM plus délicate, par exemple pour maintenir l'isocinétisme, en raison de pertes de charges induites par le dépôt des particules sur le filtre.

#### **4.5.4.6. Prise en compte des incertitudes**

Pour l'ensemble des mesurages, il aurait convenu d'ajouter les incertitudes de mesure pour mieux apprécier les écarts entre les mesures des différentes méthodes ou équipements. Néanmoins, les incertitudes ne sont pas toujours simples à évaluer, notamment lorsque les mesurages ne sont pas mis en œuvre dans les conditions « idéales » : par exemple la concentration en particules est élevée, en cas de spéciation du mercure.

### **4.5.5. Caractéristiques de performance des méthodes de mesurage : limite de quantification, incertitudes de mesure**

#### **4.5.5.1. Ecart entre les méthodes de mesurage**

Les écarts entre les valeurs mesurées par les différents appareils sont significatifs : de quelques pour cent à 30 ou 50 % souvent et parfois 100% et plus pour les faibles concentrations mais aussi parfois pour des concentrations importantes.

Il est probable que les écarts diminueront sensiblement quand les exploitants se seront familiarisés avec leurs AMS et, pour les mesurages après TF, auront abaissé la concentration de mercure au niveau de la future VLE en limitant les émissions de pics et en lissant ceux-ci. Les pics sont en effet plus délicats à mesurer. L'AMS doit avoir un temps de réponse faible, ne doit pas écrêter le pic ; et sa conception, les matériaux qui le composent, ne doivent pas conduire à une absorption dans l'équipement. Les laboratoires, de leur côté, pour proposer des mesurages en adéquation avec l'abaissement des VLE et pour les comparaisons aux AMS dans le cadre de contrôles QAL2 (nouveaux pour eux pour le Hg), devront chercher à améliorer et à adapter leurs procédures, par exemple en abaissant leur limite de quantification. La révision de la norme NF EN 13211 décrivant la SRM, devrait contribuer à l'amélioration des performances de la méthode. Par ailleurs, de nouvelles méthodes, dont l'équivalence à la méthode de mesurage de référence actuelle est à valider, pourraient aussi améliorer la performance des mesurages effectués par les laboratoires.

Il n'en reste pas moins que les incertitudes de mesure données par les certificats QAL1 des AMS mesurant le mercure semblent plus faibles que les niveaux d'incertitude des laboratoires de contrôle. Comme indiqué plus haut (voir § 2.2.6), le calcul d'incertitude délivré dans les certificats QAL1 repose sur la méthode décrite par le GUM.

#### **4.5.5.2. Méthode GUM**

A propos de cette méthode d'évaluation de l'incertitude, l'INERIS indique dans l'étude consacrée aux performances des AMS et SRM pour les rejets gazeux des CVE et GIC (INERIS Poulleau Jean, 2020) ; « L'approche décrite par le GUM, qui consiste à exploiter les résultats de caractérisation d'un système de mesurage unique, ne prend pas en compte la composante « main d'œuvre » qui peut avoir une influence sur la mise en œuvre des différentes opérations dans le mesurage (par exemple dans le calibrage pour un analyseur, dans les tests de fuite pour les différents systèmes de mesurage, dans le maintien de l'isocinétisme ou les rinçages pour le mesurage par méthode manuelle...).

Ceci peut conduire à minimiser l'incertitude. L'attention à porter à la mise en œuvre des mesurages, depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse, est importante pour minimiser les biais de mesurage et les incertitudes de mesure. Elle l'est d'autant plus pour les contrôles QAL2 et AST car cela pourrait conduire, dans certains cas limites, à

invalider à tort un AMS, avec un risque peut être accru dans le cas d'un AST réalisé par autre organisme que celui ayant réalisé le QAL2.

### 4.5.5.3. Limites de Quantification

#### 4.5.5.3.1. LQ de la SRM

La limite de quantification (LQ) de la méthode de référence manuelle est liée à la limite de quantification de l'analyse et aux conditions de réalisation des prélèvements : volume de solution d'absorption, volume de gaz échantillonné au travers du filtre et au travers des absorbeurs. La limite de quantification varie environ de 0,8 à 1,8  $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$ <sup>62</sup> selon le laboratoire d'analyse auquel sont confiés les supports de piégeage, en supposant un prélèvement d'une durée de 1 heure et un volume de solution de 100 ml par absorbeur. Un calcul de VLE minimale déduite de cette LQ, et permettant de respecter la bonne pratique selon laquelle la LQ doit être inférieure à 10 % de la VLE, conduit à une VLEj minimale de 8 à 18  $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$ .

Il est possible d'abaisser la LQ de mesurage de la SRM en allongeant la durée de prélèvement pour augmenter le volume de gaz prélevé et en diminuant le volume de solution utilisé (en s'assurant de l'efficacité de piégeage pour le volume de solution et pour le débit de prélèvement choisis : respect du critère normatif de 95 %). On peut aussi supposer que les laboratoires d'analyses vont chercher à abaisser leurs LQ d'analyse à la demande des laboratoires préleveurs. Cela n'était jusque-là pas nécessaire car celles qui étaient proposées convenaient pour une VLE de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et un prélèvement de 1 heure.

#### 4.5.5.3.2. LQ des AMS

Les LQ calculées pour les AMS certifiés utilisant des techniques de spectroscopie de fluorescence atomique à vapeur froide (CVAFS), d'absorption UV avec effet Zeeman, de spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide (CVAAS), de spectroscopie d'absorption optique différentielle dans l'UV (UV DOAS) varient de 0,04 à 1,8  $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$ , avec une médiane à 0,10  $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$  pour des gammes de certification comprises entre 0-5 et 0-45  $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$  selon les AMS (cf. Annexe 1). Respecter un ratio VLE/LQ de 5, conduit à des VLEj très faibles : 0,2 à 9,0  $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$  (0,5  $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$  pour la valeur médiane).

NB : performance pour les AMS certifiés à la date de rédaction du présent rapport<sup>63</sup>.

### 4.5.5.4. Incertitudes de mesure pour la SRM

La norme EN 13211 ne précise pas de niveau d'incertitude requis via un budget d'incertitude pour la SRM, et la réglementation ne fixe pas non plus de seuil pour l'auto-surveillance.

Les CIL (comparaisons inter-laboratoires) menées par le CEN sur deux installations d'incinération de déchets pour valider la norme EN 13211 ont conduit à des intervalles de confiance relatifs de reproductibilité (assimilables à des incertitudes élargies relatives) de 42 % pour une plage de concentration de 4-10  $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$  et de 26 % pour une plage de 40-100  $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$ .

Lorsque les laboratoires de contrôle associent une incertitude de mesures à leurs résultats, celle-ci est évaluée par budget d'incertitudes, sur la base des caractéristiques de performance des équipements qu'ils utilisent (compteur volumétrique, sonde de température, sonde de pression...), des conditions de prélèvement (nombre de relevés de température, volume de gaz prélevé...), et en prenant en compte l'incertitude d'analyse fournie par le laboratoire d'analyse, laquelle est fonction de la quantité d'analyte piégé sur les supports analysés.

---

<sup>62</sup> Les LQ indiquées ici sont celles de la dernière version (décembre 2020) du rapport INERIS sur les incertitudes de mesure des AMS et des SRM. Il y avait une erreur dans les versions antérieures du rapport INERIS (celles faites pour CEWEP-ESWET-FEAD) sur ce sujet. Voir le *corrigendum* en p. 9 du rapport de décembre 2020 (INERIS Poulleau Jean, 2020). A propos du rapport INERIS pour CEWEP-ESWET-FEAD et de l'historique de son évolution, voir note de bas de page n° 65.

<sup>63</sup> Les LQ indiquées dans ce paragraphe ont été recalculées par l'INERIS à partir des certificats QAL1 des AMS à mercure disponibles fin 2020 sur les sites du TÜV et de MCERTS (voir § 2.2.6). Ces valeurs sont un peu différentes de celles données au § 5.10 du rapport INERIS DRC-19-168319-00008B de décembre 2020. En effet, comme expliqué dans la note de bas de page n° 65, ce dernier rapport résulte de la fusion de rapports antérieurs établis à partir des certificats QAL1 des AMS à mercure disponibles à l'époque de leur rédaction.



#### 4.5.5.5. Incertitudes de mesure des AMS

L'incertitude élargie relative déterminée par budget d'incertitude pour les AMS certifiés (à la date de rédaction du présent rapport) diffère selon le principe d'analyse et selon les modèles :

- Absorption UV avec effet Zeeman : 2,3 % à 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ;
- Spectroscopie de fluorescence atomique à vapeur froide (CVAFS) : 15,6 % à 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  soit environ 1,1 % si on extrapole à 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , et 7,6 % à 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , pour les deux analyseurs certifiés ;
- Spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide (CVAAS) : 17,6 % à 6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et 12,7 % à 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour les deux analyseurs certifiés, soit environ 2,5 % si on extrapole à 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ;
- UV DOAS : moyenne : 7,8 % et 10,7 % à 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour les deux analyseurs certifiés.

On peut supposer que si plusieurs AMS étaient testés en parallèle et pour des niveaux de concentration inférieurs à 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , l'incertitude élargie relative serait plus élevée que celle fournie dans les certificats.

Rappelons que les techniques proposées ci-dessus ne mesurent que le mercure gazeux alors que la SRM prend aussi en compte la fraction particulaire, ce qui contribue à augmenter l'incertitude de mesure par rapport aux mesurages limités à la fraction gazeuse. Cependant la fraction particulaire est généralement faible (< 1 % du Hg total sur gaz épuré) et l'écart de mesure entre AMS et SRM est donc limité.

Lorsque la condition  $U_{\max SRM} \ll U_{\max AMS}$  qu'il conviendrait de respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM n'est pas atteinte, cela peut impacter la justesse des résultats fournis par l'AMS.

#### 4.5.5.6. Incertitude SRM pas toujours très inférieure à incertitude des AMS (comme elle devrait)

Les méthodes de référence et AMS disposent de limites de quantification satisfaisantes pour la VLE actuelle de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et même avec une future VLEj jusqu'à 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . En outre, dans le cas de la SRM, plusieurs voies d'abaissement de la LQ sont envisageables.

Les intervalles de confiance de reproductibilité obtenus dans le cadre des essais de validation de la méthode de référence manuelle sont supérieurs aux incertitudes élargies des AMS indiquées dans les certificats, même au niveau de la VLE actuelle pour l'incinération (50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Ces intervalles de confiance de reproductibilité sont le résultat d'essais en présence de plusieurs dispositifs de mesurage et de plusieurs équipes. Ceci comporte une composante de variabilité supplémentaire par rapport à celle d'un laboratoire intervenant seul, pour un contrôle réglementaire, un contrôle QAL2 ou un AST. Il faut noter que ces essais ont été réalisés avant la parution de la norme en 2001 ; on peut penser que depuis, tant les laboratoires réalisant le prélèvement que ceux réalisant l'analyse, ont amélioré leurs pratiques et acquis des équipements de mesurage plus performants, ce qui devrait permettre de réduire les biais de mesurage et les incertitudes.

On peut toutefois supposer que malgré ces progrès dans la maîtrise de la mise en œuvre de la SRM, la condition nécessaire d'incertitude de mesure de la SRM très inférieure à l'incertitude de mesure de l'AMS,  $U_{\max SRM} \ll U_{\max AMS}$  pour réaliser un étalonnage QAL2 robuste n'est donc pas toujours remplie au niveau de la VLE actuelle sur le Hg de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour l'incinération. Ceci affaiblit la robustesse de cet étalonnage et peut remettre en cause la justesse des résultats fournis par l'AMS.

Avec la SRM actuelle, une VLEj supérieure à 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  serait nécessaire pour atteindre la condition  $U_{\max SRM} \ll U_{\max AMS}$  et pouvoir se prononcer avec un risque minime sur la conformité / non-conformité de l'AMS, lorsque différents laboratoires sont impliqués dans les contrôles QAL2 et AST.

Comme présenté au § 2.2.5.8, une méthode alternative à la SRM, basée sur l'adsorption du mercure sur les pièges adsorbants solides est proposée par la norme expérimentale XP CEN/TS 17286. La possibilité d'étendre la durée d'échantillonnage sur plusieurs heures, jours ou semaines, devrait permettre d'abaisser la LQ et d'obtenir des mesures, lors des contrôles réglementaires, plus représentatives compte-tenu de la variabilité temporelle des concentrations. Des tests de validation de la méthode permettront d'évaluer le niveau d'incertitude de la méthode ; des incertitudes plus basses permettront de réaliser des étalonnages QAL2 plus robustes qu'avec la SRM actuelle.

Il s'agit là des « sorbent traps », méthode de mesurage appliquée avec le préleveur Ames M, testé au cours de l'étude ESSEVA. La méthode a montré des résultats comparables aux autres dispositifs de mesurage, tout spécialement lorsque les durées de prise d'échantillon durent sensiblement plus d'une heure.

#### 4.5.5.7. Examen de 18 rapports QAL2 sur le mercure provenant de CVE européens

Les 18 rapports d'étalonnage QAL2 sur mercure que nous ont aimablement procurés nos collègues européens ont montré (voir Annexe 1, § 3.2) des domaines de concentration couverts lors des essais très en deçà de la VLE journalière de  $20 \mu\text{g}/\text{m}_0^3$ . Pour 5 de ces sites, de petits pics de mercure ont conduit à des concentrations un peu plus élevées, comprises entre 9 et  $17 \mu\text{g}/\text{m}_0^3$  et sur un site la SRM a relevé un pic de  $90 \mu\text{g}/\text{m}_0^3$ .

Si des concentrations variables sont en général plus favorables pour la détermination de la fonction d'étalonnage, on constate que le fait que ces variations soient dues à des pics peut en revanche parfois accentuer les écarts entre AMS et SRM.

Dans 15 cas sur 18, les organismes de contrôle ont procédé à l'injection de gaz pour étalonnage au 0 et en un point d'échelle. Les mesures résultant de ces injections ont été combinées aux couples de résultats [AMS/SRM] issus des mesurages en parallèle pour établir la droite d'étalonnage. Lorsque les concentrations sont extrêmement faibles, l'équation de la fonction d'étalonnage, comme noté ci-dessus, est essentiellement liée au résultat de l'injection de gaz pour étalonnage au point d'échelle, et ce point prend d'autant plus d'importance que sa concentration est élevée.

Dans les contrôles QAL2 examinés, toutes les concentrations injectées sont très supérieures aux concentrations mesurées et souvent supérieures à la VLE d'un ratio [Concentration/VLE] compris entre 1,1 et 1,7, ce qui est supérieur à la concentration de l'ordre de la VLE<sub>jour</sub> préconisée par le fascicule FD X 43-132 (voir § 2.2.5.2).

Dans certains des cas étudiés, les comparaisons AMS/SRM ne sont pas d'un grand apport pour certaines déterminations d'équation de la droite d'étalonnage. Cependant elles permettent de vérifier que les AMS fonctionnent correctement et réagissent aux concentrations présentes dans l'effluent en rendant compte de celles-ci de façon proportionnelle à la concentration présente. On note aussi dans les exemples, que l'ajout des résultats des injections de matériaux de référence ne conduit pas forcément à une meilleure fonction d'étalonnage.

On trouvera plus de détails sur l'examen de 18 rapports QAL2 examinés en Annexe 1, § 3.2.

#### 4.5.5.8. Incertitudes à considérer en valeur absolue à faibles concentrations

Aujourd'hui il est admis qu'en deçà de certains niveaux de concentration les critères d'incertitude ne doivent plus<sup>64</sup> être fixés en valeurs relatives (proportionnelles à la concentration) mais en valeurs absolues (constantes), les dispositifs de mesurage quels qu'ils soient, ne permettant pas d'abaisser indéfiniment les incertitudes.

Pour remédier à cela, la version complétée<sup>65</sup> de l'étude INERIS du 31/1/2020 propose d'appliquer une incertitude absolue en deçà d'un seuil défini pour chaque substance.

Le projet de norme AFNOR, NFX43-551 (voir § 2.2.5.5) reprend cette proposition avec des seuils et des valeurs d'incertitudes absolues légèrement différents de ceux envisagés dans l'étude.

---

<sup>64</sup> Les intervalles de confiance à 95% de l'annexe VI de l'IED définissent de fait des incertitudes absolues puisqu'elles sont données pour une valeur fixe, la VLE journalière. Néanmoins pour éviter que la soustraction de l'incertitude ne conduise à des valeurs négatives, on a soustrait dans certains pays, dont la France, la valeur de l'intervalle de confiance en proportion de la valeur lue (et non en valeur absolue), ce qui est sans conséquence tant que la VLE jour reste au niveau de l'annexe VI de l'IED mais devient critique si elle est abaissée.

<sup>65</sup> L'étude de l'INERIS faite pour CEWEP, ESWET et FEAD en 2016 (versions française et anglaise) et 2017 (version anglaise complétée), a d'abord été fusionnée par Jean Poulleau, INERIS, avec une autre étude faite pour le compte du MTES, Ministère de la Transition Ecologique et publiée le 31 janvier 2020 sous le titre « Etude sur les performances des systèmes de mesurage automatisés (AMS) et méthodes de référence normalisées (SRM) pour les rejets gazeux à l'atmosphère au niveau des valeurs limites d'émission (VLE) de la Directive des Emissions Industrielles (IED) » n° DRC-19-168319-00008A. Cette étude a été retouchée par Cécile Raventos, INERIS, et publiée en décembre 2020 sous le nouveau nom de « Surveillance des rejets à l'atmosphère : proposition de nouvelles dispositions pour les contrôles réglementaires dans la perspective d'une diminution des VLE », n° DRC-19-168319-00008B. Les modifications entre ces deux dernières versions sont répertoriées en p. 9 de la version de décembre 2020. Bibliographie : (INERIS Poulleau Jean, 2020).

Dernière version (décembre 2020) disponible à l'adresse suivante : <https://www.ineris.fr/fr/surveillance-rejets-atmosphere-proposition-nouvelles-dispositions-controles-reglementaires>



#### 4.5.6. Concentrations amont/aval observées/obtenues - Respect des VLE potentielles

Les concentrations de mercure à la cheminée observées sur les 4 usines dans le cadre d'ESSEVA montrent que :

- la mesure précise du mercure demeure un défi qui requiert attention et vigilance,
- les dispositifs de traitement du mercure doivent être optimisés par asservissement de l'injection de réactif au signal mercure,
- les niveaux obtenus à la cheminée avec les différents types de TF sont compatibles avec la nouvelle VLE journalière de  $20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  issue des conclusions MTD pour l'incinération.

Nous sommes donc confiants quant à la capacité des maîtres d'ouvrage et des exploitants à respecter à échéance du 3 décembre 2023 la future VLE en moyenne journalière de  $20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  en conditions normales de fonctionnement malgré les aspects météorologiques critiques mentionnés ci-dessus (voir notamment § 4.5.5.3) et sous réserve qu'ils disposent d'un délai suffisant (d'au moins plusieurs mois, voire années pour les cas les plus difficiles) pour se familiariser avec le comportement du mercure, son traitement et son mesurage. Il faut garder à l'esprit que chaque usine peut avoir un comportement différent.

