



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 33497 B1** (51) Cl. internationale : **B01D 53/64; B01D 53/70; B01J 20/12**
- (43) Date de publication : **01.08.2012**

-
- (21) N° Dépôt : **34571**
- (22) Date de Dépôt : **26.01.2012**
- (30) Données de Priorité : **13.07.2009 BE 2009/0427 ; 07.05.2010 US 61/332,254**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2010/060075 13.07.2010**
- (71) Demandeur(s) :
- **S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT, rue Charles Dubois 28 B-1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve (BE)**
 - **UNIVERSITE DE LIEGE, Avenue Pré-Aily 4 B-4031 Angleur (BE)**
- (72) Inventeur(s) : **BRASSEUR, Alain ; PIRARD, Jean-Paul ; LAUDET, Alain**
- (74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

-
- (54) Titre : **COMPOSITION SOLIDE MINERALE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION EN ABATTEMENT DE DIOXINES ET METAUX LOURDS DES GAZ DE FUMÉES**
- (57) Abrégé : Composition solide minérale d'abattement de dioxines et furanes ainsi que de métaux lourds, notamment de mercure, présents dans les gaz de fumées, le procédé de préparation d'une telle composition et son utilisation pour l'abattement de dioxines et furanes ainsi que de métaux lourds, notamment de mercure, présents dans les gaz de fumées, par mise en contact des gaz de fumées avec ladite composition solide minérale.

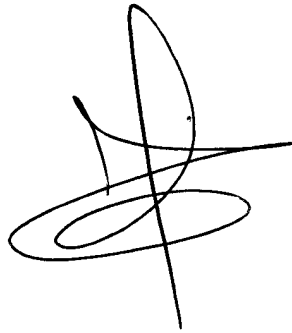
ABREGE

COMPOSITION SOLIDE MINERALE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SON UTILISATION EN ABATTEMENT DE MÉTAUX LOURDS DES GAZ DE FUMÉES

5

10 Composition solide minérale de métaux lourds, notamment de mercure, présents dans les gaz de fumées, le procédé de préparation d'un tel composé minéral solide et son utilisation pour l'abattement de métaux lourds, notamment de mercure, présents dans les gaz de fumées, par mise en contact des gaz de fumées avec la composition minérale solide.

PJ 34571



- VINGT ET UNIÈME ET DERNIER FEUILLET

- Robot, le 26 Janvier 2012

01 AOUT 2012

33497

**“COMPOSITION SOLIDE MINERALE, SON PROCÉDÉ DE
PRÉPARATION ET SON UTILISATION EN ABATTEMENT DE
MÉTAUX LOURDS DES GAZ DE FUMÉES”**

La présente invention se rapporte à une composition
5 d'abattement de métaux lourds dans les gaz de fumées, comprenant un
composé minéral.

Les métaux lourds, notamment le mercure, sont des
composés toxiques, présents dans les gaz de fumées, notamment à
l'état gazeux et dont l'émission est en général strictement réglementée.
10 Par les termes "métaux lourds", on entend principalement les métaux
ayant une densité supérieure à 5000 kg/m³, notamment les métaux
lourds les plus courants, faisant généralement l'objet d'une
réglementation, à savoir le plomb, le chrome, le cuivre, le manganèse,
l'antimoine, l'arsenic, le cobalt, le nickel, le vanadium, le cadmium, le
15 thallium et le mercure, de préférence le plomb, le thallium, le cadmium et
le mercure, en particulier, le mercure. Ces métaux peuvent se présenter
à l'état élémentaire ou sous forme ionique.

L'abattement de métaux lourds présents dans les gaz de
fumées est dans l'état de la technique généralement opéré au moyen de
20 composés carbonés, tels que les charbons actifs, cokes de lignite ou
analogues. Le choix du ou des types de composés carbonés dépend
notamment des valeurs réglementaires à ne pas dépasser pour ces
types de polluants.