#### 4.5.7. OTNOC

Il y a très peu de retour d'expérience sur les OTNOC à l'étranger.

Les essais ont été l'occasion d'observer quelques situations d'OTNOC, arrêt, démarrage sur les usines C et D, régénération de dé-NOx SCR sur l'usine C.

##### 4.5.7.1. Arrêts-démarrages – Correction 11%O<sub>2</sub>

Le quasi-arrêt pour maintenance du pont OM du 27/3/2019 sur l'usine C (voir figure ci-dessous) met en évidence le pic artificiel en mercure corrigé à 11% O<sub>2</sub> qui résulte de l'augmentation à 21% de l'excès d'oxygène. Le débit de déchets a été fortement réduit ainsi que les débits d'air primaire et secondaire au foyer. Bien que l'injection de réactif se poursuive pendant cette période, on observe une augmentation de la concentration en mercure non corrigée, difficile à expliquer et qui se résorbe au redémarrage.

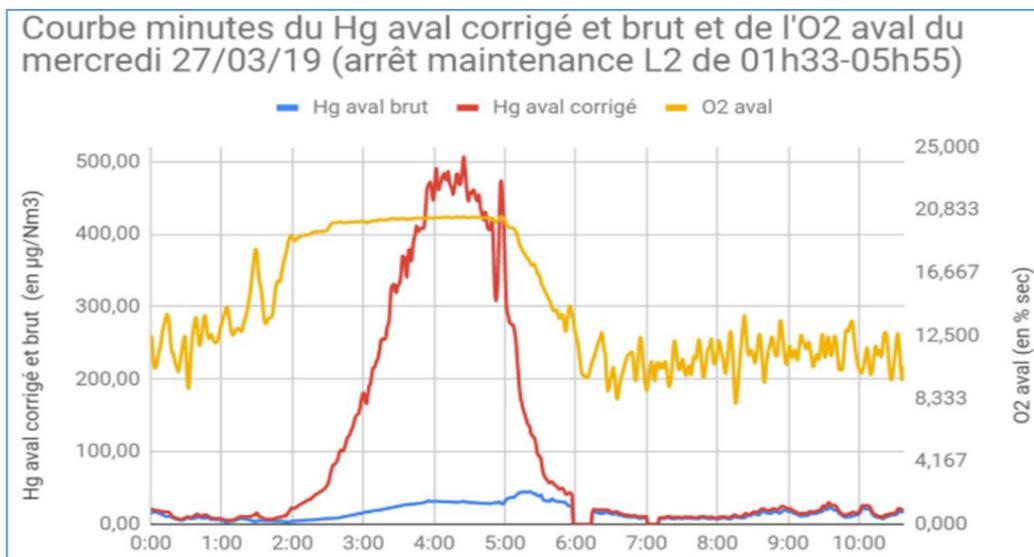


Figure 82: Emission de Hg lors de l'arrêt de la ligne de l'usine C le 27 Mars 2019

Lors de l'arrêt du 15 mai 2019 et du redémarrage du 17 mai 2019, le premier pic de Hg n'est probablement pas causé par l'arrêt, le deuxième pourrait l'être. Le pic après redémarrage pourrait être dû à l'introduction des premiers déchets sur la grille.

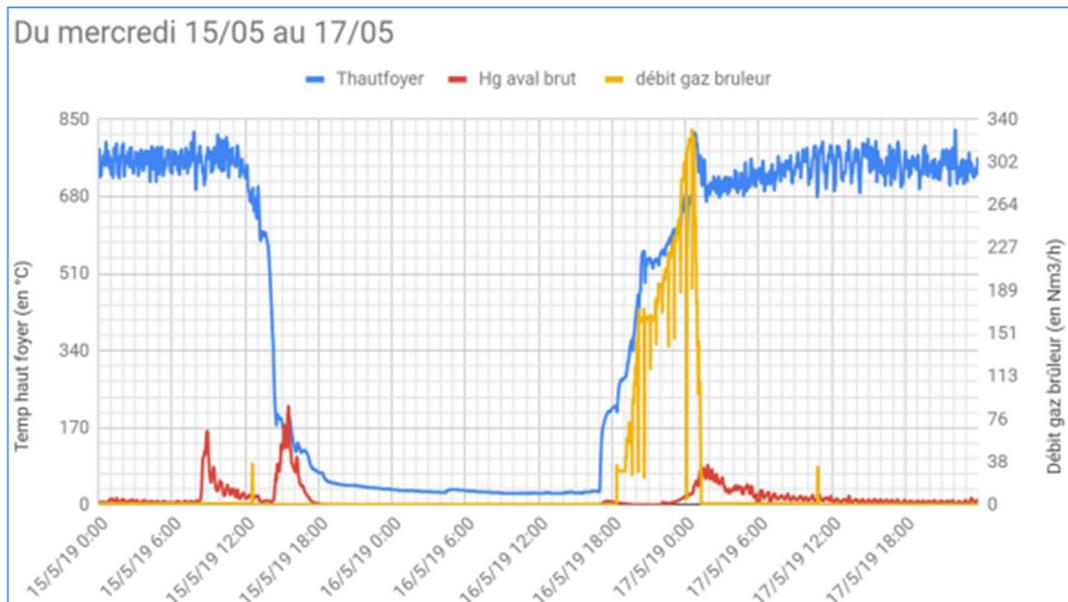


Figure 83: Emissions de Hg lors des phases d'arrêt/démarrage de la ligne de l'usine C le 15 mai 2019

D'autres données sur les émissions lors d'arrêts/démarrages sont décrites dans l'Annexe C. La durée des essais n'a pas permis d'étudier de nombreux arrêts et démarrages. Les émissions que nous avons pu observer durant ces périodes ne sont pas apparues considérables. Néanmoins, le suivi de la situation en OTNOC que le BREF (cf. c-MTD 18) requiert à juste titre permettra d'améliorer les connaissances sur ces périodes et d'en améliorer le contrôle.

#### 4.5.7.2. Régénération dé-NOx SCR

L'usine C dont la SCR froide (180°C) requiert régulièrement des régénérations a montré des pics d'importance modérée (environ 80 -120 µg/Nm<sup>3</sup>) au début et en fin de régénération, pas nécessairement liés à celle-ci (car la combustion de déchets se poursuit durant la régénération).

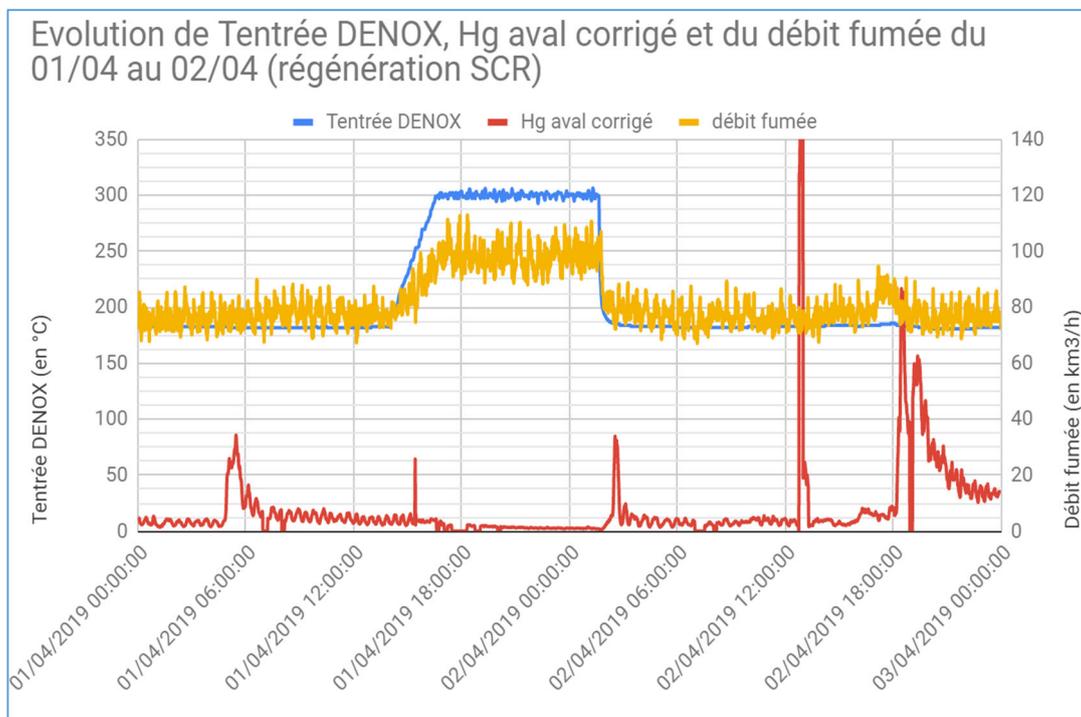


Figure 84: Emission de Hg lors de la régénération de la SCR sur l'usine C les 1<sup>er</sup> et 2 avril 2019



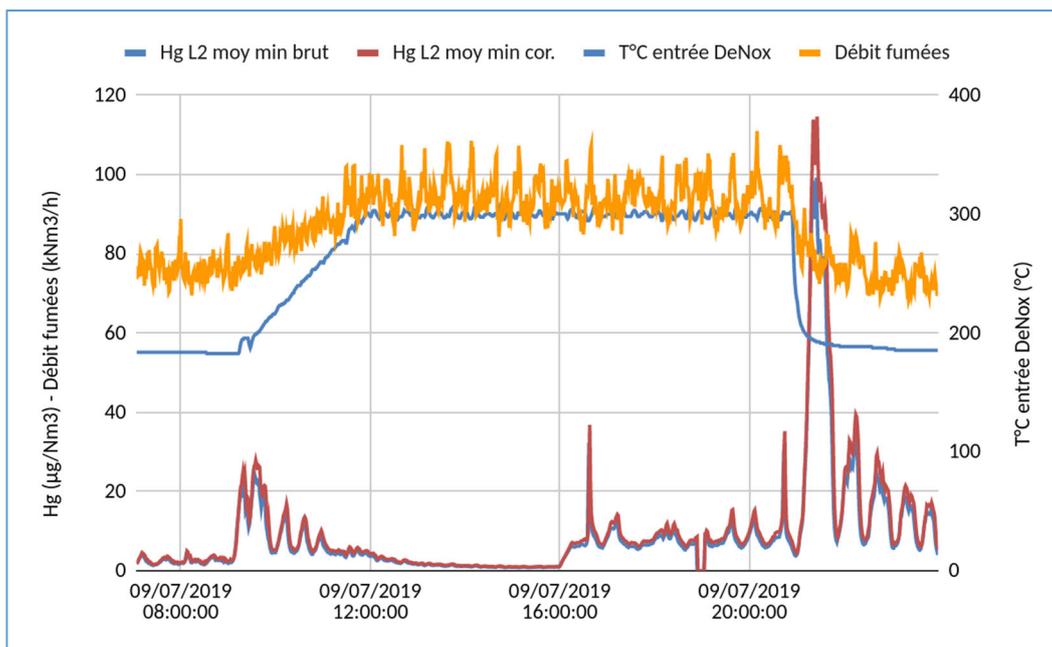


Figure 85: Emission de Hg lors de la régénération de la SCR sur l'usine C le 9 juillet 2019

#### 4.6. « Rex » mise en œuvre : recommandations, problèmes rencontrés, solutions

Le retour d'expérience significatif des essais ESSEVA porte tant sur l'exploitation future des analyseurs mercure en continu que sur le choix des réactifs.

##### 4.6.1. Pour les AMS à mercure en cheminée

Le retour d'expérience de l'étude conduit aux recommandations décrites dans les paragraphes qui suivent. Après des considérations détaillées sur les points sensibles, on trouvera des listes de vérification (*check lists*).

##### 4.6.1.1. Mise en place de l'AMS Hg en cheminée

Les essais menés montrent que les AMS ne sont pas simples à mettre en œuvre. Leur installation doit se faire conformément aux prescriptions du constructeur et en veillant à la représentativité du point de prélèvement sur la section.

##### 4.6.1.1.1. Section et point de mesurage

La section de mesurage et le point de prélèvement sur cette section (ou le diamètre exploré dans le cas d'un AMS *in-situ*) doivent être positionnés de façon à assurer un mesurage représentatif. Il convient que le profil d'écoulement et la concentration en mercure soient homogènes. La norme NF EN 15259 (cf. § 2.2.5.4) et le guide d'application GA X 43-551 (cf. § 2.2.5.5) fournissent des préconisations pour l'emplacement des sections de mesurage.

En cas de suspicion d'hétérogénéité de la concentration en mercure sur la section de mesurage, la norme NF EN 15259 (cf. §2.2.5.4) décrit une méthodologie pour évaluer l'homogénéité de la concentration, méthode qui peut être mise en œuvre par un laboratoire de contrôle. S'il s'avère que la concentration n'est pas homogène, le point de mesurage doit être choisi de façon à être représentatif de la concentration moyenne sur la section, en se basant sur le contrôle d'homogénéité effectué par le laboratoire.

Il convient de veiller à ce que l'implantation de l'AMS (section de mesurage et point de prélèvement ou diamètre de mesurage) ne conduise pas à une gêne réciproque entre les différents AMS et avec la SRM, et qu'ils soient tous facilement accessibles pour les opérations de maintenance.

##### 4.6.1.1.2. Conditions d'environnement des équipements

Les conditions d'environnement doivent permettre d'assurer un fonctionnement correct de l'appareil. La protection contre les intempéries, l'empoussièrement ambiant, et le maintien d'une température ambiante dans la plage des instructions du fabricant sont des facteurs influant sur le bon fonctionnement des équipements et

limitant leur « vieillissement ». Concernant la température ambiante, l'AMS est testé pour des plages de température définies dans la norme NF EN 15267-3 (cf. §2.2.5.3) ou réduites si le constructeur le demande ; utiliser l'appareil au-delà de ces températures peut biaiser la mesure et augmente l'incertitude liée à ce paramètre par rapport à celle calculée et indiquée dans le certificat *QAL1*. Une température excessive peut même amener l'AMS à se mettre en défaut et à ne plus fournir de mesure.

#### 4.6.1.1.3. *Check list*

- vérifier et adapter la climatisation du local analyseur, les températures des convertisseurs thermiques ou thermo-catalytiques (entre 320 et 900°C) pouvant conduire à élever la température du local au-delà de celle appropriée pour le bon fonctionnement de l'AMS;
- vérifier que le point de prélèvement assurera un mesurage représentatif (voir § précédent) ;
- vérifier la compatibilité entre la bride de l'analyseur et celle existante sur site ;
- suivant l'analyseur, prendre également garde aux spécificités liées au raccordement électrique ;
- concevoir la ligne chauffée la plus courte possible pour limiter le temps de réponse de l'appareil, et favoriser le maintien de la température (180°C-190°C) à l'intérieur ;
- Utiliser une ligne de prélèvement chauffée et calorifugée surtout si montée en extérieur et s'assurer de l'absence de point froid ; cependant, les lignes chauffées sont en principe calorifugées et il ne faut pas les isoler de nouveau car cela risquerait de supprimer la dissipation thermique et de les détériorer ;
- éviter les possibles points bas de la ligne chauffée en installant préférentiellement l'armoire de l'analyseur à un niveau inférieur à la sonde de prélèvement ; cependant, selon les constructeurs, comme pour les AMS multigaz, cette recommandation est en principe superfétatoire car les températures de consigne de lignes sont bien au-delà du point de rosée.

#### 4.6.1.2. *Fiabilité des mesures*

##### 4.6.1.2.1. *Calibrage des AMS*

###### 4.6.1.2.1.1. Calibrage avec Hg<sup>++</sup> et Hg<sup>0</sup>

Le calibrage des AMS est un point clé de la qualité du mesurage. Seul le mercure élémentaire peut être quantifié ; le mercure ionique est donc réduit en mercure élémentaire dans un convertisseur qui peut être thermique, catalytique ou thermo-catalytique. Ce mode de fonctionnement requiert un calibrage en générant d'abord du mercure élémentaire pour ajuster le détecteur, puis en générant du mercure ionique afin de vérifier l'efficacité du convertisseur. L'injection de mercure ionique seul risque de conduire à un biais de mesurage si l'efficacité du convertisseur n'est pas de 100 % : il n'est en effet pas possible d'identifier si un décalage de la mesure est dû à un décalage du détecteur ou s'il est lié à un défaut d'efficacité du convertisseur ; en outre une surestimation du détecteur peut compenser un défaut d'efficacité du convertisseur.

###### 4.6.1.2.1.2. Point d'échelle

Le point d'échelle pour calibrer l'AMS doit être choisi en fonction de la concentration attendue ou de l'objectif de mesurage. Pour une surveillance en cheminée, la concentration pourra être de l'ordre de grandeur de la valeur limite d'émission ou un peu plus faible si les concentrations sont significativement inférieures.

###### 4.6.1.2.1.3. Auto-calibrages périodiques

Les constructeurs prévoient en général des auto-calibrages périodiques, au zéro et en un point d'échelle, avec du mercure élémentaire ou avec du mercure ionique, ce qui est une bonne pratique pour corriger des dérives, sous réserve :

- que le temps d'attente avant réglage de l'appareil soit suffisant pour garantir la stabilité du signal
- et que soit aussi programmé avec une fréquence définie, un contrôle avec le mercure sous l'autre forme que celle générée lors des auto-calibrages. L'élaboration de cartes de contrôles telles celles prévues pour le contrôle *QAL3* en reportant les mesures avant le réglage, doit permettre de détecter des pertes de fidélité ou des dérives de l'AMS.

Il faut aussi veiller à ce que les interruptions de mesurage dus à ces auto-calibrages n'aient pas lieu pendant les prélèvements du laboratoire de contrôle. Voir Annexe 2, § 7 où ce sujet a été étudié dans le cas particulier d'un AMS (mais la question doit être étudiée pour chaque AMS).



#### 4.6.1.2.1.4. Ajustage de l'AMS avant chaque contrôle QAL2

Le fascicule de documentation FD X 43-132 (cf. § 2.2.5.2) exige un ajustage de l'AMS avant chaque contrôle QAL2 afin que la fonction d'étalonnage soit déterminée pour un appareil dont le « calage » est assuré avant les mesurages en parallèle. Il prévoit un calibrage avant chaque AST, et l'ajustage de l'AMS si les mesures montrent qu'il dépasse les limites de la carte de contrôle. Les résultats de l'injection du gaz pour étalonnage généré, peuvent être utilisés pour élargir le domaine d'étalonnage valide de l'AMS lors des contrôles QAL2 et AST (cf. § 2.2.5.2).

#### 4.6.1.2.1.5. Calibrage après toute intervention sur l'AMS

Un calibrage de l'AMS est également requis après toute intervention sur l'AMS ayant un impact sur le détecteur ou le convertisseur pour s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil et au besoin le recalibrer.