Dans de nombreuses situations, en particulier dans le cas
25 des unités d'incinération de déchets, les émissions initiales de certains

métaux lourds sont supérieures, parfois largement, à la réglementation en vigueur, de sorte qu'il faut absolument abattre, parfois considérablement, ces polluants. Un composé carboné peut être mis en œuvre soit tel quel, soit en mélange avec un réactif basique, en lit fixe
5 sous forme granulaire ou par injection dans le gaz sous forme pulvérulente ; les particules solides sont alors piégées en aval, par exemple dans un filtre textile, où leur action est prolongée.

L'efficacité des composés carbonés pour abattre les métaux lourds est unanimement reconnue. Néanmoins, l'emploi de ces
10 composés carbonés dans les gaz de fumées présente deux inconvénients majeurs :

- l'augmentation de la teneur en carbone organique total dans les poussières présentes au niveau du rejet de ces fumées, teneur en carbone qui est sévèrement réglementée;

15 - le risque d'inflammabilité, d'autant plus important que la température des gaz à épurer est élevée.

Une amélioration apportée par l'homme du métier pour résoudre les problèmes d'ignition des composés carbonés a été de les utiliser en mélange avec des substances ininflammables, tels que la
20 chaux. Malheureusement, cette amélioration a effectivement réduit les risques d'ignition des composés carbonés mais ne les a pas complètement supprimés. En effet, des points chauds peuvent encore apparaître, même à basse température (par exemple 150°C), notamment en présence d'infiltration d'air dans des zones où les composés carbonés
25 font l'objet d'accumulation.

Par exemple, le document US6582497 divulgue un mélange de composé alcalin, de charbon et de charbon imprégné d'un composé halogéné pour l'abattement du mercure dans les gaz de fumées. Toutefois, ce document ne donne aucune information quant au
30 dopage éventuel de composés minéraux ainsi qu'à leur effet sur l'abattement du mercure des gaz de fumées.

Le document US 2008/028932 présente l'utilisation d'oxydants, de préférence de l'hypochlorite de calcium, afin d'améliorer l'abattement de mercure de courants gazeux. L'hypochlorite de calcium est ajouté en amont de l'injection d'adsorbant et réagit avec ce dernier.

5 Cependant, il est connu que l'hypochlorite de calcium est un composé corrosif, comburant et dangereux pour l'environnement, ce qui rend son utilisation problématique.

Enfin, le document WO 2007/053786 décrit l'utilisation de chlorure ou autres oxydants, ajoutés avec le charbon avant la combustion, ce qui entraîne l'oxydation du mercure en un sel et facilite sa captation ultérieure.

10

Les composés carbonés sont en général des composés coûteux et l'étape mettant en œuvre lesdits composés carbonés s'intègre difficilement dans un procédé complet de traitement des gaz de fumées, qui doit souvent éliminer également les polluants azotés. L'élimination des oxydes d'azote par voie catalytique est généralement pratiquée à une température de gaz supérieure à 200°C, à laquelle les composés carbonés peuvent brûler en présence d'oxygène. Pour une bonne compatibilité avec une étape du procédé utilisant les composés carbonés, il faut alterner refroidissement des gaz de fumées et chauffage de ces derniers. Ceci représente une perte énergétique importante et un surcoût. Il est donc difficile d'intégrer les composés carbonés dans un procédé de traitement de fumées, étant donné les problèmes d'ignition que ces composés provoquent.

15

20

Les documents "ES 8704428" ou "ES 2136496", et "GIL, ISABEL GUIJARRO ; ECHEVERRIA, SAGRARIO MENDIOROZ ; MARTIN-LAZARO, PEDRO JUAN BERMEJO ; ANDRES, VICENTA MUNOZ, Mercury removal from gaseous streams. Effects of adsorbent geometry, Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales (Espana) (1996), 90 (3), pp. 197-204" mentionnent qu'il est possible de s'affranchir du carbone pour l'abattement des métaux lourds,

25

30

en particulier du mercure, par l'utilisation de soufre comme réactif. Le soufre est déposé sur un support minéral, tels que des silicates naturels. De telles formulations pallient ainsi les inconvénients précités des composés carbonés. Dans ce cas, le silicate est considéré comme un support inerte par rapport au polluant à abattre ; ce dernier est piégé par réaction avec le composé soufré pour former en général un sulfure.

Malheureusement, les silicates fonctionnalisés par des composés soufrés font l'objet d'une fabrication dangereuse, lourde et coûteuse qui pénalise son utilisation. Par exemple, le document ES 8704428 divulgue une sulfurisation d'un silicate par une réaction d'oxydation d'acide sulfhydrique à une proportion molaire bien définie dans le but d'adsorber du soufre élémentaire sur ledit silicate. La manipulation d'acide sulfhydrique, très toxique et extrêmement inflammable, est dangereuse et la proportion molaire stricte nécessaire pour éviter toute réaction d'oxydation ultérieure est très contraignante. Le document "ES 2136496" apporte un enseignement similaire, décrivant un procédé de sulfuration de silicates naturels pour retenir les vapeurs de métaux.

Un autre exemple est décrit dans le document US 2007/0267343 qui prévoit la capture de particules de métaux lourds en phase aqueuse en présence d'un composé complexant, de préférence phosphoré et en particulier un phosphate. De cette façon, un complexe est formé entre le phosphate et le métal à capter en phase aqueuse qui présente une solubilité peu élevée et diminue la libération du métal dans des procédés de lixiviation naturels ou induits, et/ou dans les processus de digestion chez les humains ou les animaux. La phase aqueuse dans laquelle se produit la réaction de complexation est donc essentielle et ce procédé ne semble que difficilement applicable à l'abattement en masse du mercure dans des gaz de fumées par un composé pulvérulent.

Le brevet EP 1732668 B1 prévoit l'utilisation de composés minéraux non fonctionnalisés, notamment l'hallowite pour l'abattement

de métaux lourds, en particulier de mercure. Cependant, l'efficacité de l'halloysite pour l'abattement de mercure apparaît limitée, en comparaison de certains charbons actifs, entraînant a priori un surdosage. Par ailleurs, l'abattement des métaux lourds par des composés minéraux non fonctionnalisés, comme l'halloysite s'effectue par adsorption (exothermique), donc avec une efficacité qui diminue lorsque la température augmente.

L'invention a pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur, en procurant une composition telle que mentionnée au début, dans laquelle ledit composé minéral est dopé par un sel d'halogénure et est choisi dans le groupe constitué de l'halloysite, des carbonates ou hydroxydes de calcium ou magnésium et des carbonates de sodium ainsi que de leurs mélanges et dérivés.

En effet, il a été observé de manière très inattendue et non prévisible que ce composé minéral dopé par un halogénure sous forme de sel permettait un abattement très efficace, dans une large plage de température, de métaux lourds, notamment à l'état gazeux, présents dans les gaz de fumées, en utilisant un composé solide entièrement minéral, dont la fabrication et la mise en œuvre sont simples et non dangereuses.

L'effet de cette composition selon l'invention sur le taux d'abattement des métaux lourds est particulièrement inattendu car les performances d'abattement du composé minéral dopé sont sans commune mesure avec celles du composé minéral non dopé. Ainsi certaines matières minérales solides, qui ne possèdent pas de capacité notable d'abattement de métaux lourds à l'état non dopé et en particulier qui ne possèdent pas de porosité significative, comme par exemple la chaux éteinte, présentent après dopage par un sel d'halogénure selon l'invention, des capacités d'abattement de métaux lourds qui peuvent être largement supérieures à de nombreux composés carbonés, pourtant réputés les plus adaptés à l'abattement des métaux lourds. Par ailleurs,

des matières minérales solides ayant déjà une propension à l'abattement des métaux lourds, en particulier du mercure comme l'halloysite peuvent voir leur capacité d'abattement plusieurs fois décuplées, après dopage par un sel d'halogénure selon l'invention.