#### 4.6.1.2.1.6. Calibrateurs

Concernant les calibrateurs, des études menées au niveau européen dans le cadre du Programme de Métrologie Européen pour l'Innovation et la Recherche (EMPIR), visent à tester ces dispositifs et à améliorer leur connaissance afin de disposer méthodes d'étalonnage traçables. Voir § 4.2.1.5.2

### 4.6.1.2.2. *Autres contrôles des équipements de mesure*

#### 4.6.1.2.2.1. Intervalle de maintenance

Lors des essais menés pour la certification des AMS, les tests sur site conduisent à définir la période correspondant à l'intervalle de maintenance, c'est à dire l'intervalle maximal admissible pendant lequel les caractéristiques de performance et, en particulier, la dérive de l'appareil, restent dans une plage prédéfinie sans entretien externe, par exemple étalonnage, réglage. Le constructeur ou le fournisseur de l'appareil doit préciser les opérations de maintenance nécessaires pour un fonctionnement correct de l'AMS ainsi que les intervalles auxquels ces interventions de maintenance doivent être réalisées.

#### 4.6.1.2.2.2. Auxiliaires

D'autres équipements que les convertisseurs ou la partie détecteur, faisant partie du système des AMS (ou des équipements des préleveurs semi-continus) peuvent impacter la mesure, soit parce qu'ils contribuent directement au calcul de la concentration, soit parce qu'ils maintiennent des conditions adéquates de fonctionnement de l'équipement : par exemple les sondes de températures et de pression permettant la conversion aux conditions normales, les débitmètres massiques ou autres régulateurs du débit prélevé, le dispositif de mesurage des condensats pour déterminer la teneur en vapeur d'eau, les lignes chauffées, les générateurs de mercure (ou encore, dans les préleveurs AMESA M, le compteur volumétrique pour déterminer le volume de gaz prélevé).

Il convient de définir un raccordement par un laboratoire d'étalonnage ou un contrôle de bon fonctionnement, selon leur fonction et leur impact sur le résultat de la mesure. La périodicité de ces opérations doit également s'appuyer sur l'analyse de leur contribution sur le résultat mais aussi sur leurs performances (dérive dans le temps notamment) ainsi que et sur les conditions plus ou moins difficiles dans lesquelles ils sont mis en œuvre.

#### 4.6.1.2.2.3. Étanchéité des systèmes

L'étanchéité des systèmes de prélèvement doit être assurée, quelle que soit la méthode de mesurage. Dans le cas des AMS elle doit être vérifiée entre le point de prélèvement et la baie d'analyse mais aussi dans celle-ci. Dans le cas des préleveurs semi-continus, un test de fuite doit être réalisé avant chaque prélèvement.

Dans le cas des AMS, l'étanchéité de l'AMS et l'absence de perte par absorption peuvent être contrôlées :

- avec l'injection de mercure élémentaire : au plus près de la cellule de mesure et en entrée de sonde ;
- avec l'injection de mercure ionique : en entrée du convertisseur et en entrée de sonde ; ce contrôle n'est pas possible si le convertisseur se situe au niveau de la sonde de prélèvement.

Comme décrit en § 4.6.1.1, le transfert aux baies d'analyse du gaz prélevé doit être réalisé avec des lignes chauffées, dont le maintien en température empêche tout risque de condensation, et aussi courtes que possibles pour réduire le temps de réponse de l'AMS.

#### 4.6.1.2.2.4. Système d'acquisition et de traitement des données (DAHS)

Concernant les systèmes d'acquisition et de traitement des données (DAHS) associés aux AMS, une norme comprenant plusieurs parties est en cours d'élaboration (voir § 2.2.5.12). S'il importe que la mesure fournie par

l'AMS soit juste et fidèle, il est tout aussi indispensable que le système de gestion et de traitement des données soit validé en termes d'intégrité des données transmises, d'enregistrement, de stockage et de traitement des données. Dans l'attente de DAHS certifiés, l'intégrité du transfert des données et les calculs des concentrations doivent être validés. Les contrôles QAL2 peuvent contribuer à la validation des calculs en comparant par exemple les concentrations normalisées (exprimées dans les conditions de la VLE) fournies par le DAHS et celles calculées à partir des données brutes de mercure et des paramètres périphériques.

#### 4.6.1.2.2.5. Check list

- Installer en base un calibrateur de type *Hovacal* (voir § 4.2.1.5), qui peut être le calibrateur proposé par le constructeur de l'AMS ;
- Réaliser, au moins lors de l'installation de l'AMS, à chaque intervention sur l'AMS ayant un impact sur le détecteur ou le convertisseur et avant un contrôle QAL2 ou un AST, un calibrage au mercure élémentaire,  $Hg^0$ , pour ajuster le détecteur de l'AMS, puis un calibrage au mercure ionique,  $HgCl_2$ , afin de vérifier l'efficacité du convertisseur ;
- Lors du fonctionnement « en routine » de l'AMS, un contrôle périodique est requis au zéro et en concentration à une fréquence minimale définie par l'intervalle de maintenance déterminé lors de la certification (cf. certificat QAL1 de l'appareil le plus souvent 3 mois) ;

L'idéal serait de faire ces contrôles périodiques en générant mercure élémentaire et mercure ionique. Si l'auto-calibrage ne le permet pas, il convient de prévoir occasionnellement un contrôle avec la forme de mercure non générée lors de l'auto-calibrage.

Pour vérifier s'il n'y a pas d'encrassement et d'absorption de mercure dans le système de mesure, il conviendrait de comparer les mesures obtenues :

- lors de l'injection de mercure élémentaire : au plus près de la cellule de mesure et en entrée de sonde ;
- lors de l'injection de mercure ionique : en entrée du convertisseur et en entrée de sonde ; dans certains AMS, le convertisseur est situé au niveau de la sonde ; dans ce cas le contrôle d'absorption dans la ligne n'est pas requis.

Cette configuration d'injection en tête de ligne et en amont de la cellule de mesure ou du convertisseur, est probablement difficile à mettre en œuvre. Il convient de garder à l'esprit que si les injections ne sont réalisées qu'en tête de ligne, cela permet de corriger un biais qui serait lié à une perte dans la ligne de prélèvement, mais avec le risque que ce biais fluctue, et avec une moindre visibilité sur une dérive éventuelle du détecteur ou de l'efficacité du convertisseur :

- veiller à ce que les interruptions de mesure dus aux auto-calibrages n'aient pas lieu pendant les prélèvements du laboratoire de contrôle. Connaître dans le détail les périodes de désactivation du mesure (autocontrôles, rétrobalayage, ...), de substitution pour spéciation éventuelle, etc. L'indiquer au laboratoire de contrôle et s'assurer que les dispositions nécessaires sont prises. Voir Annexe 2, § 7 où ce sujet a été étudié dans le cas particulier d'un AMS (mais la question doit être étudiée pour chaque AMS) ;
- être attentif au QAL2 de l'appareil (préconisation : si avant le QAL2, l'analyseur a été ajusté avec du mercure élémentaire et si l'efficacité du convertisseur a été validée avec du mercure ionique, une droite d'étalonnage proche de  $y=x$  devrait être obtenue ; un coefficient de corrélation  $R^2 > 0,9$  est une preuve de la robustesse de la corrélation ;
- En cas de *by-pass* du filtre à manches, prévoir un rétro soufflage spécifique sur la sonde. En effet, les analyseurs en cheminée ne sont pas équipés de filtre en tête de sonde.

#### 4.6.2. Pour les AMS à mercure en amont du TF

Selon l'emplacement de l'AMS, la matrice peut être plus ou moins chargée en particules. La concentration en particules sera dans tous les cas plus élevée qu'en cheminée. Il est donc nécessaire de veiller à une filtration efficace de l'échantillon prélevé et de prévoir une fréquence de rétro-soufflage de la sonde adaptée à la charge en particules pour limiter les dépôts dans la sonde et sur le filtre pouvant favoriser une absorption du mercure.



Pour le calibrage d'un AMS installé en amont du dispositif de traitement du mercure, le point d'échelle devra être adapté aux niveaux de concentration attendus et, éventuellement affiné dans le temps, en se basant sur un retour d'expérience après une période de fonctionnement.

- installer si possible l'AMS après un premier dépoussiérage des fumées (ex : derrière l'électrofiltre) ;
- l'installer au plus proche de la canalisation fumées pour la réactivité de mesure ;
- l'installer dans une armoire climatisée ;
- installer un filtre à poussières en tête de la sonde de prélèvement ;
- prévoir des rétro-soufflages fréquents de la ligne de prélèvement ;
- attention accrue sur les mesures lors des fuites chaudière (cendres collantes) - un nettoyage total de la ligne de prélèvement peut être nécessaire ;
- pour la ligne chauffée, mêmes dispositions que pour l'AMS en cheminée.

#### **4.6.3. Pour les mesures SRM**

Discuter avec le laboratoire de contrôle du conditionnement des solutions de barbotage - nos préconisations issues des retours d'expérience des laboratoires CME et LECES sont :

- refroidissement (< 6°C) des absorbeurs avec solution de barbotage pendant la durée du prélèvement ;
- flaconnage en verre brun (plutôt que polypropylène ou du polyéthylène) ;
- envoi dans une glacière pour limiter l'exposition à la lumière et maintenir les échantillons à une température ne dépassant pas 6°C ;
- analyse des échantillons sous 2 semaines au maximum comme l'exige la norme NF EN 13211. Cf. § 2.2.5.7).

#### **4.6.4. Pour les mesures en spéciation**

La spéciation est en principe une fonction utile pour comprendre le comportement du mercure dans une installation difficile puisqu'elle permet de connaître, à l'emplacement du mesurage, la concentration en mercure métallique,  $Hg^0$ , et en mercure ionique,  $Hg^{2+}$ . En effet, connaître la proportion des 2 formes principales de mercure aide à comprendre les réactions intervenant dans le système et ainsi à améliorer la captation du mercure qui, rappelons-le est bien meilleure pour la forme  $Hg^{++}$  que pour la forme  $Hg^0$ .

##### **4.6.4.1. Spéciation par AMS**

Dans le cas des AMS qui sont équipés de cette option, l'emploi de la fonction spéciation n'est pas simple du fait du séquençage des mesures de mercure élémentaire «  $Hg^0$  » et de mercure total « Hg total » : quand il mesure le  $Hg^0$ , l'AMS ne mesure pas le Hg total et vice versa. La détermination de la concentration en  $Hg^{2+}$  est donc obtenue par différence entre les 2 mesures, ce qui supposerait pour qu'elle soit « juste », que la concentration en  $Hg^0$  et en Hg total soit stable sur la durée des 2 mesures ; or, ce n'est pas forcément le cas.

Dans un régime d'émission du mercure par pics, on conçoit que les mesures alternées de mercure total et de mercure élémentaire induisent des écarts par rapport à une mesure continue et simultanée des 2 fractions comme celles de la SRM, d'un AMS pas en mode spéciation ou d'un prélèvement en semi-continu. De plus, les AMS compensent l'absence de données pendant les périodes où ils ne mesurent pas l'une ou l'autre des 2 fractions par des valeurs de substitution qui sont en général, soit la dernière valeur mesurée pour cette fraction, soit la moyenne des valeurs mesurées pendant la dernière période de lecture de la fraction.

Dans la période expérimentale d'ESSEVA où il fallait se familiariser en peu de temps avec une nouvelle installation, nous avons, sauf sur l'usine B, rapidement désactivé la fonction spéciation des AMS qui en disposaient car cela compliquait l'interprétation des résultats. De plus, les comparaisons que nous avons pu faire de dispositifs mesurant en spéciation n'ont guère été concluantes, que ce soit entre 2 AMS sur l'usine A ou entre AMS et méthode manuelle sur l'usine B (voir Annexe A et Annexe 2).

Néanmoins, nous nous devons d'indiquer que nous avons recueilli des échos favorables auprès d'utilisateurs d'AMS à option spéciation ayant eu le temps de se familiariser avec le mercure et son mesurage dans leur installation.

Notons enfin que sur certains appareils (SM4 par exemple) la fonction spéciation peut être activée/désactivée par l'exploitant. Sur d'autres (par exemple Durag HM 1400 TRX 2) cette opération requiert l'intervention du fournisseur.

Compte-tenu de la difficulté de disposer de mesures fiables en spéciation une solution est d'installer deux analyseurs en parallèle, l'un mesurant le mercure élémentaire, l'autre le mercure total.

#### **4.6.4.2. Spéciation par méthode manuelle**

La spéciation peut aussi être effectuée par méthode manuelle.

Des mesurages avec spéciation ont été mis en œuvre par le laboratoire de contrôle CME lors des 5 campagnes de mesurage qu'il a effectuées sur l'usine B et lors de la campagne qu'il a faite sur l'usine C. Ce mesurage avec spéciation a été réalisé avec une adaptation de la méthode *SRM*, en ajoutant dans le train d'absorbants une solution piégeant spécifiquement le mercure élémentaire.

Si les résultats de la spéciation n'ont pas été en accord total avec ceux des *AMS*, l'origine des écarts provenant probablement au moins partiellement des interruptions de mesure de l'*AMS* (voir Annexe 2), les comparaisons avec la *SRM* lors de la campagne du 08/01/2020 ont montré des concentrations en mercure total concordantes entre la *SRM* (mesurant le mercure total) et son adaptation (mesurant  $Hg^0$  et  $Hg^{++}$ ). Voir Annexe 2 et Annexe B.

La méthode Ontario-Hydro ASTM D6784-02 (voir § 2.2.5.13) procède selon le même principe de piégeage sur filtre et dans un train d'absorbants contenant des solutions d'absorption différentes.

#### **4.6.4.3. Spéciation par préleveur semi-continu**

La spéciation est également possible avec les préleveurs semi-continus, en utilisant des tubes adsorbants dont les sections permettent un piégeage sélectif des deux formes de mercure (voir § 4.2.3.2), mais ceci n'a pas été testé dans le cadre de l'étude.

#### **4.6.5. Pour l'utilisation du réactif**

- mettre en place une régulation de l'injection de réactif en fonction du mercure en cheminée ou en amont du traitement des fumées selon les analyseurs installés. Dans le cadre de la mise en place d'une telle régulation, il faut prendre garde de ce que la quantité de réactif injecté (lors d'un pic notamment, ou en cas de dysfonctionnement de la régulation) ne mette pas en péril les installations (par exemple: risque d'ignition du réactif dans les trémies ou dans le filtre à manches, d'autant plus fort que sa concentration y est importante). L'optimisation de cette régulation pourra éventuellement nécessiter l'installation temporaire d'un analyseur de mercure en amont du traitement des fumées ;
- viser une température d'injection du réactif ( $T^{\circ}C$  entrée filtre à manches) au moins inférieure à  $200^{\circ}C$  ;
- si utilisation d'une injection additionnelle de réactif à l'aide d'un stand *big bag*, bien prévoir que cet équipement soit *ATEX* pour pouvoir utiliser éventuellement du charbon actif ou du coke de lignite ; bien instrumenter ce stand pour détecter l'absence de produit (peson ou débitmètre en ligne) ;

#### **4.6.6. Pendant les phases de démarrage/arrêt ligne d'incinération**

- pendant le *pre-coating* du filtre à manches avant l'incinération de déchets sur la grille, ne pas oublier d'injecter du réactif (coke de lignite / charbon actif / réactifs à base argile) ;
- ne pas arrêter l'injection de réactif trop tôt lors de la phase d'arrêt de combustion ;
- vérifier également que d'éventuels pics de mercure lors de ces phases ne soient pas artificiellement dus à une sur-correction liée à l' $O_2$ . La correction à  $11\%O_2$  n'a pas de sens en périodes de démarrage et d'arrêt pendant lesquels l' $O_2$  atteint  $21\%$ .

#### **4.6.7. Dispositifs de stockage et d'injection des réactifs**

Conformément à la méthodologie d'essais définie pour ESSEVA :

- priorité a été donnée lors des essais aux réactifs habituellement utilisés sur les sites (cf. § 4.4.1.1), *HOK* (coke de lignite) pour les sites A, C et D, TMT 15 pour le site B ;
- il ne fallait pas perturber l'exploitation, des sites ;
- ni rendre le calendrier des essais de réactifs tributaire des cycles de remplissage des silos de réactifs.



Il fallait donc disposer d'une installation indépendante pour le stockage et l'injection des adsorbants testés sur les CVE équipés d'un TF sec ou  $\frac{3}{4}$  sec. C'est ce qui a été fait sur les sites A et C (voir descriptifs détaillés dans Annexes décrivant les essais sur ces sites).

Cette contrainte a eu pour conséquence qu'il n'a pas été possible de tester des produits (voir § 4.4.1.2) classés ATEX (Atmosphère Explosive) car entamer une telle démarche aurait consommé beaucoup de temps des services supports et, surtout, il eut fallu un engagement contractuel des fournisseurs de stations de stockage, ce qu'ils n'étaient pas prêts à fournir.

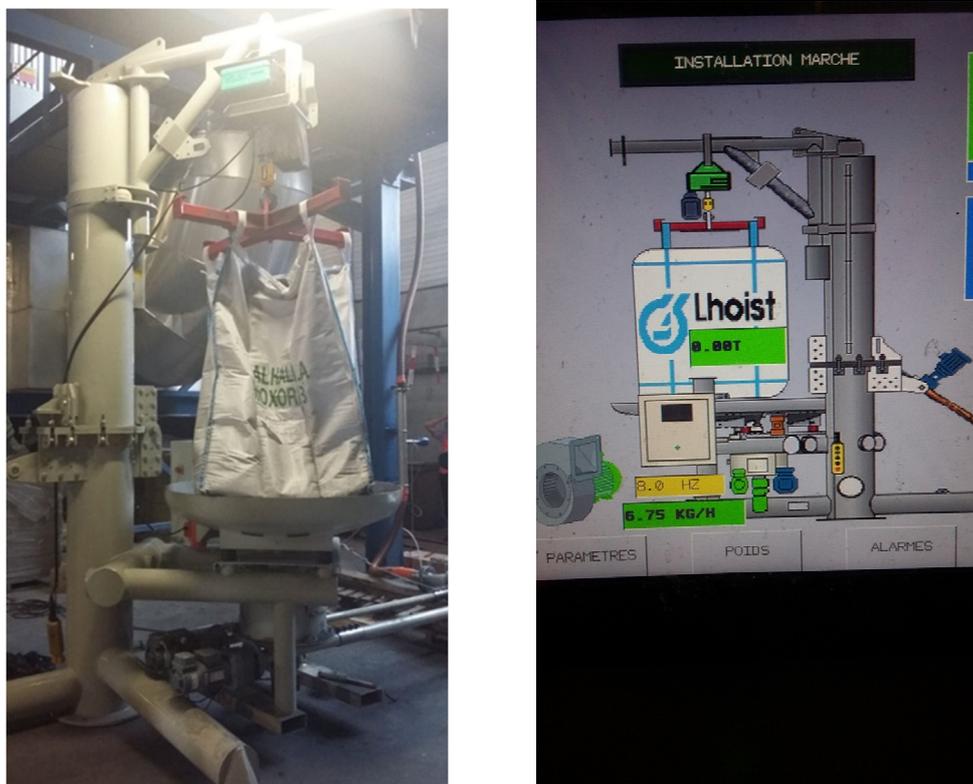


Figure 86: Installation ponctuelle de stockage du réactif testé (exemple sur CVE A)

Cette installation ponctuelle (voir figure ci-dessus) comprenait :

- Un portique support pour un *big bag* de 2 m<sup>3</sup> contenant environ 800 kg de réactif ;
- Une trémie de stockage sous le *big bag* desservant une vis d'alimentation ;
- Un ventilateur d'air pour pulser le réactif vers le piquage sur la gaine de fumées en amont de l'entrée du filtre à manches ;
- Un coffret local de régulation de l'injection permettant de lire le débit instantané.