5 Le composé minéral selon l'invention comprend donc un support minéral, notamment sans capacité notoire d'abattement des métaux lourds, associé à un dopant halogénure sous forme de sel.

Le composé minéral selon l'invention peut donc être de la chaux éteinte, de la dolomie, du calcaire et/ou de l'halloysite, à titre
10 d'exemple.

Par « composé minéral dopé par un sel d'halogénure », on entend un composé minéral choisi dans le groupe constitué de l'halloysite, des carbonates ou hydroxydes de calcium ou magnésium et des carbonates de sodium ainsi que de leurs mélanges et dérivés, dont
15 la surface accessible aux gaz de fumées est partiellement ou complètement couverte par un sel d'halogénure.

La surface accessible au gaz comprend non seulement la surface externe des particules constitutives du solide minéral mais également une partie ou l'ensemble de la surface interne de ces
20 particules, partiellement poreuses.

Dans une forme de réalisation avantageuse, ledit sel d'halogénure est un sel d'halogénure inorganique, de façon à ne pas introduire de composés carbonés additionnels dans les gaz de fumées.

Le composé minéral dopé par un sel d'halogénure contient,
25 sur base sèche, de 0,5 % à 20 %, de préférence de 1 % à 15 %, en particulier de 1,5 % à 10 % en poids de sel d'halogénure sur la base du poids de la composition selon l'invention. Le sel d'halogénure peut être un halogénure alcalin ou alcalino-terreux, notamment NaCl, NaBr ou NaI, KCl, KBr ou KI, CaCl₂, CaBr₂ ou CaI₂, MgCl₂, MgBr₂ ou MgI₂, ou encore
30 NH₄Cl, NH₄Br ou NH₄I ou un de leurs mélanges.

Avantageusement, le composé minéral selon l'invention est sous forme pulvérulente, à savoir que la taille des particules est essentiellement supérieure à 1 μm et majoritairement (à plus de 90 %) inférieure à 1 mm, c'est-à-dire qu'elles présentent un d_{90} inférieur à 1 mm.

Par d_{90} on entend la valeur interpolée de la courbe de distribution des tailles de particules, telle que 90 % des particules ont une dimension inférieure à ladite valeur.

De façon inattendue, on a pu mettre en évidence que ces composés minéraux ainsi dopés par un sel d'halogénure permettent d'abattre avec une très grande efficacité les métaux lourds, notamment à l'état gazeux, en particulier le mercure et tout particulièrement le mercure métallique Hg^0 , dans les gaz de fumées.

D'autres formes de réalisation du produit selon l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition solide minérale selon l'invention. Ce procédé comprend les étapes de :

- alimentation d'un composé minéral choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des carbonates ou hydroxydes de calcium ou magnésium et des carbonates de sodium ainsi que de leurs mélanges et dérivés,
- alimentation en un sel d'halogénure, et
- mise en contact dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure avec formation d'un composé minéral dopé au sel d'halogénure.

Avantageusement, ladite mise en contact dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure est réalisée sous agitation.

Comme mentionné précédemment, de préférence, dans le procédé selon l'invention, la matière solide minérale est choisie dans le groupe formé par la chaux éteinte, la dolomie, le calcaire et/ou l'halloysite.

De préférence, ledit composé minéral alimenté présente une humidité comprise entre 0,1 et 100 g/kg, avantageusement entre 2 et 90 g/kg.

Avantageusement, ladite mise en contact est effectuée à
5 température ambiante.

Dans une forme de réalisation préférentielle du procédé selon l'invention, ledit sel d'halogénure est sous forme liquide, en phase aqueuse.

En outre, ladite étape de mise en contact dudit composé
10 minéral et dudit sel d'halogénure est avantageusement une pulvérisation dudit sel d'halogénure sur ledit composé minéral, éventuellement en présence d'une agitation.

Dans une forme de réalisation préférentielle alternative du procédé selon l'invention, ladite étape de mise en contact dudit composé
15 minéral et dudit sel d'halogénure est un trempage en une ou plusieurs étapes, éventuellement sous agitation et éventuellement avec étapes de séchage intermédiaires, dudit composé minéral dans ledit sel d'halogénure en phase liquide.

De préférence, ledit sel d'halogénure en phase liquide, est
20 une solution, aqueuse, présentant une teneur en sel d'halogénure comprise entre 1 % et la saturation en sel de la solution, notamment entre 1 % et 35 %, en particulier entre 5% et 27%, de préférence entre 10 % et 27 % en poids par rapport au poids total de ladite solution. Il faut remarquer qu'une faible concentration en sel dans la solution
25 conduit à une mise en œuvre plus difficile du mélange ainsi qu'à un séchage ultérieur plus onéreux. Par ailleurs, la concentration de la solution est limitée par la solubilité du sel. La mise en contact du sel d'halogénure et du composé minéral est opérée de façon à favoriser la répartition la plus homogène possible du sel d'halogénure sur la surface
30 externe mais aussi interne accessible du composé minéral.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape de séchage et/ou de désagglomération dudit composé minéral dopé au sel d'halogénure, de préférence selon des conditions opératoires (température de l'ambiance, temps de séjour...)
5 telles que le composé minéral dopé atteigne une température comprise entre 60 et 200°C, en particulier entre 75 et 170°C, en vue d'atteindre une humidité résiduelle de préférence inférieure à 100 g/kg, avantageusement inférieure à 50 g/kg.

Comme mentionné précédemment, de préférence, dans le
10 procédé selon l'invention, ledit sel d'halogénure est un halogénure alcalin, un halogénure alcalino-terreux ou analogue, de préférence choisi dans le groupe constitué de NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, MgCl₂, MgBr₂, MgI₂, NH₄Cl, NH₄Br ou NH₄I ou leurs mélanges.

D'autres formes de réalisation du procédé suivant
15 l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

La présente invention se rapporte en outre à une utilisation d'un composé minéral tel que décrit ci-dessus, pour l'abattement des métaux lourds, notamment à l'état gazeux, en particulier de mercure et tout particulièrement de mercure métallique Hg⁰, présents dans les gaz
20 de fumées, par mise en contact des gaz de fumées avec la composition solide minérale précitée et à une utilisation d'un mélange de réactif basique et de ladite composition solide minérale pour le traitement des gaz de fumées.

Le composé minéral dopé selon l'invention est donc mis en
25 contact avec le gaz de fumées à traiter, soit tel quel, soit en association avec une autre matière solide, en particulier en mélange avec un agent basique couramment utilisé pour l'abattement des gaz acides des fumées, tels que la chaux ou analogues.

Dès lors, la mise en œuvre de la composition solide
30 minérale selon l'invention ne nécessite que l'obtention d'un produit simple d'utilisation, de préférence sec.

L'utilisation du composé minéral dopé selon l'invention pour l'abattement de métaux lourds comprend donc une mise en contact dudit composé minéral dopé, de préférence à l'état sec, réalisée à une température comprise dans la plage allant de 70 à 350°C, notamment entre 110 et 300°C et de manière particulièrement préférentielle entre 120 et 250°C. La possibilité d'opérer à des températures voisines ou supérieures à 200°C, entre autres pour la mise en contact, permet de maintenir une température relativement constante tout au long du procédé de traitement des gaz de fumée et d'éviter ou de limiter les étapes de refroidissement et de chauffage consécutives pour l'élimination des métaux lourds puis, celle des composés azotés par catalyse.

Avantageusement, le composé minéral selon l'invention est utilisé sous forme pulvérulente, à savoir que la taille des particules est majoritairement (à plus de 90 %) inférieure à 1 mm ($d_{90} < 1 \text{ mm}$) et essentiellement supérieure à 1 μm . Le composé minéral est alors injecté par voie pneumatique dans la veine gazeuse.