Sur le site A, nous disposons d'un débitmètre Pico-Flow (ENVEA) adapté aux mesures de débit de solides pulvérulents dans des conduites de transport. Le Pico Flow fonctionne selon le principe de mesure électrodynamique. Un champ magnétique est créé par le flux de pulvérulent qui passe à proximité de l'appareil. Cela induit un signal en mV qui est converti en débit massique en fonction de la courbe d'étalonnage propre à chaque produit transporté.

Un point délicat relevé sur chaque site est d'obtenir un débit constant de réactif et non pas un débit par intermittence. Pour éviter cet écueil, il faut adapter le diamètre de la tuyauterie de liaison au débit de réactif.

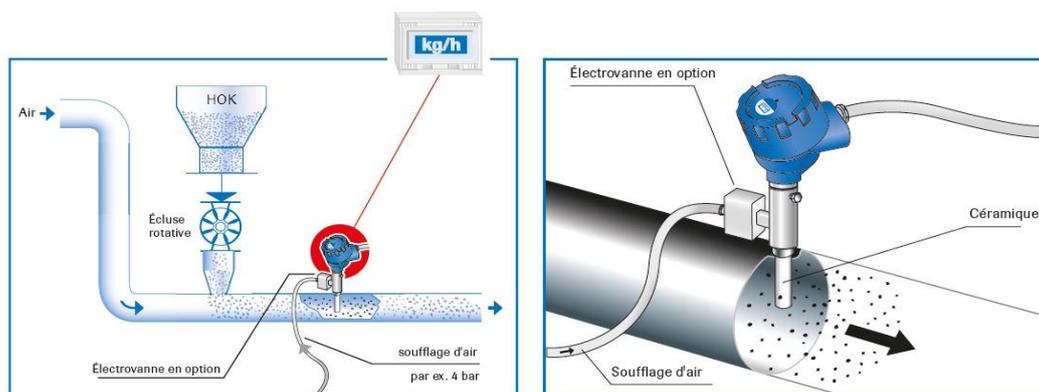


Figure 87: Débitmètre installé sur la tuyauterie d'injection du réactif testé (cas du CVE A)

Sur le site B, équipé d'un traitement humide, pour tester le polysulfure, un bac de préparation de 200 litres a été installé pour réaliser le mélange entre fleur de soufre et polysulfure de sodium. Une pompe magnétique transférait le produit de la cuve vers le point d'injection dans le laveur basique. Le débit pendant les essais était de 0.3 litre/heure.

Aucun réactif spécifique n'a pu être testé sur le site D car le traitement des fumées était au moment des essais sous garantie du constructeur. Les performances d'abattement du coke de lignite, réactif habituel du site ont donc été étudiées sans qu'il soit besoin équipement spécifique.

#### 4.6.7.1. Injection et distribution de CA / coke / autres réactifs

La conception du dispositif d'injection de réactif est importante pour une bonne distribution du réactif dans la veine gazeuse et dans le gâteau sur les manches des filtres à manches. Comme on voit sur la figure ci-dessous, presque caricaturale, le charbon actif ne se mélange absolument pas à la veine gazeuse, même après une longueur de 10 diamètres. Faire pénétrer l'injecteur et biseauter l'extrémité amènerait déjà la veine de charbon au milieu du flux gazeux. Mais c'est insuffisant. On ne peut pas se contenter de la turbulence naturelle.

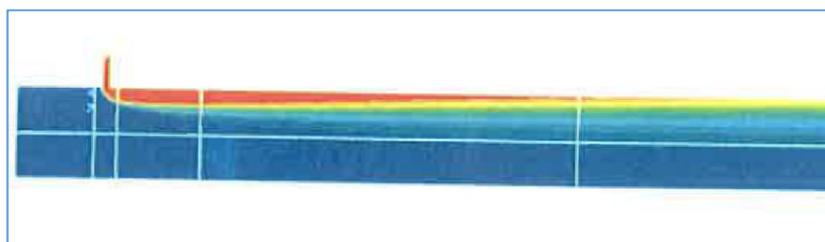


Figure 88: Concentration de charbon actif porté à l'air injecté en paroi d'un tuyau de diamètre 1200 mm ; vitesse fumées : 15 m/s - LAB

Plusieurs solutions sont possibles pour mieux distribuer l'adsorbant, en diminuer la consommation et améliorer la captation du mercure :

- injection multi points, avec des lances de géométries variées ;
- disposées à la paroi, dans la veine, à co-courant ou contre-courant ;
- avec installation éventuelle de mélangeurs statiques en aval des points d'injection.

Ce n'est toutefois pas simple. Ainsi par exemple, de grosses centrales à charbon avec des gaines de 4 m de diamètre et 15 m de longueur droite ne parviennent pas à une répartition homogène malgré l'utilisation de 5 lances multipoints. Il est recommandé de faire faire une étude de mécanique des fluides (CFD, *Computational fluid dynamics*) pour optimiser le système d'injection.

Faire appel à l'expérience des constructeurs de TF et des fournisseurs de produits pulvérulents.

#### 4.6.8. Régulation

Une action de régulation s'impose pour tous les types de traitement de fumées dès lors qu'une observation sur quelque temps a montré qu'il pouvait y avoir des pics de mercure dans les gaz de combustion. La quantité de chlore disponible dans les fumées d'incinération et l'abaissement de température dans la chaudière font qu'il

n'est pas forcément nécessaire d'agir pour convertir le mercure élémentaire résiduel  $Hg^0$  en mercure ionique  $Hg^{2+}$  déjà naturellement prépondérant. Il faudra principalement s'attacher à le capter et à éviter les réémissions en étudiant soigneusement les variations de conditions de fonctionnement qui influent sur le comportement du mercure dans l'installation particulière.

La régulation suppose bien sûr de disposer d'une mesure continue et en ligne du débit de réactif, adsorbant ou solution.

#### **4.6.8.1. TF humides**

La liqueur de lavage des TF humides les fait bénéficier d'un effet tampon qui leur permet de faire face à des pics de mercure raisonnables. Néanmoins en cas de pic ou de perturbation des conditions (température, redox et pH, ...), il sera éventuellement nécessaire d'augmenter l'injection d'agent précipitant ou d'ajuster ces paramètres.

Il faut s'assurer de la bonne efficacité de l'insolubilisant/précipitant utilisé (par exemple le TMT 15) et de maintenir un pH toujours supérieur à 4 pour que la séquestration du Hg soit efficace.

#### **4.6.8.2. TF secs, semi-humides et 3/4 secs**

La régulation du débit d'adsorbant sur le signal mercure s'impose pour les TF secs, semi-humides et 3/4 secs.

Si l'installation dispose d'un AMS amont, l'injection doit être augmentée en fonction du signal mercure (seuils de concentration, vitesse d'augmentation c'est-à-dire pente du pic, ...) avec éventuellement en sus pour les gros pics, injection d'adsorbant complémentaire, imprégné ou non.

Une sécurité doit veiller à protéger le TF d'un défaut de fonctionnement qui ferait injecter trop longtemps du produit adsorbant (risque d'inflammation).

S'il n'y a pas d'analyseur amont, la régulation devra être effectuée sur base des indications de l'AMS aval et donc avec un peu de retard et surtout seulement quand le TF approche de la saturation ou est déjà saturé.

Tout ceci devra être ajusté pendant la phase de test qui durera plusieurs semaines ou mois après la mise en service et la réception des AMS.

Deux exemples de régulation efficace des émissions de mercure en Allemagne sont décrits dans le livrable 1 du rapport Mimosa (Antonini Gérard, 2018), pp.125-128.

Les adsorbants utilisés étaient le coke imprégné au soufre pour l'usine d'Offenbach et du charbon actif pour l'usine d'Olching. Sur cette dernière, la régulation comprend une mesure du mercure en amont qui contrôle l'injection de charbon actif. Si la concentration dépasse  $475 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , le système passe à un palier supérieur d'injection de charbon actif, le débit de base étant  $45 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  de CA. Par paliers successifs, le débit peut atteindre au maximum le double du débit de base. Grâce à ce système, la concentration moyenne en mercure des émissions atmosphériques est très basse, typiquement  $1,75 \mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{Nm}^3$ .

Dans le cadre d'ESSEVA, nous avons pu faire deux brefs essais de régulation sommaire sur l'usine D. Voir Annexe D.

Dans l'essai A, le talon de coke de lignite a été augmenté par rapport à la situation de base et le surdosage (« boost ») a été réduit par rapport la situation de base.

Dans l'essai B, par rapport la situation de base le talon de coke a été diminué et le surdosage considérablement augmenté en cas de très gros pic (> haut de gamme de l'analyseur amont,  $2000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ )

On a constaté sans surprise que l'essai B permettait de faire face aux très gros pics mais peinait pour la gestion des petits pics, alors que l'essai A gérait mieux les petits pics mais faisait moins bien face aux gros.

L'optimum est entre les deux. Il convient de disposer d'un talon assurant une présence suffisante de coke pour traiter en routine les petits pics et d'une capacité de réaction forte pour bloquer les très gros pics dès leur apparition.

#### 4.6.8.3. Ligne d'injection complémentaire pour gros pics

Les gros pics dans les gaz bruts ( $1000$  ou  $2000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) nécessitent, pour être convenablement traités, un apport soudain et massif d'adsorbant ainsi que nous avons pu le constater lors des essais de régulation sur l'usine D.

Sur une usine italienne qui doit faire face à de gros pics un ensemble complet d'injection a été ajouté. Un 2<sup>e</sup> silo de CA de  $20 \text{ m}^3$  a été installé à côté du 1<sup>er</sup> de  $60 \text{ m}^3$ . Chaque silo est équipé de vis doseuses desservant chaque ligne. La capacité des vis du 1<sup>er</sup> silo, qui amènent le CA dans le système d'injection du bicar, est de  $10$  à  $40 \text{ kg/h}$  chacune. La capacité des vis du silo complémentaire va de  $10$  à  $240 \text{ kg/h}$ . Le dosage du CA est fait en tête du TF sec avec une lance d'injection à contrecourant.

La logique d'injection du CA en fonction de la concentration en mercure dans les gaz non traités est illustrée sur la figure ci-dessous. La courbe rouge montre la variation du débit de CA en fonction du signal mercure brut. La courbe verte montre la consigne appliquée au CA provenant du silo d'appoint. On remarquera qu'en temps normal, les deux vis débitent à capacité minimale pour éviter le bouchage de la ligne d'appoint et que l'appoint débite à plein dès que le signal mercure atteint  $400 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ .

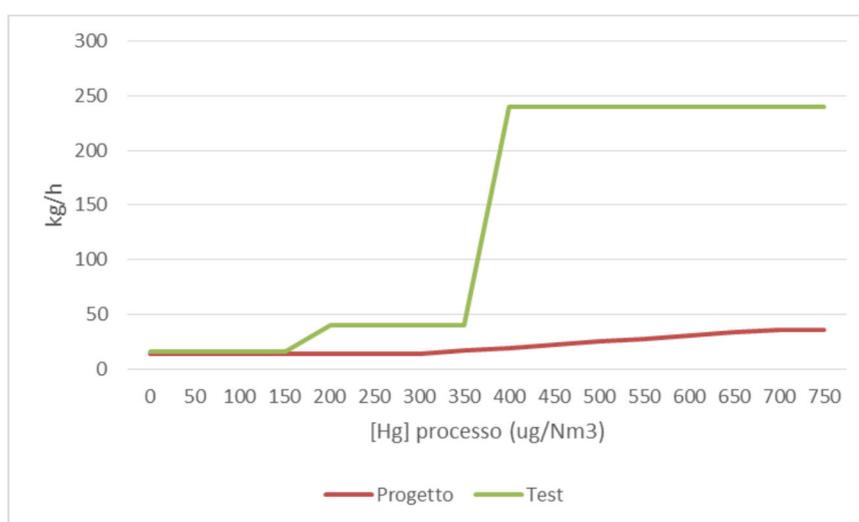


Figure 89: Logique de régulation en fonction de la concentration en mercure dans les fumées brutes avec silo complémentaire en appoint pour gros pics. G. Corti, TRM, Atelier CEWEP, Düsseldorf, 30/1/2020

#### 4.6.9. Dispositions pour la maîtrise des émissions de mercure en incinération de déchets

##### 4.6.9.1. Détection du pic

Il faut détecter le pic de mercure le plus tôt possible. Sur des installations où les pics sont rares et de faible intensité, on pourra utiliser le signal de l'AMS en cheminée. Sinon, il est préférable de disposer un AMS sur gaz brut, en sortie chaudière ou derrière électrofiltre s'il y en a un pour éviter l'encrassement du capteur.

Noter qu'Opsis propose un appareil (que nous n'avons pu essayer dans le cadre d'ESSEVA) de mesure du mercure par faisceau optique à travers le flux gazeux qui présente l'avantage d'être peu sensible à l'encrassement. Il ne mesure que le mercure élémentaire qui, au sortir de la chaudière d'un incinérateur de déchets municipaux et assimilés, peut ne représenter parfois, selon la littérature et nos mesures, qu'environ 5% à 10% du mercure total (voir § 4.3.2.1). Ce n'est pas forcément décisif dans la mesure où le traitement du pic n'est pas fondé sur son amplitude (voir ci-dessous). Le fait de ne mesurer que le mercure élémentaire peut même être bénéfique dans le cas où l'on considère que les fumées ne contenant pas suffisamment de chlore, il convient d'oxyder le mercure élémentaire avec du brome.

##### 4.6.9.2. Injection massive immédiate

Comme l'ont montré les essais faits sur l'usine D, la réaction doit être immédiate et massive. Le système de contrôle-commande ne doit pas attendre de connaître l'amplitude ou la durée du pic pour injecter du réactif : oxydant éventuel, adsorbant (coke, charbon actif imprégné ou non, ...). L'identification d'un début de pic s'appréciera sur chaque installation. Cela dépend de la concentration habituelle et de ses variations mais aussi de



l'AMS utilisé puisque comme on l'a vu, certains sont plus réactifs que d'autres. C'est en fait l'observation de la poursuite du signal qui décidera du maintien, de l'augmentation (si on a décidé de ne pas mettre tout de suite le débit maximum), de la diminution (préférentiellement par paliers) de l'injection.

Il est prudent de prévoir une protection au cas où l'AMS maintiendrait un signal élevé de manière erronée, de façon à se prémunir du risque d'inflammation dans le FàM

Dans certains cas, l'exploitant utilise en base un adsorbant, par exemple du coke de lignite et en injecte un autre (par exemple du CA imprégné) en cas de pic, ce qui réduit les coûts en réactif mais entraîne un investissement supplémentaire et nécessite de vérifier périodiquement le bon fonctionnement de la ligne d'injection complémentaire (à moins de la faire débiter continûment à débit minimum pour éviter qu'elle ne se bloque).

#### **4.6.9.3. Ajuster les paramètres process et purger les pièges à mercure**

Sur un traitement humide, il convient de maintenir le pH du laveur basique à plus de 7, de maintenir le potentiel redox bas (cf. § 4.3.2.3) et de renouveler petit à petit la solution de lavage pour diminuer la concentration en mercure et le risque de réémission.

L'exploitant du CVE de MVA Hambourg<sup>66</sup>, qui a expérimenté des apports très élevés illégaux de mercure et dont les lignes comportent une dé-NOx SNCR, un filtre à manches en sortie chaudière, un laveur acide et un laveur basique, en cas de pic (détecté sur le gaz brut) injecte avant le FàM, en complément du coke, du charbon actif imprégné à l'acide sulfurique et dans le laveur acide du flocculant NETfloc SMF-1 (voir Figure 71: Schéma de l'usine MVB et de son TF avec injection de réactif – Présentation de Hartwig Söth à l'atelier CEWEP sur Hg du 30/1/2020 à Düsseldorf). Sur la base de ses observations lors de pics amont importants, il estime la limite de capacité de captation sans effet significatif sur la concentration en cheminée à une entrée ponctuelle d'environ 1 kg de mercure.

Il convient de surveiller et ajuster la  $\Delta P$  du filtre à manches et de renouveler petit à petit la couche d'adsorbant sur les manches (gâteau) pour éviter la désorption.

Pour éviter les relargages de la SCR en queue, il faut éviter qu'elle n'accumule le mercure puis ne le relargue en maintenant des taux de fuite de mercure et de HCl aussi bas que possible. Si l'installation pose problème, on pourra envisager l'adjonction d'un réactif complémentaire, éventuellement dopé, voire d'un lit filtrant en aval.

#### **4.6.9.4. Que faire en cas de gros pic de mercure ?**

Comme recommandé par les exploitants ayant dû faire face à de très gros pics de mercure (par exemple Rico Kanefke, Hartwig Söth à l'atelier CEWEP de Düsseldorf, 30/1/2020), il ne faut surtout pas arrêter l'installation car c'est en fonctionnement que l'on peut le mieux gérer le problème, notamment grâce à la charge de chlore apportée par les déchets dans les fumées. L'UBA (agence de l'environnement allemande) considère que ces très gros pics sont des OTNOC et préconise la poursuite du fonctionnement pour y remédier du mieux possible.

Il faut prévenir sans tarder l'autorité compétente avec laquelle il sera bon d'avoir discuté la procédure d'urgence par avance. Il faudra aussi porter plainte pour apport illégal de déchets interdits.

L'exploitant doit surveiller le fonctionnement des dispositifs de suivi et de captation du mercure ainsi que les conditions de relargage pour s'assurer de leur bon fonctionnement (risque de contamination des AMS) et si nécessaire les adapter aux circonstances.

Et, comme dit Rico Kanefke, quand le pic est passé, il faut l'analyser pour se préparer au prochain.

---

<sup>66</sup> Présentation Hartwig Söth à l'atelier CEWEP sur le mercure, Düsseldorf, 30/1/2020

## 5. Conclusions

---

### 5.1. Bilan / Principaux résultats obtenus

Les objectifs d'ESSEVA ont été atteints même s'il reste quelques points à éclaircir et de nombreux à approfondir. Le mercure reste une substance subtile dont le comportement dépend de nombreux paramètres. Le VGB qui organise depuis quelques 20 ans des colloques sur la captation du mercure considère qu'il peut avoir un comportement différent dans deux lignes jumelles brûlant un même combustible homogène tel que du charbon ou du lignite et donc *a fortiori* dans des CVE dont le combustible est hétérogène.

Les résultats obtenus en mesure des émissions de mercure en centrales à charbon ou lignite sont très utiles. Cependant ces émissions sont en général relativement stables. Le régime d'émission par pics de mercure qui résulte de l'hétérogénéité des déchets complique les opérations de mesurage et la compréhension du comportement du mercure.

#### 5.1.1. Mesurage

La surveillance du mercure peut se faire de différentes manières, en continu, en semi-continu et par des mesurages périodiques. Les appareils de mesurage en continu et les systèmes de prélèvement semi-continus existent et ont été utilisés depuis plusieurs années notamment en Allemagne. Ils fonctionnent convenablement mais demandent grand soin, plus que les AMS pour les autres substances mesurées en continu sur les CVE depuis des décennies. Un temps d'apprentissage de l'exploitant est absolument nécessaire pour obtenir des mesures fiables. ITAD, l'association des exploitants allemands de CVE l'évalue à plusieurs mois. Certaines divergences entre les résultats des systèmes ou appareils, restées inexplicables dans le cadre des essais ESSEVA, dont la durée sur chacune des 4 usines où ils ont eu lieu était nécessairement limitée, résultent vraisemblablement du fait que le GT était en cours d'acquisition d'expérience. Les essais Mimosa de longue durée (1 an), qui avaient lieu en parallèle des premiers essais ESSEVA, ont montré le bénéfice de s'inscrire dans la durée.

##### 5.1.1.1. AMS

On trouve sur le marché une poignée de fournisseurs d'AMS (6 ou 7) qui proposent des appareils ayant fait leurs preuves dans le domaine de la combustion du charbon ou du lignite et de l'incinération des déchets dangereux. Plusieurs ont aussi de nombreuses références en CVE. La plupart sont des appareils de 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup> génération ou plus, ayant bénéficié du retour d'expérience sur d'anciennes versions. L'un d'entre eux par exemple est en cours de certification QAL1 de son nouveau modèle (SM5 d'Envéa/Mercury Instrument) avec une nouvelle technologie sans amalgamation à l'or quoique l'actuel (SM4) que nous avons essayé donne satisfaction.

La certification QAL1 délivrée par le TÜV Rheinland ou par le MCERTS (voir § 2.2.62.2.6) est absolument indispensable :

- pour disposer des performances de l'AMS, évaluées par un organisme indépendant du constructeur ;
- pour s'assurer de la conformité de l'appareil aux exigences réglementaires en termes d'incertitude ;
- pour se conformer à l'exigence de la norme NF EN 14181 qui impose que pour les nouvelles installations d'AMS, ceux-ci soient certifiés conformément à la norme NF EN 15267-1, 2, 3.

L'appareil que nous avons essayé qui n'était pas certifié a montré qu'il devait encore être amélioré.

Par ailleurs, il est de la responsabilité du détenteur de l'autorisation d'exploiter d'installer un appareil conforme à l'usage pour lequel il est prévu. Cette conformité, obtenue de manière générique par le constructeur, est établie par le certificat QAL1. Ce point mérite l'attention car la norme NF EN 15267-3 requiert que le haut de la plage pour laquelle est certifié l'AMS n'exécède pas (pour l'incinération) 1,5 fois la VLE journalière, ce qui signifie, sur la base d'une VLE<sub>jour</sub> prévue dans le projet d'AMPG (voir § 2.2.3.2, § 2.2.3.4, § 2.2.7) pour le mercure de 20 µg/Nm<sup>3</sup> que la plage de certification de l'AMS retenu soit au plus de 0 à 30 µg/Nm<sup>3</sup>. Tous les appareils sont certifiés sur la plage de 0 à 45 µg/Nm<sup>3</sup> qui correspond à la VLE<sub>jour</sub> en vigueur en Allemagne depuis plusieurs années de 30 µg/Nm<sup>3</sup>. Plusieurs sont aussi certifiés sur des plages plus basses, 0 à 5, 0 à 10, 0 à 15 µg/Nm<sup>3</sup>. La certification est longue et onéreuse pour le constructeur. Certains pourraient y renoncer, ce qui reviendrait à réduire l'offre.

D'autre part, beaucoup d'appareils viennent de l'étranger (Allemagne, Suède, Finlande, Etats Unis) et les « sachants » sont dans ces pays. Les antennes ou distributeurs français n'ont pas tous le même niveau de compétence et devront se former. La question de la maintenance et des pièces de rechange doit être prise en



considération. Ces équipements sont encore rares et ne se trouvent pas sur étagère chez les fournisseurs. Gageons qu'avec l'entrée en vigueur du *BREF*, des séries seront lancées mais elles devraient rester de taille modeste. Il faut aujourd'hui plusieurs mois pour obtenir un appareil.

Dans l'ensemble, les appareils certifiés testés ont donné satisfaction malgré un certain nombre de résultats divergents. Nous devons toutefois encore expliquer le comportement étonnant sur l'usine D de l'appareil certifié pour la plage la plus basse, 0 à 5 µg/Nm<sup>3</sup> (et d'autres plages complémentaires plus élevées), le CMM Gasmot qui s'est montré déphasé par rapport aux autres. Voir § 4.5.3.2.

Un point très important est que les incertitudes indiquées dans les certificats *QAL1* se limitent aux caractéristiques de performance de l'*AMS* seul, et ne prennent pas en compte, par exemple, les conditions de mise en œuvre de l'appareil, les conversions pour exprimer la concentration dans les mêmes unités que la VLE (aux conditions normales de température et de pression, sur gaz sec quand l'*AMS* mesure sur gaz humide, et à la teneur en oxygène de référence) et la contribution du dispositif d'acquisition et de traitement des données. C'est la raison pour laquelle la norme NF EN 15267-3 recommande que l'incertitude fournie dans le certificat de l'*AMS*, soit inférieure à 75 % du critère d'incertitude plutôt qu'au critère lui-même.

Les incertitudes liées au calibrage par la *SRM* ne sont pas non plus prises en compte.

L'incertitude sur les mesures de l'*AMS* ne doit pas non plus être remplacé par l'écart-type des écarts entre mesures de l'*AMS* et de la *SRM* lors des *QAL2* (voir § 2.2.7.2).

#### **5.1.1.2. Préleveur en semi-continu**

Le contrôle en semi-continu ne sera en principe réglementairement applicable que dans le cas « *des unités d'incinération à teneur en mercure faible et stable avérée (par exemple, les monoflux de déchets de composition contrôlée) (...)* » (Note 5 de la c-MTD 4 du *BREF* Incinération). Elle ne sera donc en principe pas applicable en France aux CVE en remplacement des *AMS* (mais demeure possible pour les CSR de composition stable et les incinérateurs de boues.) Néanmoins, le système est apparu fiable et pourrait servir de contre-mesure en cas de doute sur les mesures de l'*AMS*. Les exploitants sont accoutumés à son utilisation puisqu'elle est identique à celle des préleveurs semi-continus obligatoires depuis des années en Belgique et en France pour les dioxines et furanes.

D'autre part, ce procédé connu aux Etats Unis comme *sorbent trap* pourrait être utilisé comme méthode alternative à la *SRM* en vigueur décrite dans la norme NF EN 13211 avec prélèvement sur filtre et par barbotage (voir section suivante). Pour ce faire, l'équivalence de la méthode de mesurage au moyen de pièges adsorbants, décrite dans la norme XP CEN/TS 17286, doit être démontrée selon la norme NF EN 14793.

Cette méthode présente l'intérêt, par rapport à la *SRM* actuelle, de permettre d'allonger la période de prélèvement et donc la période de comparaison entre *AMS* et méthode mise en œuvre par le laboratoire de contrôle, par exemple dans le cadre de contrôles *QAL2* ou *AST*. Ceci est particulièrement judicieux dans le cas du mercure puisque, au contraire de la majorité des autres substances surveillées en continu, le mercure survient par pics. Cela permet également pour un mesurage ponctuel, par exemple dans le cadre d'un contrôle périodique, de disposer d'une meilleure représentativité temporelle et dans tous les cas d'abaisser la limite de quantification.

Du fait de ces pics, la synchronisation des horloges, pas toujours aisée quand les lignes d'échantillonnage sont longues, est d'autant plus cruciale lors de la comparaison de mesures avec celles d'*AMS*. L'allongement de la période de prélèvement diminue le risque d'écart lié à un défaut de synchronisation, par rapport à une période de prise d'échantillon courte.

Cependant si les essais comparatifs sont faits sur des périodes de plusieurs heures ou jours, il faudra prévoir que le prélèvement en semi-continu s'interrompte automatiquement lors des interruptions périodiques de mesurage de l'*AMS*, par exemple pour autocontrôle de 0.

#### **5.1.1.3. SRM**

La *SRM* décrite dans la norme NF EN 13211 a été mise en œuvre sur les 4 installations ayant fait l'objet d'essais pour des mesurages ponctuels et pour des contrôles *QAL2* des *AMS*. Selon leurs certificats *QAL1*, les incertitudes des *AMS* sont faibles par rapport à celle attendue de la *SRM*. Nous avons obtenu quelques résultats étranges dans les comparaisons avec les autres systèmes de mesurage mais aussi des résultats très satisfaisants notamment lors des *QAL 2* effectués sur l'usine D. La nécessité de précautions extrêmes lors de la mise en œuvre de la *SRM* est aussi apparue (laboratoire de terrain, stockage et transport de l'échantillon, laboratoire d'analyse). Les résultats

s'en sont trouvés grandement améliorés. Il faut être particulièrement vigilant à toute interférence : on cherche ici le  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  et non, comme pour la plupart des autres substances mesurées en continu, le  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ .

La norme est actuellement en cours de révision, avec une modification de certaines dispositions et des critères de performance.

Il conviendra d'évaluer, comme pour la méthode sur piège adsorbant, ou la méthode par amalgamation avec de l'or dont le référentiel est en cours d'élaboration, si les nouvelles exigences de la norme NF EN 13211 permettront de répondre aux besoins et seront adaptées en termes de sensibilité et d'incertitude à l'abaissement des VLE.

### **5.1.2. Comportement et traitement du mercure dans les CVE**

Le mercure apparaît extrêmement capricieux car dans les Centres de Valorisation Énergétique des déchets il survient par pics et son comportement dépend de nombreux paramètres : concentration et forme dans les déchets (particulaire, organique, ...), température et temps de séjour dans la chaudière pour conversion du mercure élémentaire en mercure ionique, comportement dans les différents éléments du TF selon les conditions où ils se trouvent (réaction avec HCl sur catalyseur, ...)

Son comportement semble différent d'une usine à l'autre et même d'une ligne à l'autre dans une même usine. Les experts qui travaillent le sujet depuis de longues années ont élaboré de nombreuses hypothèses et sont parvenus à le traiter mais ne savent pas expliquer ces variations de comportement qui tiennent vraisemblablement à de petites différences entre les installations, même jumelles.

#### **5.1.2.1. Mercure dans les déchets**

Il y a un fond léger de mercure quasi permanent dans les déchets ménagers. Certains déchets plus chargés en mercure causent des pics d'amplitude et de durée variables lors de la volatilisation du mercure. En effet, la libération du mercure est rapide si celui-ci est sous forme métallique ( $\text{Hg}^0$ ), plus lente s'il est sous forme complexe.

Les DASRI ont été clairement identifiés sur deux sites comme pourvoyeurs de mercure. Il nous a été rapporté que les boues de station d'épuration pouvaient aussi apporter du mercure, ce qui est sans doute lié car le mercure est utilisé dans certains produits pharmaceutiques.

Nous n'avons pas établi de lien entre les DAE et la teneur en mercure.

Sur l'usine A, le niveau de mercure a diminué sensiblement au début de l'été. Nous n'avons pas eu l'occasion de vérifier cette tendance.

Il est très difficile d'identifier le mercure dans les déchets. On trouvera en § 4.1 des informations sur les teneurs en mercure de nombreux produits et déchets.

#### **5.1.2.2. Mercure dans les gaz non traités**

Sous l'action de la chaleur, le mercure présent dans le foyer se transforme en mercure métallique. Une fraction minime reste piégée dans les mâchefers. L'essentiel est entraîné par les fumées. Contrairement aux centrales à charbon ou lignite, en CVE, du fait de la présence significative de HCl dans les fumées non traitées et du refroidissement dans la chaudière, la plus grande partie du mercure se trouve sous forme oxydée à la sortie de celle-ci. La proportion de mercure métallique dépend toutefois de plusieurs facteurs (température, teneurs en HCl,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , etc.). Dans les CVE, elle semble se situer typiquement entre 5 et 25% à l'entrée du TF (voir Tableau 20).

Ceci est très favorable à la captation du mercure qui est bien meilleure pour la forme ionique,  $\text{Hg}^{2+}$ , tant avec les procédés d'adsorption mis en œuvre dans les systèmes secs qu'avec les procédés d'adsorption et de mise en solution utilisés dans les systèmes humides. Le traitement du mercure comporte d'ailleurs des techniques visant à convertir le mercure métallique  $\text{Hg}^0$  en mercure ionique.

#### **5.1.2.3. Réémission en TF secs, semi-humides, $\frac{3}{4}$ secs**

Dans les systèmes de traitement des fumées, le mercure est capté par les adsorbants surtout sous forme oxydée. Le taux d'adsorption est d'autant meilleur que la proportion de mercure métallique est faible et la température basse. Le  $\text{SO}_2$  et le  $\text{SO}_3$  peuvent perturber la captation (voir § 4.3.2.3 et § 4.3.3.2).

Les 2 usines à TF sec (C et D) et l'usine à TF  $\frac{3}{4}$  sec (A) sur lesquels ont eu lieu les essais ESSEVA ont montré une bonne aptitude à la captation du mercure avec le coke de lignite, adsorbant utilisé normalement par ces 3 usines. Le dosage de l'adsorbant n'étant pas asservi au niveau de mercure, et pour cause (pas de mesure en continu du



mercure avant les essais), les TF ont montré un effet de saturation. En effet, lors de la survenue de pics, l'adsorbant présent sur les manches parvenait à adsorber le mercure jusqu'à un certain point mais en cas d'augmentation du flux de mercure (gros pic ou succession de pics de moindre importance), le taux de mercure dans les fumées épurées finissait par augmenter.

Les essais ont été trop courts pour mettre en place des régulations du dosage d'adsorbant pilotées par la concentration de mercure sauf un peu sur l'usine D (voir Annexe D). Toutefois, les essais d'augmentation du débit de coke ont montré une augmentation quasi proportionnelle de l'efficacité d'abattement (voir § 4.4.4.3). Les informations recueillies notamment en Italie confirment sans aucun doute l'amélioration considérable des performances résultant d'une régulation du débit d'adsorbant par la teneur en mercure dans les fumées.

L'efficacité du coke, comme celle du charbon actif, sur le mercure, comme sur les dioxines d'ailleurs, est d'autant meilleure que la température est basse. Ceci s'est confirmé lors des essais. Il faudra le vérifier individuellement sur chaque ligne dans l'avenir mais il semble qu'il ne faille pas monter au-dessus de 200°C et si possible descendre sous 190°C, voire moins dans la zone d'injection de l'adsorbant et le filtre à manches.

Les autres réactifs testés, Dioxorb 888 (CA 20), argile avec notamment 5% de brome et 20% de charbon actif, Dioxorb 787 (CA 10) avec 10% de charbon actif, Minsorb avec 25% de charbon actif (cf. § 4.4.1.1) se sont bien comportés mais n'ont pas paru améliorer l'efficacité de captation. Cependant la précision relative des mesures et l'absence de régulation ne permettent pas de conclure définitivement.

NB : la recherche de dioxines bromées dans l'usine A après utilisation du Dioxorb bromé n'a montré aucune augmentation (voir Annexe A et § 4.4.3).

#### **5.1.2.4. TF humides**

Le mercure se dissout dans les liqueurs de lavage, là encore, d'autant mieux s'il est sous forme ionique. Le contrôle du pH du laveur basique est important, voire si nécessaire le contrôle du potentiel redox. La stabilité du pH et du potentiel redox nous a aussi été signalée comme un point important. Voir § 4.3.2.3.

Les TF humides présentent une meilleure capacité tampon que les TF secs en lissant naturellement les pics.

#### **5.1.2.5. Dé-NOx tail end**

Le catalyseur de la SCR en queue de TF a été identifié sur certaines installations hors ESSEVA comme source de réémissions de mercure. Il accumule le mercure qui passe à travers le filtre à manches ou les laveurs et, sous l'influence de certains paramètres (température, bouffée de HCl, ...), peut relarguer rapidement, ou un certain temps après, ce mercure qui, s'il n'y a aucun traitement derrière (comme par exemple un *Polizeifilter*) est émis à la cheminée.

Nous avons constaté la présence de mercure sur un échantillon de SCR de l'usine D (voir § 4.3.3.5) et sans doute de petits relargages sur les sites C et D mais nous n'avons pas pu mettre en évidence de réémissions fortes comme cela nous a été rapporté. Les mesures, sur lesquelles demeurent un doute, faites sur l'usine D montrent presque constamment une concentration plus forte en mercure avant SCR qu'après, ce qui ferait de la SCR un point de stockage quasi permanent du mercure. La SCR ne pouvant indéfiniment accumuler le mercure, il faut envisager, si les différences entre mesures avant et après SCR sont justes, que des réémissions massives ont pu nous échapper. Ce point reste cependant à surveiller de près.

#### **5.1.2.6. Respect de la future VLE**

Le GT ESSEVA est confiant quant à la capacité des maîtres d'ouvrage et des exploitants à respecter à échéance du 3 décembre 2023 la future VLE en moyenne journalière de 20 µg/Nm<sup>3</sup> en conditions normales de fonctionnement malgré les aspects métrologiques critiques identifiés dans le rapport, moyennant des améliorations, notamment sur la régulation. Pour cela, un délai suffisant (d'au moins plusieurs mois, voire années pour les cas les plus difficiles) est nécessaire pour se familiariser avec le comportement du mercure, son traitement et son mesurage. Cela devra être vérifié pour chacune individuellement avant la date d'échéance de l'application de la réglementation. Il faut en effet garder à l'esprit que chaque usine peut avoir un comportement différent.

## 5.2. Recommandations

### 5.2.1. **Recommandations générales**

Les appareils de mesurage du mercure sont performants mais d'emploi beaucoup plus délicat que les AMS pour les autres substances suivies en continu sur les CVE jusqu'à présent. Ils sont aussi sensiblement plus onéreux.

Nous ne saurions trop recommander aux maîtres d'ouvrage et exploitants de s'équiper sans délai. En effet, il faut probablement au moins six mois pour se familiariser avec ces appareils et en maîtriser le fonctionnement. Il faut aussi prévoir un temps variable selon les usines (plusieurs semaines à plusieurs mois) pour maîtriser le traitement du mercure de façon à être en mesure de respecter la nouvelle VLE journalière pour le 3 décembre 2023.

D'autre part, le délai d'approvisionnement est aujourd'hui de quelques six mois et la poignée de fournisseurs sur le marché aura probablement du mal à servir le millier de lignes CVE européennes à équiper avant la date butoir de mise en application de la réglementation imposant la surveillance en continu du mercure.