L'utilisation du composé minéral dopé selon l'invention pour l'abattement de métaux lourds dans les gaz de fumées est souvent à intégrer dans un traitement complet de gaz de fumées. Un tel traitement comprend une étape d'élimination des polluants acides majoritaires par mise en contact desdits gaz de fumées avec des réactifs basiques. D'une manière générale, les polluants acides majoritaires dans les gaz de fumées comprennent les acides chlorhydrique, fluorhydrique, les oxydes de soufre ou encore les oxydes d'azote, leurs teneurs à l'émission dans les gaz de fumées avant traitement sont de l'ordre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mg/Nm^3 .

Lorsque l'utilisation du composé minéral dopé selon l'invention pour l'abattement de métaux lourds dans les gaz de fumées est intégrée dans un traitement complet de gaz de fumées, des réactifs basiques, par exemple, la chaux, et ledit composé minéral dopé sont mis

en œuvre séparément ou en mélange. Ce dernier cas permet un gain d'investissement et d'espace, puisque dès lors deux étapes peuvent être réalisées simultanément et au même endroit.

5 D'autres utilisations selon l'invention sont mentionnées dans les revendications annexées.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en faisant référence aux exemples.

10 L'invention va maintenant être décrite plus en détail au moyen d'exemples non limitatifs.

Les exemples 1 à 9 et l'exemple comparatif sont des essais à l'échelle du laboratoire, selon la procédure expérimentale suivante. Environ 100 mg de composé minéral dopé par un sel d'halogénure (exemples 1 à 9, selon l'invention) ou non dopé (exemple comparatif)
15 sont placés au centre d'un réacteur cylindrique de 110 mm de long et 10 mm de diamètre intérieur, de manière à constituer un lit homogène sur de la laine de roche. Un courant d'azote contenant 600 µg/Nm³ de mercure métallique (Hg⁰), avec un débit total de 2,8 10⁻⁶ Nm³/s traverse ce lit. Un détecteur VM-3000 de *Mercury Instruments* permet de mesurer
20 le taux de mercure métallique, à la sortie du réacteur. Préalablement à son arrivée au niveau du détecteur, le gaz traverse une solution de SnCl₂, de façon à convertir en mercure métallique l'éventuelle fraction du mercure présente sous forme ionique. De la sorte, la totalité du mercure est mesurée. Ce dispositif permet d'évaluer la capacité d'abattement du
25 mercure par un solide en appliquant le principe de la courbe de percée. La capacité d'abattement est exprimée en (µg Hg)/g de solide. Les tableaux 1 et 2 synthétisent les modes de préparation et les performances d'abattement du mercure pour les exemples 1 à 7 et l'exemple comparatif.

30

Exemple comparatif

On place de l'halloysite ou de la chaux disponibles dans le commerce, dans le réacteur décrit ci-dessus. On réalise une courbe de percée à une température fixe de 130°C. La capacité d'abattement du mercure de cette halloysite et de cette chaux conventionnelles, non dopée dans le dispositif précédemment décrit est respectivement de 40 (µg Hg)/g d'halloysite et de 1 (µg Hg)/g de chaux.

Exemple 1

On réalise selon l'invention le trempage d'une halloysite et d'une chaux analogues à celles de l'exemple comparatif. Ce trempage est réalisé en immergeant respectivement l'halloysite et la chaux dans une solution aqueuse d'une teneur de 10 % en poids de KBr par rapport au poids de la solution aqueuse. L'halloysite humide et la chaux humide ainsi dopées sont séchées et désagglomérées, à une température de 75°C dans une étuve, de façon à atteindre une humidité résiduelle inférieure à 50 g/kg. La quantité de KBr déposée sur l'halloysite et sur la chaux après séchage est de 10 % en poids par rapport au poids de la composition obtenue selon l'invention. La capacité d'abattement du mercure de cette halloysite et de cette chaux dopées au KBr selon l'invention dans le dispositif précédemment décrit et fonctionnant dans les mêmes conditions opératoires qu'à l'exemple comparatif, est respectivement de 486 (µg Hg)/ g d'halloysite dopée et 24 (µg Hg)/ g de chaux dopée.