### 5.2.2. **En cas de pic très important**

L'expérience de nos voisins allemands qui recommandent de ne surtout pas arrêter l'installation en cas de pics très importants doit être pris en considération. En effet, tant que l'installation fonctionne, l'exploitant peut réduire les émissions et éviter le dépôt de mercure dans toute la ligne.

S'il est obligé d'arrêter la ligne, le mercure n'est plus traité, s'échappe et se dépose partout dans la ligne causant plus de problème que cela n'en résout. Le redémarrage sans déchet (au brûleur) après un tel arrêt complique la captation du mercure réémis par le réchauffage car il n'y a pas alors de chlore pour oxyder le mercure. Au contraire, si l'installation continue de fonctionner avec de nouveaux déchets non chargés en mercure, le dispositif de traitement des fumées peut capter le mercure.

En Allemagne, les apports de grosses quantités de mercure, qui par nature ne sont pas normales pour des déchets ménagers, municipaux ou d'activités économiques, sont considérés comme des OTNOC exceptionnels. Dans ce cas, l'exploitant doit faire tout ce qui est en son pouvoir pour limiter les émissions mais n'est pas considéré coupable du dépassement de la VLE.

En Rhénanie-du-Nord-Westphalie, une limite de 5 mg de mercure par kg de déchets a été fixée pour plusieurs CVE. L'apport de déchets à teneurs plus élevées est considéré comme illégal et, si c'est intentionnel, peut être considéré comme criminel.

### 5.2.3. **Sur les appareils de mesurage**

#### 5.2.3.1. **Retour d'expériences**

Les AMS certifiés semblent satisfaisants même si chacun a ses spécificités.

En dépit des problèmes rencontrés avec l'AMS CMM de Gasmét dans le délai imparti pour les essais et dans le contexte des dispositions pour contrer la *CoViD 19*, nous restons confiants dans les capacités de Gasmét à rendre son AMS aussi performant sur les CVE qu'il a la réputation de l'être sur les GIC.

La SRM, la méthode manuelle adaptée de la SRM pour la spéciation et le système de prélèvement en continu semblent également pouvoir donner des résultats satisfaisants.

Tous ces systèmes nécessitent une grande rigueur de mise en œuvre. Dans le délai relativement court des 4 essais sur site, ESSEVA a été l'occasion de résoudre plusieurs difficultés d'installation. Des outils pratiques et des pistes de réflexion pour la mise en œuvre du suivi en continu du mercure sont proposés dans le chapitre 4 et plus particulièrement dans la section sur le retour d'expérience. Voir § 4.6.

#### 5.2.3.2. **Mesure amont**

La mesure amont n'est peut-être pas indispensable sur OM et DIB. Il faut sans aucun doute l'envisager dans les installations amenées à recevoir des déchets chargés en mercure (par exemple des DASRI) ou dans le cas d'un comportement difficile de l'installation. La solution de mesurage du mercure *in situ* (directement dans la gaine) proposée par Opsis (voir § 4.2.1.15) mérite d'être étudiée car, si elle ne fournit que la teneur en mercure élémentaire (la plus difficile à capter dans les TF), en principe suffisante pour alerter de la survenue d'un pic, elle présente l'avantage de n'être que très peu sensible à l'encrassement, de requérir peu d'entretien et d'être moins onéreuse.



### 5.2.3.3. Spéciation

La spéciation peut être utile pour comprendre le comportement du mercure dans une installation difficile. Toutefois son emploi avec les AMS n'est pas simple du fait du séquençage du mesurage de Hg<sup>0</sup> et du Hg total. Durant les essais ESSEVA nous avons, sauf sur l'usine B, rapidement désactivé la fonction spéciation qui compliquait l'interprétation des résultats. Compte-tenu de la difficulté de disposer de mesures fiables avec un AMS en spéciation du fait des mesurages en alternance du mercure total et du mercure élémentaire, non compatibles avec une concentration fluctuante, une solution, si l'on veut disposer d'une spéciation, est d'installer en parallèle deux analyseurs, l'un mesurant le mercure élémentaire, l'autre le mercure total.

La spéciation peut aussi être effectuée par méthode manuelle comme cela a été fait sur l'usine B et l'usine C (voir § 4.2.2 et Annexe 24.5.3.4) ou encore, (mais nous ne l'avons pas essayé) par préleveur semi-continu avec cartouches spéciales. (Voir § 4.2.3.2.)

### 5.2.3.4. Redondance

Les AMS sont des appareils délicats. La constitution d'un stock de pièces de rechange et une bonne maintenance devrait permettre d'éviter la redondance qui serait très onéreuse et obligerait de plus à maintenir en service deux appareils, ce qui nécessite du temps.

### 5.2.3.5. Personnel

Le bon fonctionnement des AMS requiert pour la mise en service, l'optimisation pendant plusieurs mois, puis la surveillance et la maintenance du personnel qualifié qu'il faudra recruter et former.

## 5.2.4. A propos du traitement

On pourra envisager si nécessaire pour faire face à de gros pics avec un TF sec, semi-humide ou  $\frac{3}{4}$  sec, un appoint de réactif dopé ou imprégné par exemple de brome. Les informations reçues d'Allemagne confirment nos observations que le coke de lignite, le charbon actif, les réactifs minéraux ou, pour les traitements humides, le TMT 15 permettent de traiter le mercure en situations normales et que les réactifs spéciaux ne sont nécessaires qu'en cas de pics très importants. Comme dans une usine italienne que nous avons visitée, ce réactif pourrait être stocké dans un silo indépendant et injecté à partir d'un certain niveau de mercure (voir § 4.6.8.3).

### 5.2.4.1. Sur le contrôle-commande

Un travail sur la régulation s'impose pour tous les types de traitement de fumées dès lors qu'une observation sur quelque temps a montré qu'il pouvait y avoir des pics de mercure dans les gaz de combustion. (Voir § 4.6.8).

S'il n'y a pas d'analyseur amont, la régulation doit être effectuée sur les indications de l'AMS aval et donc avec un peu de retard et surtout seulement quand le TF est saturé.

La régulation devra être étudiée et ajustée pendant la phase de test qui suivra la période d'apprentissage sur les AMS. Il faut prévoir qu'elle puisse durer plusieurs mois.

### 5.2.4.2. Sur les OTNOC

Les périodes OTNOC doivent faire l'objet d'un suivi (C-MTD 18 du BREF Incinération). Pour éviter les émissions de mercure qui peuvent survenir au démarrage, on pourra faire un *pre-coating* d'adsorbant. De même, il ne faudra pas cesser trop tôt l'injection de réactif lors des arrêts.

Les corrections à 11%O<sub>2</sub> génèrent des pics artificiels lors des démarrages et arrêts dus à l'augmentation du taux d'O<sub>2</sub>. Ne pas faire la correction d'O<sub>2</sub> dans ces cas-là. Elle n'a aucun sens. (Voir § 4.5.7).

## 5.3. Perspectives

Il reste encore beaucoup à faire.

Sur le mesurage :

- Améliorer la compréhension du fonctionnement des appareils de mesurage (AMS, SRM, préleveurs long terme) pour améliorer leur mise en œuvre dans les usines et ainsi la précision globale qui reste éloignée des performances indiquées dans les certificats QAL1 des AMS ;
- En particulier améliorer la compréhension du fonctionnement en spéciation des AMS qui le proposent pour les cas où cela apparaîtrait utile (et où on voudrait éviter de doubler les appareils) ;

- Procéder à des mesurages en parallèle des AMS, soit sur banc d'essai comme celui dont dispose l'INERIS à Verneuil en Halatte pour d'autres substances mesurées en continu mais cela semble difficile pour le mercure, soit sur un CVE avec fumées de déchets contenant un peu de mercure (DASRI, boues ?) ; en effet, les comportements anormaux des AMS sont difficiles à mettre en évidence autrement qu'en disposant plusieurs AMS en parallèle. *Confer* essais sur usine D (voir § 4.5.3.2) et fonctionnement en spéciation sur l'usine A (Voir Annexe A) ;
- Affiner avec les constructeurs la maintenance préventive et curative pour optimiser les fréquences et durées d'intervention sur site ainsi que l'utilisation des pièces de rechange ;
- Travailler dans les usines avec les laboratoires de contrôle pour l'amélioration des procédures de prise d'échantillon, de stockage, de transport et d'analyse ;
- Pousser à la réalisation d'essais sur site pour la validation de la méthode par prélèvement sur pièges adsorbants (*sorbent traps*) décrite dans la norme expérimentale XP CEN/TS 17286 (cf. § 2.2.5.10), afin d'en faire une norme homologuée et d'évaluer ses performances ;
- Puis pousser à la réalisation des essais comparatifs, selon les dispositions de la norme NF EN 14793, entre la SRM décrite dans la norme NF EN 13211 (cf. § 2.2.5.7) et d'autres méthodes, en particulier la méthode par prélèvement sur piège adsorbant décrite dans la norme expérimentale XP CEN/TS 17286 (cf. § 2.2.5.10, pour qualifier ces nouvelles méthodes comme alternatives équivalentes à la SRM en vigueur ;
- Pousser à la révision des textes relatifs aux incertitudes qui doivent être clairement définies pour la comparaison aux VLE, les administrations nationales étant aujourd'hui démunies de tout moyen scientifique pour les établir.

#### Sur le traitement du mercure :

- Approfondir la connaissance des déchets contenant le mercure, par exemple en mettant à jour les données sur le mercure du MODECOM 2007 avec le souci d'identifier les déchets les plus inattendus recelant du mercure ;
- Diffuser l'information chez les producteurs de déchets (par exemple hôpitaux, cliniques, dentistes, soins en ville mais aussi artisans et particuliers) pour qu'ils mettent à part les déchets contenant du mercure (avec renfort de la collecte sélective) ;
- Poursuivre la recherche et le développement sur le comportement du mercure dans les dispositifs de traitement des fumées et notamment les critères influant sur les phénomènes d'adsorption et de réémission, par exemple dans les SCR en queue de TF (*tail end*) ; mais aussi étudier le comportement du mercure dans les procédés humides pour en optimiser le fonctionnement (régulation du pH et du potentiel redox en niveau et en stabilité) ;
- Essayer d'autres réactifs dans différentes configurations ;
- Optimiser les dispositifs d'injection de réactif pour améliorer leur distribution dans la veine gazeuse et dans les équipements du TF ;
- Travailler sur les régulations pour intervenir à temps, suffisamment et sans excès ;
- Former les personnels concernés ;
- Poursuivre le travail collaboratif sur le mercure initié par ESSEVA (retour d'expérience sur les usines s'équipant d'AMS, suivi des nouveaux appareils mis sur le marché, ...).



## **6. LISTE des ANNEXES**

---

**Annexe 1 : INERIS - Etude relative au suivi des émissions de mercure et à leur abattement**

**Annexe 2 : Récapitulatif des mesures comparatives effectuées**

**et**

**Annexe A : CR essais sur le site A**

**Annexe B : CR essais sur le site B**

**Annexe C : CR essais sur le site C**

**Annexe D : CR essais sur le site D**

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- UNEP - PNUE. (2013). *Technical Background Report for the Global Mercury Assessment*. UNEP. Récupéré sur <https://www.amap.no/documents/download/1265/inline>
- Amadei, A. M., & Monti, F. (2017). *Abbattimento dei gas acidi e controllo del mercurio nella termovalorizzazione dei rifiuti : analisi del problema e studio di un caso reale*. Politecnico di Milano. Politecnico di Milano. Récupéré sur [https://www.politesi.polimi.it/handle/10589/139798?mode=simple&submit\\_simple=Visualizza+la+scheda+semplice+del+documento](https://www.politesi.polimi.it/handle/10589/139798?mode=simple&submit_simple=Visualizza+la+scheda+semplice+del+documento) . Direct: [https://www.politesi.polimi.it/bitstream/10589/139798/1/2018\\_04\\_AmadeiMonti.pdf](https://www.politesi.polimi.it/bitstream/10589/139798/1/2018_04_AmadeiMonti.pdf)
- Antonini Gérard, C. B. (2018). *PROJET MIMOSA (Livrable 1) - Devenir du mercure en incinération : métrologie, spéciations et impact sur l'efficacité d'abattement - état de l'art et retours d'expérience*. ADEME. Récupéré sur <https://record-net.org/storage/doc/projet-collaboratif-MIMOSA-ADEME.pdf>
- Arambasick, K. D. (2014). 014 update on epri's balance of plant effects study of bromine-based mercury control. Baltimore, MD. Récupéré sur [https://www.researchgate.net/publication/289695358\\_2014\\_update\\_on\\_epri's\\_balance\\_of\\_plant\\_effects\\_study\\_of\\_bromine-based\\_mercury\\_controls](https://www.researchgate.net/publication/289695358_2014_update_on_epri's_balance_of_plant_effects_study_of_bromine-based_mercury_controls)
- BRGM. (2008). *Document de synthèse portant sur les émissions de mercure générées par les industries de recyclage des lampes contenant du mercure*. Récupéré sur <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-56973-FR.pdf>
- CEWEP-ESWET-FEAD-EHP. (2019). *Explanatory and Guidance document on Waste Incineration BREF and BAT conclusions*. Récupéré sur <https://www.cewep.eu/wi-bref-guidance/> ou <http://www.eswet.eu/reports.html>
- Commission Européenne. (2019). *Conclusions MTD du BREF Incinération des déchets*. (JOUE, Éd.) Récupéré sur [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L\\_.2019.312.01.0055.01.ENG&toc=OJ%3AL%3A2019%3A312%3ATOC](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L_.2019.312.01.0055.01.ENG&toc=OJ%3AL%3A2019%3A312%3ATOC)
- COWI A/S and Concorde East/West Sprl European. (2008). *Options for reducing mercury use in products and applications, and the fate of mercury already circulating in society* (éd. Final report). Récupéré sur [https://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/study\\_summary2008.pdf](https://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/study_summary2008.pdf)
- Deffo Ayagou, M. (2018). *Impact de l'oxygène et de l'H2S sur la corrosion du fer pur et sur le chargement en hydrogène (Thèse de doctorat)*. Lyon: HAL, archives ouvertes. Récupéré sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01958726>
- E. Perven, I. (2014, Juin). Asthme professionnel aux sulfites - Allergologie-pneumologie professionnelle - Fiche TR56. *Références en santé au travail*(138), pp. 109-122. Récupéré sur <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=TR%2056>
- Ecosystem. (2019). *Rapport développement durable DEEE ménagers 2019*. Récupéré sur <https://www.ecosystem.eco/upload/media/download/0001/02/a9413dd8ae3260a847c0e2a962b6daa50927279d.pdf>
- FNADE-SNIDE-SVDU. (2021). *Guide d'application de l'arrêté du 20 septembre 2002 révisé (v4)*. Récupéré sur Voir sites FNADE, SNIDE et SVDU



- Gadgil Mandar, A. M. (2015). Measurement of Corrosion Rate Associated with Halogen for Hg Oxidation. San Diego. Récupéré sur [http://www.mcilvainecompany.com/Decision\\_Tree/subscriber/Tree/DescriptionTextLinks/Mandar\\_Gadgil\\_EUEC\\_2015\\_presentation.pdf](http://www.mcilvainecompany.com/Decision_Tree/subscriber/Tree/DescriptionTextLinks/Mandar_Gadgil_EUEC_2015_presentation.pdf)
- Gouvernement du Canada. (s.d.). *Produits contenant du mercure*. Récupéré sur <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/polluants/mercure-environnement/produits-contenant.html>
- Gouvernement Fédéral Allemand. (2013). 17. *BImSchV (Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen)*. Récupéré sur [https://www.gesetze-im-internet.de/bimschv\\_17\\_2013/BJNR10440013.htm](https://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_17_2013/BJNR10440013.htm)
- Gruppo HERA. (2013). Dal Controllo delle emissioni al monitoraggio ambientale, Riflessioni ed esperienze a confronto. *Raccolta degli atti del seminario scientifico che si è svolto a Forlì il 30 novembre 2012*. Forlì. Récupéré sur [https://www.gruppohera.it/binary/hr\\_press\\_comunicazione/press\\_kit/2013\\_09\\_18\\_Hera\\_Atti\\_convegno\\_emissioni\\_esecutivo\\_web.1413473677.pdf](https://www.gruppohera.it/binary/hr_press_comunicazione/press_kit/2013_09_18_Hera_Atti_convegno_emissioni_esecutivo_web.1413473677.pdf)
- Guichardaz, O. (2016-a, Juillet 27). Fumées des incinérateurs, Le mercure dans le viseur. *Déchets infos*(97), 6-9. Récupéré sur [www.dechets-infos.com](http://www.dechets-infos.com)
- Guichardaz, Olivier. (2016-b, Novembre 30). Mercure et incinération - Des pics d'émission freinent l'incinérateur de Turin. *Déchets infos*(104), 4-6. Récupéré sur [www.dechets-infos.com](http://www.dechets-infos.com)
- INERIS - PORTAIL SUBSTANCES CHIMIQUES. (s.d.). *Mercur*e. Consulté le 2020, sur [substances.ineris.fr](http://substances.ineris.fr): <https://substances.ineris.fr/fr/substance/1183/1>
- INERIS Poulleau Jean, R. C. (2020). *Surveillance des rejets à l'atmosphère : proposition de nouvelles dispositions pour les contrôles réglementaires dans la perspective d'une diminution des VLE* (éd. décembre 2020). (INERIS, Éd.) Récupéré sur <https://www.ineris.fr/fr/surveillance-rejets-atmosphere-proposition-nouvelles-dispositions-contrôles-reglementaires>
- INERIS, LNE, CETIAT. (2004). *Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure associée aux systèmes de mesure automatique des gaz (contrôle qualité QAL1)*. Récupéré sur [https://documents.lne.fr/publications/guide\\_incertitude\\_mesure\\_gaz.pdf](https://documents.lne.fr/publications/guide_incertitude_mesure_gaz.pdf)
- INERIS, Pichard, Annick & als. (2006). *FICHE Mercure et ses dérivés - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*. INERIS. Récupéré sur [https://www.non-au-mercure-dentaire.org/\\_fichiers/8.\\_fiche-mercure-ineris.pdf](https://www.non-au-mercure-dentaire.org/_fichiers/8._fiche-mercure-ineris.pdf)
- INERIS, Vincent, J-M et als. (2010). *FICHE Mercure et ses dérivés - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*. Fiche substance, INERIS. Récupéré sur <http://substances.ineris.fr/fr/substance/getDocument/2804>
- INRS. (2003). *Le mercure – Prévention de l'hydragisme*.
- JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology). (2012). *Vocabulaire International de Métrologie*. Consulté le Janvier 2021, sur <https://www.bipm.org/fr/publications/guides/vim.html>
- Lumex. (s.d.). *Analyseur de mercure Hg portable : RA-915M | LUMEX*. Récupéré sur <https://www.es-france.com/98-analyseur-de-mercure-hg-portable-ra-915m.html>
- Madsen, K. (2011). *Mercury Oxidation over Selective Catalytic Reduction (SCR) Catalysts*. (D. Library, Ed.) Retrieved from <https://orbit.dtu.dk/en/publications/mercury-oxidation-over-selective-catalytic-reduction-scr-catalyst>

- Masoomi Ida, H. B. (2020). Effect of additives on mercury partitioning in wet-limestone flue-gas desulfurization. (H. <https://academic.oup.com/ce>, Éd.) *Clean Energy*, 4(2), 132-141. Récupéré sur [https://watermark.silverchair.com/zkaa005.pdf?token=AQECAHi208BE49Ooan9kKhW\\_Ercy7Dm3ZL\\_9Cf3qfKAc485ysgAAApkwggKVBgkqhkiG9w0BBwagggKGMIIcggIBADCCAnsGCSqGSib3DQEHATAeBgIghkgBZQMEAS4wEQQM7zY53-UXtV6jWVnAgEQgIICTCNDROr3sbxFeFk4qvH1t9x9hbGyQm5s6NSEf6pdpr28Dxr](https://watermark.silverchair.com/zkaa005.pdf?token=AQECAHi208BE49Ooan9kKhW_Ercy7Dm3ZL_9Cf3qfKAc485ysgAAApkwggKVBgkqhkiG9w0BBwagggKGMIIcggIBADCCAnsGCSqGSib3DQEHATAeBgIghkgBZQMEAS4wEQQM7zY53-UXtV6jWVnAgEQgIICTCNDROr3sbxFeFk4qvH1t9x9hbGyQm5s6NSEf6pdpr28Dxr)
- Ministère des Solidarités et de la Santé. (2017, 05 22). *Les amalgames dentaires, Le traitement de la maladie carieuse : les différents matériaux d'obturation*. Récupéré sur <https://solidarites-sante.gouv.fr/soins-et-maladies/autres-produits-de-sante/dispositifs-medicaux/article/les-amalgames-dentaires>
- OMS. (2020, 10). *Mercurie et santé*. Récupéré sur [www.who.int](http://www.who.int): <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>
- ONU (UN). (2019, 11 14). *De nombreux produits contiennent toujours du mercure. Ces solutions pourraient les remplacer*. Consulté le 11 2020, sur <https://www.unenvironment.org/fr/actualites-et-recits/recit/de-nombreux-produits-contiennent-toujours-du-mercure-ces-solutions>
- Pourbaix, M. (1963). *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Paris: Gauthier-Villars.
- RECORD. (2014). *SYNTHESE BILINGUE (FR-EN) de : Le mercure dans les déchets et son devenir en incinération*. RECORD. Récupéré sur <https://www.record-net.org>, direct: [https://www.record-net.org/storage/etudes/12-0238-1A/synthese/Synth\\_record12-0238\\_1A.pdf](https://www.record-net.org/storage/etudes/12-0238-1A/synthese/Synth_record12-0238_1A.pdf)
- RECORD, O. Megret, C. Cantogrel, L. Anger, N. Cottarel, I. Moulin. (2014). *ETUDE Le mercure dans les déchets et son devenir en incinération*. Etude, RECORD, SETEC Environnement, LERM. Consulté le 2020, sur <https://www.record-net.org>, direct: [https://www.record-net.org/storage/etudes/12-0238-1A/rapport/Rapport\\_record12-0238\\_1A.pdf](https://www.record-net.org/storage/etudes/12-0238-1A/rapport/Rapport_record12-0238_1A.pdf)
- Romero Lina M., L. N. (2020, 07 15). New insights on mercury abatement and modeling in a full-scale municipal solid waste incineration flue gas treatment unit. *Waste Management*, 113(113), 270-279. Récupéré sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X20303135>
- Schüler Doris, J. J. (2004, 01). Formation of chlorinated and brominated dioxins and other organohalogen compounds at the pilot incineration plant VERONA. *Chemosphere*(Issue 1), 49-59. Récupéré sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653503007562>
- Sustainable hospitals. (s.d.). Récupéré sur <http://www.sustainablehospitals.org/>
- UNEP - PNUE. (2019). *Global mercury assessment 2018*. Consulté le 2020, sur <https://www.unenvironment.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018>
- US-EPA. (s.d.). *Mercury in Consumer Products*. Consulté le 11 2020, sur <https://www.epa.gov/mercury/mercury-consumer-products>
- UTILITALIA. (2019). *Rapporto sul recupero energetico da rifiuti in Italia*. Récupéré sur [http://www.utilitalia.it/area\\_ambiente/studi\\_e\\_ricerca?25df6d37-1481-4ad0-b68e-365f9300783f](http://www.utilitalia.it/area_ambiente/studi_e_ricerca?25df6d37-1481-4ad0-b68e-365f9300783f), direct <http://www.utilitalia.it/dms/file/open?9ea3b0ab-6079-4975-88b0-814663c3fb15>
- Vosteen B. & Chaucherie X. (2018). Bromine-enhanced Mercury Emissions Control at Divers Waste Incineration Plants in Germany and France. Dans S. Thiel, E. Thomé-Kozmiensky, F. Winter, D. Juchelková, & (Eds.), *Waste Management, Volume 8 - Waste-to-Energy (IRRC 2018)* (pp. 575-589). Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2018.
- Vosteen B., B. J. (2008). Mercury Retention in the Catalyst Bed of a Tail-End-SCR Downstream of the Wet Flue Gas Cleaning of a Hazardous Waste Incineration Plant. Montréal.



Wikipédia. (s.d.). *Amalgame dentaire*. Consulté le 11 [https://fr.wikipedia.org/wiki/Amalgame\\_dentaire](https://fr.wikipedia.org/wiki/Amalgame_dentaire), 2020

## INDEX DES TABLEAUX

---

Tableau 1: Liste des MTD pour l'abatement du mercure (c-MTD 31 du BREF incinération publié 3/12/2019) .....	24
Tableau 2: Site A - dates de mise en service et de mise en mesure des appareils de mesure du mercure .....	54
Tableau 3: Site C -- dates de mise en service et de mise en mesure des appareils de mesure du mercure .....	59
Tableau 4: Site D -- dates de mise en service et de mise en mesure des appareils de mesure du mercure .....	63
Tableau 5: Importation et utilisation de mercure en France en 1990-1992 .....	68
Tableau 6 ; Consommation de mercure dans les procédés industriels et les produits en Europe avec niveau de substitution en 2007 - COWI A/S and Concorde East/West Sprl European for the EC DGE	69
Tableau 7: Stocks de mercure en Europe (UE 27 +2) en 2007 - COWI A/S and Concorde East/West Sprl European for the EC DGE.....	70
Tableau 8: Mercure dans les Déchets résultant d'une utilisation intentionnelle des Déchets en Europe (UE 27 +2) en 2007 - COWI A/S and Concorde East/West Sprl European for the EC DGE .....	70
Tableau 9: Classification des CSR relativement aux teneurs en mercure selon norme NF EN 15359..	71
Tableau 10 : Récapitulatif (1/2) du descriptif des AMS mercure certifiés - Etude INERIS pour ESSEVA, voir Annexe 1.....	75
Tableau 11: Récapitulatif (2/2) du descriptif des AMS mercure certifiés - Etude INERIS pour ESSEVA, voir Annexe 1.....	76
Tableau 12: Récapitulatif des caractéristiques de performance des AMS mercure certifiés – Etude INERIS pour ESSEVA , voir Annexe 1 .....	77
Tableau 13 : Comparaison des ratios [incertitude type / concentration maximale de la gamme certifiée] des AMS mercure certifiés - Etude INERIS pour ESSEVA, voir Annexe 1 .....	78
Tableau 14: Données techniques des différents AMS testés (établi par le GT ESSEVA selon informations des fournisseurs) .....	79
Tableau 15 : Matériaux/matériels des différents AMS testés (établi par le GT ESSEVA selon informations des fournisseurs) .....	80
Tableau 16: Données d'exploitation des différents AMS testés (établi par le GT ESSEVA selon informations des fournisseurs) .....	83
Tableau 17: Questions-et réponses des fournisseurs d'AMS (recueilli par le GT ESSEVA) .....	87
Tableau 18: Critères de choix (1/2) des AMS (et du PSRC) et appréciations indiquées par des étoiles .....	90
Tableau 19; Critères de choix (2/2) des AMS (et du PSRC) et appréciations indiquées par des étoiles .....	91
Tableau 20: Proportion de Hg <sup>0</sup> dans le mercure total sur gaz brut en incinération de déchets municipaux et assimilés.....	118
Tableau 21: Proportion de Hg <sup>0</sup> dans le mercure total sur gaz épuré en incinération de déchets municipaux et assimilés (avec SCR en queue de traitement).....	131
Tableau 22: Abatement observé par adsorbants sur TF secs et semi-humides .....	143
Tableau 23: : Analyse des dioxines et furanes bromés pendant injection du Sorbacal Micro 7373 (Dioxorb 888 (CA20) avec 5% de brome sur l'usine A .....	145
Tableau 24: Abatement observé par adsorbants précipitants sur TF humide (usine B) .....	146



Tableau 25: Récapitulatif des comparaisons de systèmes de mesurage et recensement des appréciations – voir Annexe 2 .....	149
Tableau 26: Résultats des QAL2 des 7 à 9/7/2020 des 3 AMS en aval (avant SCR et en cheminée) sur usine D .....	158

## INDEX DES FIGURES

---

Figure 1: (a) TF sec (avec recirculation de refiom) (b) TF semi-humide (c) TF ¾ sec (avec recirculation de refiom) – Dessins LAB/CNIM.....	39
Figure 2: Traitement des fumées humide – Dessin LAB/CNIM.....	40
Figure 3: TF sec avec dé-NOx SCR en queue (a) sans (b) avec réchauffage - Dessins LAB/CNIM.....	41
Figure 4: TF humide avec (a) dé-NOx SCR en queue, (b) dé-NOx SCR amont low dust – Dessins LAB/CNIM.....	41
Figure 5: TF sec au bicar, dé-NOx SCR, TF sec à la chaux, avec recirculation des refiom et FàM – Dessin LAB/CNIM.....	42
Figure 6: Dosette de mercure (10 g) .....	46
Figure 7: Programme simplifié des essais sur le site A.....	47
Figure 8: Programme simplifié des essais sur le site B.....	48
Figure 9: Programme simplifié des essais sur le site C.....	48
Figure 10: Programme simplifié des essais sur le site D.....	48
Figure 11: Schéma de principe du TF de l'usine A et des points de mesurage .....	49
Figure 12: Schéma de principe du TF de l'usine B et des points de mesurage .....	50
Figure 13: Schéma de principe du TF de l'usine C et des points de mesurage.....	51
Figure 14: Schéma de principe du TF de l'usine D et des points de mesurage.....	52
Figure 15: Concomitance durant 4 semaines entre quantités de DASRI incinérés et teneurs en mercure total dans les gaz bruts sur usine Mimosa – Courtoisie de Mimosa .....	67
Figure 16: Concomitance durant 4 mois des quantités de DASRI incinérés et des teneurs en mercure total sur gaz épurés sur l'usine C de fin janvier à début juillet 2019.....	67
Figure 17: Tube de couleur vermillon - Peter Gebhardt, Hartwig Söth, MVB Hamburg, Atelier CEWEP sur Hg 30/1/2020.....	72
Figure 18 : Recherche du mercure dans les déchets avec AMS portable détectant les vapeurs de mercure –Communication personnelle de Lumex.....	73
Figure 19: Comparaison des ratio [incertitude élargie / concentration maximale de la gamme certifiée] .....	78
Figure 20:HovaCAL® et HovaMERC .....	94
Figure 21: Convertisseur du MERCEM et Effet ZEEMAN.....	96
Figure 22: Calibrateur Sick Mercem 300Z (Calsic).....	97
Figure 23: Trajet du gaz dans le MERCEM 300Z.....	98
Figure 24: Schéma analyseur SM4 monté en amont (gaine au lieu de la cheminée).....	99
Figure 25: Schéma analyseur SM4 monté en aval.....	99
Figure 26: Schéma du principe de fonctionnement du HM 1400 TRX2 de DURAG .....	101
Figure 27: Principe d'analyse par photométrie .....	102
Figure 28: Schéma de principe de l'analyseur en continu GASMET CMM .....	102
Figure 29: Principe d'une mesure par CVAF (Cold Vapor Atomic Fluorescence).....	103
Figure 30: Schéma conception Thermo Fisher .....	105
Figure 31: Composition du WATSON et trajet des fumées.....	106



Figure 32: Principe de mesure de l'appareil PS Analytical Sir Galahad 2.....	107
Figure 33: Mesurage Opsis avec prise d'échantillon (a) du mercure total (b) du mercure total et d'autres substances - Site www.opsis.se .....	108
Figure 34: Mesurage du mercure élémentaire seul directement dans la gaine par système DOAS OPSIS - Site www.opsis.se et communication personnelle OPSIS .....	109
Figure 35: Schéma de principe du prélèvement particulaire et gazeux de mercure – Laboratoire CME Environnement .....	111
Figure 36: Usine C – (a) Prélèvement à la cheminée, filtre en boîtier calorifugé (avec dispositif de dérivation en titane) (b) Tubulures de connexion en PTFE et barboteurs – SRM, Laboratoire LECES .....	111
Figure 37: Usine C- Dispositif de prélèvement à la cheminée : (a) Filtre en boîtier calorifugé (avec dispositif en verre borosilicaté) et (b) Tubulure de connexion en PTFE et barboteurs refroidis – Adaptation de la SRM, Laboratoire CME .....	112
Figure 38: Synoptique de fonctionnement de l'AMESA-M .....	113
Figure 39: Une cartouche Hg d'Amesa M .....	114
Figure 40 : Conception de la canne de prélèvement de l'Amesa M avec ses 2 cartouches .....	115
Figure 41: Résultats de cartouches jumelées Amesa-M – Communication personnelle d'Envéa .....	115
Figure 42: Une cartouche Hg à spéciation de Ohio Lumex – Courtoisie Ohio Lumex .....	116
Figure 43: Allures de pics de mercure dans les fumées brutes d'incinération selon l'origine du mercure. Rico Kanefke, Suez, Atelier CEWEP, Düsseldorf, 30/1/2020 .....	117
Figure 44: Effet de la température sur la spéciation du mercure dans un Centre de Valorisation Energétique des déchets municipaux - L.M. Romero et al, 2020.....	118
Figure 45: Teneur en mercure dans les cendres d'EF ( $\mu\text{g/g}$ de cendres) en fonction (a) de la teneur en imbrûlés carbone (b) de la température de l'EF – Schwämmle T. et al. Conference Chemistry in Power plants, Leipzig, 30-31/10/2013 .....	119
Figure 46: Relation entre température à l'entrée de l'EF, du FaM et de la SCR et émission Hg le 16/08/2018 sur le site A fonctionnant au coke de lignite .....	120
Figure 47: Essai d'augmentation de la température à l'entrée de l'EF et émission Hg le 4/9/2019 sur le site C fonctionnant au coke de lignite.....	121
Figure 48: Influence de la température de gaz, de la durée du cycle de filtration et du dosage de coke de lignite - (Romero Lina M., 2020).....	121
Figure 49: Diminution des réémissions de mercure par le gâteau saturé du filtre à manches lors du nettoyage des manches (diminution de la delta P) - G. Corti, TRM, Atelier CEWEP, Düsseldorf, 30/1/2020 .....	122
Figure 50: Diagramme des équilibres chimiques du mercure (Pourbaix, 1963).....	124
Figure 51: Diagramme annoté des équilibres chimiques du mercure (Pourbaix, 1963).....	125
Figure 52: Chimie des sulfites (E. Perven, 2014).....	126
Figure 53: Diagramme des équilibres chimiques du soufre (Pourbaix, 1963) – flèche rouge : transformation des sulfites en sulfate – flèche verte : précipitation en sulfure métallique par adjonction d'agent insolubilisant .....	127
Figure 54: Diagramme des équilibres chimiques du soufre d'après Pourbaix en ôtant les sulfates (Deffo Ayagou, 2018) .....	128
Figure 55: Présentation conjuguée des diagrammes E-pH pour l'iode et le mercure (Pourbaix, 1963) .....	129

Figure 56: Capacité d'oxydation des catalyseurs de SCR en centrale charbon/lignite en fonction de la température – Schwämmle T. et al. Conference Chemistry in Power plants, Leipzig, 30-31/10/2013.	130
Figure 57: Pic amont et pic aval correspondant en « voile de mariée » sur site A (TF ¾ sec) le 16/8/2018 .....	131
Figure 58: Pic amont modeste (doses de Hg) et pics aval correspondant sur site B (TF humide) le 6/12/2018 .....	132
Figure 59: Pic amont et pics aval correspondant sur site B (TF humide) le 6/12/2018 .....	132
Figure 60: Décalage de 12h entre pic amont et pic aval sur l'usine MVB Hambourg – Communication personnelle de VGB .....	133
Figure 61: Proportion de mercure ionique Hg <sup>2+</sup> en fonction de la température pour différentes concentrations en ammoniac - Karin Madsen (DTU, 2011) .....	135
Figure 62: Plafonnement de la proportion en mercure ionique Hg <sup>2+</sup> en fonction de la teneur en HCl à 250 et 350°C avec 100 ppm de NH <sub>3</sub> ou 100 ppm de NO et NH <sub>3</sub> - Karin Madsen (DTU, 2011) .....	136
Figure 63: Isotherme de désorption (triangles rouges) et d'adsorption/désorption (carrés noirs) sur une SCR tail-end à 305°C contenant 19,242 kg de catalyseur V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – (Vosteen B., 2008).....	136
Figure 64: Pic de mercure relevé en amont et en aval de la SCR sur l'usine D 4/7/2020.....	137
Figure 65: Oscillations du HCl en amont et du Hg en aval sur l'usine C le 7 et le 8/3/2019 .....	138
Figure 66: Oscillations du HCl en aval et du Hg en aval sur l'usine C le 15/4/2019.....	139
Figure 67: Oscillations de la température en entrée FàM (en jaune), du HCl (en bleu) et du Hg (en rouge) en aval sur l'usine C le 29/3/2019 fonctionnant au coke de lignite .....	139
Figure 68: Test de coulabilité sur (a) le Sorbacal® Micro 9377D (CA 10) et (b) le Sorbacal® Micro 5099 (CA 25) .....	141
Figure 69: Concentrations moyennes journalières de mercure dans les fumées épurées sur l'usine D les 4 et 7 juillet 2020, avant et après augmentation du dosage de coke d'un facteur 1,5 .....	144
Figure 70: Performance de captation du mercure $NT = \ln(Hg_{entrée}/Hg_{sortie})$ sur l'usine D en moyenne journalière les 4 et 7 juillet 2020, avant et après augmentation du dosage de coke d'un facteur 1,5 ..	145
Figure 71: Schéma de l'usine MVB et de son TF avec injection de réactif – Présentation de Hartwig Söth à l'atelier CEWEP sur Hg du 30/1/2020 à Düsseldorf.....	147
Figure 72 : : Profils de concentration de Hg total en moyennes semi-horaires dans les fumées brutes de combustion de déchets relevées par deux AMS en parallèle pendant 4 jours sur l'usine A .....	150
Figure 73: Comparaison des concentrations de Hg total (< 100 µg/Nm <sup>3</sup> ) en moyennes ½ h dans les fumées brutes d'incinération relevées par deux AMS en parallèle pendant 4 jours sur l'usine A (échantillon de 193 points) .....	151
Figure 74: Profils de concentration de mercure dans les fumées brutes d'incinération relevées par deux AMS en parallèle pendant 5 heures. G. Corti, TRM, Atelier CEWEP, Düsseldorf, 30/1/2020 .....	152
Figure 75: Profils de concentration de mercure total brut humide dans les fumées épurées relevées sur l'usine D par deux AMS en parallèle sur 24h (a) le 17/7/2020 (72 t/ de vapeur), (b) le 25/7/2020 (59 t/h), (c) le 6/8/2020 (73 t/h) .....	153
Figure 76: Concentrations de mercure dans les fumées relevées sur le site D le 14/6/2020 par le Durag avant SCR (sur gaz sec, en bleu) et par les deux AMS en parallèle en cheminée (sur gaz humide) : (a) Sick (en vert) (b) Gasmert (en marron).....	154
Figure 77: Concentrations de mercure dans les fumées relevées sur le site D le 28/7/2020 par le Durag avant SCR (sur gaz sec, en bleu) et par les deux AMS en parallèle en cheminée (sur gaz humide) : Sick (en vert), Gasmert (en marron).....	154
Figure 78: Hg brut en amont (Sick, en orange), entre FàM et SCR (Durag, en violet), en cheminée (Sick en marron et Gasmert en vert), O <sub>2</sub> cheminée (en bleu) sur usine D durant QAL2 (a) 7 (b) 8 et (c)	



9/7/2020. AMS de Sick et Gaset sur gaz humide ; AMS de Durag sur gaz sec (contrairement à la légende des graphiques).....	156
Figure 79: Fonctions d'étalonnage issues des essais QAL2 des 7 à 9/7/2020 sur usine D (a) du Durag avant SCR tail-end, (b) du Sick et (c) du Gaset à la cheminée ; valeurs corrigées (P, T, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)..	157
Figure 80: Cheminée de l'usine D avec emplacements des piquages et des armoires des 2 AMS et de l'Amesa-M.....	159
Figure 81: Valeurs moyennes de concentration de mercure dans les fumées épurées relevées par AMS (en rouge) lors des mesures trimestrielles SRM (en bleu) entre 26/3/2019 et 3/10/2019. G. Corti, TRM, Atelier CEWEP, Düsseldorf, 30/1/2020 .....	160
Figure 82: Emission de Hg lors de l'arrêt de la ligne de l'usine C le 27 Mars 2019 .....	166
Figure 83: Emissions de Hg lors des phases d'arrêt/démarrage de la ligne de l'usine C le 15 mai 2019 .....	167
Figure 84: Emission de Hg lors de la régénération de la SCR sur l'usine C les 1 <sup>er</sup> et 2 avril 2019 .....	167
Figure 85: Emission de Hg lors de la régénération de la SCR sur l'usine C le 9 juillet 2019 .....	168
Figure 86: Installation ponctuelle de stockage du réactif testé (exemple sur CVE A).....	174
Figure 87: Débitmètre installé sur la tuyauterie d'injection du réactif testé (cas du CVE A).....	175
Figure 88: Concentration de charbon actif porté à l'air injecté en paroi d'un tuyau de diamètre 1200 mm ; vitesse fumées : 15 m/s - LAB.....	175
Figure 89: Logique de régulation en fonction de la concentration en mercure dans les fumées brutes avec silo complémentaire en appoint pour gros pics. G. Corti, TRM, Atelier CEWEP, Düsseldorf, 30/1/2020 .....	177

## ABREVIATIONS ET SIGLES, ACRONYMES<sup>67</sup>, UNITES

AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Spectrométrie d'absorption atomique)
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
AFS	<i>Atomic Fluorescence Spectroscopy</i> (Spectrométrie de fluorescence atomique)
AMPG	Arrêté Ministériel de Prescriptions Générales
AMS	<i>Automated Measuring System</i> (système automatique de mesurage; voir <i>CEMS</i> )
(aq)	aqueux
AQ/CQ	Assurance Qualité/Contrôle Qualité
AST	<i>Annual surveillance test</i>
ATEX	ATmosphère EXplosive
BAT	<i>Best Available Technique</i> (cf. MTD)
<i>BAT conclusion</i>	Voir conclusion MTD
<i>BAT-AEL</i>	<i>BAT Associated Emission Level</i> (voir NEA-MTD ; ne pas confondre 'level' et 'limit' )
<i>BAT-AEEL</i>	<i>BAT Associated Energy Efficiency Level</i>
<i>BAT-AEPL</i>	<i>BAT Associated Environmental Performance Level</i>
bicar	Bicarbonate de sodium
BIPM	Bureau International des Poids et Mesures
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
<i>BREF</i>	<i>BAT REFerence (document)</i>
<i>BS</i>	<i>British Standards</i>
CA	Charbon Actif
<i>CEMS</i>	<i>Continuous Emissions Monitoring System (Idem AMS)</i>
CEN	Comité Européen de Normalisation ( <i>European committee for standardisation</i> )
CEWEP	<i>Confederation of European Waste-to-Energy Plants</i>
<i>Cf.</i>	<i>Confer (Idem voir)</i>
<i>CFR</i>	<i>Code of Federal Regulations</i> (Etats Unis)
CIL	Comparaison InterLaboratoires
Conclusion MTD	Voir <i>BAT-conclusion</i>
COFRAC	COmité FRançais d'ACcréditation

<sup>67</sup> Les sigles sont des abréviations composées la plupart du temps des initiales ou des premières lettres des mots abrégés. Les acronymes sont les sigles prononcés de manière syllabiques. Ainsi ADEME, ATEX, ESSEVA ou refiom (qui est lexicalisé, comme laser) sont des acronymes, mais pas AMPG, CSR, CVE ou SVDU que l'on prononce en les épelant. En anglais, les sigles prennent couramment le pluriel : *MSs*, *Member States*, *MEPs*, *Members of the European Parliament*.



CORTEA	COnnaissances, Réduction à la source et Traitement des Emissions dans l'Air
CoViD 19	<i>Corona Virus Disease 2019</i>
CR	Compte Rendu
CS	Collecte Sélective
CSR	Combustible Solide de Récupération
CVAAS	<i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Spectrométrie d'absorption atomique à vapeur de mercure)
CVAFS	<i>Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectroscopy</i> (Spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide)
CVE	Centre de Valorisation Energétique (des déchets)
(d)	dissous
DAE	Déchet d'Activité Economique
DAHS	<i>Data Acquisition and Handling System</i> (Système d'acquisition et de traitement des données)
DASRI	Déchets d'Activité de Soins présentant un Risque Infectieux
DEA	Déchets d'Eléments d'Ameublement
Dé-diox	Système/équipement de destruction des dioxines et furanes
Dé-NOx	Système/équipement de destruction des NOx
Dé-SOx	Système/équipement de désulfuration
DEEE	Déchets d'Equipements Electriques et Electronique
DIB	Déchets Industriels Banals
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DMA	Déchets Municipaux et Assimilés
DOAS	<i>Differential Optical Absorption Spectroscopy</i>
DTU	<i>Danmarks Tekniske Universitet</i>
E-f-W ou EfW	<i>Energy from Waste</i> (voir W-t-E et CVE)
EIL	Essais Inter Laboratoires
EIPPCB	<i>European IPPC Bureau</i> (Bureau Européen de la Prévention et de la Réduction de la Pollution)
EMPIR	Programme de Métrologie Européen pour l'Innovation et la Recherche
EN	<i>European Norm</i>
ENR&R	Energie Renouvelable et de Récupération
EOT	<i>Effective Operating Time</i> (Période de fonctionnement effectif ; voir R-EOT)
ESSEVA	Etude du SVDU Sur les Emissions de Vif Argent
ESWET	<i>European Suppliers of Waste-to-Energy Technology</i>
FàM, FAM	Filtre à Manches

FEAD	Fédération Européenne des Activités du Déchet ( <i>European Waste Management Association</i> )
FEDENE	Fédération des services ENergie Environnement
EF	Electrofiltre
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, IRTF ( <i>Fourier Transform InfraRed spectroscopy</i> ; voir IRTF)
(g)	gazeux
GIC	Grande Installation de Combustion (voir LCP)
GT	Groupe de Travail
GUM	<i>Guide to the expression of Uncertainty in Measurement.</i>
Hg <sup>0</sup>	Mercure élémentaire ou mercure métallique
Hg <sup>++</sup> ou Hg <sup>2+</sup>	Mercure ionique ou mercure oxydé
HOK	<i>Herdofenkoks</i> (coke de lignite, coke de four à sole, lignite actif, <i>Hearth Furnace Coke</i> )
HovaCAL <sup>®</sup>	<i>Hot-Vapor-Calibration</i>
IED	<i>Industrial Emission Directive</i>
INERIS	Institut National de l'Environnement industriel et des RISques
IPPC	<i>Integrated Pollution Prevention and Control</i> (prévention et réduction intégrées de la pollution)
ITAD	<i>Interessengemeinschaft der Thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland</i> - Association des exploitants de CVE allemands
IR	Infra Rouge (ou <i>Infra Red</i> )
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ; voir FTIR)
JCGM	<i>Joint Committee for Guides in Metrology</i> (Comité commun pour les guides en métrologie)
JOUE	Journal Officiel de l'Union Européenne
(l)	liquide
LBC	Lampe à Basse Consommation
LCP	<i>Large Combustion Plant</i> (voir GIC)
LD	Limite de Détection
LFC	Lampe FluoCompacte
LOQ	<i>Limit Of Quantification</i>
LQ	Limite de Quantification
μ, μg	micro, microgramme (10 <sup>-6</sup> )
M	Méga, million (10 <sup>6</sup> )
M	aussi mol/l : mole par litre en solution aqueuse
MWh	Mégawatt-heure
m	milli (10 <sup>-3</sup> )



$m_0^3$	$m^3$ normal (à 273,15 kPa et 101,3 kPa). Notation utilisée en métrologie et notamment par INERIS en lieu et place de « $Nm^3$ ». En effet selon le système International d'unités, N est le symbole du Newton
MIMOSA (Projet)	Devenir du mercure en incinération - Etat de l'art et retours d'expérience
MODECOM	MODE de Caractérisation des Ordures (déchets) Ménagères et assimilées
MS	Matière Sèche
MTD	Meilleures Techniques Disponibles (voir BAT)
MTES, MTE	Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire (2017-2020) puis Ministère de la Transition Ecologique
NEA-MTD	Niveaux d'Emission Associés aux MTD (voir BAT-AEL)
NA ou n.a.	Non Applicable
NF	Norme Française
NOC	<i>Normal Operating Conditions</i>
NOx	Oxydes d'azote (NO et NO <sub>2</sub> mais pas N <sub>2</sub> O)
$Nm^3$	Normal $m^3$ , $m^3$ exprimé en mètres cubes, aux conditions normales : à 273,15 kPa et 101,3 kPa selon l'IED. Pour les incinérateurs, selon l'IED, il est aussi corrigé de l'humidité (« sur gaz sec ») et à 11% (parts de volume) de O <sub>2</sub> . Notation scientifiquement incorrecte car selon le système International d'unités, N est le symbole du Newton. De plus, le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) considère que « Les unités ne doivent jamais servir à fournir des informations complémentaires sur la nature de la grandeur ; ce type d'information doit être attaché au symbole de la grandeur et non à celui de l'unité. » Voir « Le Système international d'unités » 9 <sup>e</sup> édition, 2019, § 5.4.2 « Symboles des grandeurs et unités » sur bipm.org. Voir $m_0^3$
ng	nanogramme
$ng_{ITEQ}$	nanogramme exprimé en équivalent de toxicité ( <i>International Toxic Equivalent</i> )
NOC	<i>Normal Operating Conditions</i> (selon IED; voir OTNOC)
NR-EOT	<i>NonRelevant Effective Operating Time</i> (Période de fonctionnement au brûleur seul). Voir EOT et R-EOT
OM	Ordures Ménagères (incluent souvent les déchets assimilés)
OMR ou OMr	Ordures Ménagères Résiduelles
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
ORP	<i>Oxidation Reduction Potential</i> (voir redox)
OTNOC	<i>Other Than Normal Operating Conditions</i>
PBDD/PBDF ou PBDD/F	Polybromo-dibenzo dioxines (PBDD) et polybromo-dibenzo furanes (PBDF)
PCB-DL	PCB <i>dioxin like</i> (PCB similaires aux dioxines ( <i>DL-PCB</i> ))
PCDD/PCDF ou PCDD/F	Polychloro-dibenzo dioxines (PCDD) et polychloro-dibenzo furanes (PCDF)
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur

PFA	Perfluoroalcoxy (aussi connu sous le nom commercial de téflon-PFA)
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement (voir <i>UNEP</i> )
PSC	Prélèvement Semi-Continu
PTFE	Polytétrafluoroéthylène (connu sous le nom commercial de téflon)
QA/QC	<i>Quality Assurance / Quality Control</i>
redox	Potentiel d'oxydo-réduction
RM	<i>Reference Method</i> (voir <i>SRM</i> )
QAL1, QAL2, QAL3	<i>Quality Assurance Level 1, 2, 3</i>
RDF	<i>Refuse Derived Fuel</i>
REFIOM ou refiom	Résidus de l'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères
R-EOT	<i>Relevant - Effective Operating Time</i> (Période de fonctionnement effectif pertinente c'est-à-dire dès que et tant qu'il y a combustion de déchets ; : exclut marche au brûleur seul ; voir <i>EOT</i> )
(s)	solide
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i>
s.d.	Sans date
SNCR	<i>Selective Non Catalytic Reduction</i>
SVDU	Syndicat national du traitement et de la Valorisation des déchets Urbains et assimilés, association des exploitants de CVE français
SRF	<i>Solid Recovered Fuel</i>
SRM	<i>Standard Reference Method</i> (méthode de référence normalisée)
step	station d'épuration (des eaux usées). Les step produisent des « boues de step »
t	tonne
T	Téra (10 <sup>12</sup> )
TF	Traitement de Fumée
TWG	<i>Technical Working Group</i>
TWh	Térawatt-heure
UBA	<i>Umweltbundesamt</i> (Agence de l'Environnement allemande)
UNEP	<i>United Nations Environment Program</i> (voir PNUE)
UVE	Unité de Valorisation Energétique des déchets (voir CVE)
US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UTILITALIA	Fédération italienne des métiers de l'environnement et de l'énergie
UV	UltraViolet
VGB	<i>Vereinigung der Großkesselbesitzer</i> aujourd'hui <i>VGB Power tech</i> , association des électriciens allemands



VIM, VIM3	Vocabulaire international de métrologie, VIM, 3 <sup>e</sup> édition
VLE	Valeur Limite d'Emission
WHO	<i>World Health Organization</i>
WID	<i>Waste Incineration Directive</i> (fusionnée avec 6 autres directives dans l' <i>IED</i> en 2000)
W-t-E ou WtE	<i>Waste to Energy</i> (voir <i>EfW</i> et <i>CVE</i> )

## L'ADEME EN BREF

À l'ADEME - l'Agence de la transition écologique - nous sommes résolument engagés dans la lutte contre le réchauffement climatique et la dégradation des ressources.

Sur tous les fronts, nous mobilisons les citoyens, les acteurs économiques et les territoires, leur donnons les moyens de progresser vers une société économe en ressources, plus sobre en carbone, plus juste et harmonieuse.

Dans tous les domaines - énergie, air, économie circulaire, alimentation, déchets, sols, etc., nous conseillons, facilitons et aidons au financement de nombreux projets, de la recherche jusqu'au partage des solutions.

À tous les niveaux, nous mettons nos capacités d'expertise et de prospective au service des politiques publiques.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle du ministère de la Transition écologique et solidaire et du ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.

## LES COLLECTIONS DE L'ADEME



### FAITS ET CHIFFRES

L'ADEME référent : Elle fournit des analyses objectives à partir d'indicateurs chiffrés régulièrement mis à jour.



### CLÉS POUR AGIR

L'ADEME facilitateur : Elle élabore des guides pratiques pour aider les acteurs à mettre en œuvre leurs projets de façon méthodique et/ou en conformité avec la réglementation.



### ILS L'ONT FAIT

L'ADEME catalyseur : Les acteurs témoignent de leurs expériences et partagent leur savoir-faire.



### EXPERTISES

L'ADEME expert : Elle rend compte des résultats de recherches, études et réalisations collectives menées sous son regard



### HORIZONS

L'ADEME tournée vers l'avenir : Elle propose une vision prospective et réaliste des enjeux de la transition énergétique et écologique, pour un futur désirable à construire ensemble.





## ESSEVA

### Etude du SVDU Sur les Emissions de Vif Argent (mercure)

#### *SVDU's Study on Quick Silver Emissions (mercury)*

Anticipant la publication du nouveau BREF incinération, les exploitants de Centres de Valorisation Energétique (CVE) des Déchets regroupés au sein du SVDU, ont, avec le concours de l'ADEME, lancé l'étude ESSEVA pour :

- la mise en œuvre comparative des analyseurs en continu du mercure disponibles sur le marché, d'un préleveur semi-continu et de la méthode de référence utilisée par les laboratoires de contrôle ;
- l'étude de l'origine et des transformations du mercure dans les installations ;
- l'optimisation des dispositifs existants pour la captation du mercure.

Ces essais se sont révélés de la plus haute utilité pour appréhender le comportement d'un métal que l'on pourrait qualifier de « capricieux » du fait de sa sensibilité à de nombreux paramètres et de sa survenue par pics dans les installations de valorisation des déchets.

Le GT ESSEVA est confiant dans la capacité des maîtres d'ouvrage et des exploitants à respecter la future valeur limite d'émission de 20 µg/Nm<sup>3</sup> en conditions normales de fonctionnement malgré les aspects métrologiques critiques mentionnés dans le rapport. Il recommande toutefois d'équiper les installations le plus vite possible pour se familiariser avec les appareils de mesurage et le comportement du mercure car une des conclusions de l'étude est que celui-ci diffère d'un CVE à l'autre et d'une ligne à l'autre d'un même CVE.

**ESSEVA apporte de nombreuses informations pratiques à qui s'intéresse au mercure en CVE.**

*Il décortique la réglementation et les normes applicables, indique les sources de mercure dans les déchets, décrit, analyse et commente les appareils et méthodes de mesurage, recense les hypothèses expliquant le comportement du mercure en CVE, passe en revue les techniques d'abattement ainsi que les réactifs appropriés et fait des recommandations pour une bonne approche du sujet.*

*Enfin, il fait état du retour d'expérience acquis, tant durant les essais ESSEVA, qu'auprès du réseau professionnel européen du SVDU, ce qui sera précieux lors de la mise en œuvre de ces équipements.*