Tableau 1 - Synthèse des essais en laboratoire - Chaux

Exemple	comparatif	1
Additif	aucun	KBr
Solution de départ	-	10 %
Mode de dopage	-	Trempage
Humidité après imprégnation	-	50 %
Température de séchage	-	75°C
Taux d'additif imprégné	-	10 %
Abattement mercure (µg Hg/g)	1	24

Exemple 2

On réalise selon l'invention, une pulvérisation d'une halloysite analogue à celle de l'exemple comparatif. La pulvérisation est réalisée à partir d'une solution aqueuse d'une teneur de 27 % en poids de KBr par rapport au poids de la solution aqueuse. La solution est pulvérisée sur l'halloysite sous agitation mécanique, jusqu'à obtenir une humidité de 20 %. L'halloysite humide ainsi dopée est séchée et désagglomérée, à une température de 150°C dans une étuve, de façon à atteindre une humidité résiduelle inférieure à 50 g/kg. La quantité de KBr déposée sur l'halloysite après séchage est de 6 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. La capacité d'abattement du mercure de cette halloysite dopée au KBr est égale à 198 ($\mu\text{g Hg}$)/ g d'halloysite dopée.

Exemple 3

L'exemple 2 est reproduit mais avec solution à 27 % en poids de MgCl_2 par rapport au poids de la solution aqueuse. La solution est pulvérisée sur l'halloysite sous agitation mécanique, jusqu'à obtenir une humidité de 15 %. La quantité de MgCl_2 déposée sur l'halloysite après séchage est de 6 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. La capacité d'abattement du mercure mesurée est égale à 326 ($\mu\text{g Hg}$)/ g d'halloysite dopée.

Exemple 4

L'exemple 2 est reproduit mais avec solution à 27 % en poids de MgBr_2 par rapport au poids de la solution aqueuse. La solution est pulvérisée sur l'halloysite sous agitation mécanique, jusqu'à obtenir une humidité de 15 %. La quantité de MgBr_2 déposée sur l'halloysite après séchage est de 6 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. La capacité d'abattement du mercure mesurée est égale à 3140 ($\mu\text{g Hg}$)/ g d'halloysite dopée.

Exemple 5

L'exemple 2 est reproduit mais avec solution à 27 % en poids de CaCl_2 par rapport au poids de la solution aqueuse. La solution est pulvérisée sur l'halloysite sous agitation mécanique, jusqu'à obtenir
5 une humidité de 17 %. La quantité de CaCl_2 déposée sur l'halloysite après séchage est de 6 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. La capacité d'abattement du mercure mesurée est égale à 215 ($\mu\text{g Hg}$)/ g d'halloysite dopée.

Exemple 6

10 L'exemple 2 est reproduit mais avec solution à 27 % en poids de CaBr_2 par rapport au poids de la solution aqueuse. La solution est pulvérisée sur l'halloysite sous agitation mécanique, jusqu'à obtenir une humidité de 15 %. La quantité de CaBr_2 déposée sur l'halloysite après séchage est de 6 % exprimée en poids par rapport au poids de la
15 composition. La capacité d'abattement du mercure mesurée est égale à 447 ($\mu\text{g Hg}$)/ g d'halloysite dopée.

Exemple 7

L'exemple 2 est reproduit mais avec solution à 9 % en poids de NH_4I par rapport au poids de la solution aqueuse. La solution
20 est pulvérisée sur l'halloysite sous agitation mécanique, jusqu'à obtenir une humidité de 16 %. La quantité de NH_4I déposée sur l'halloysite après séchage est de 2 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. La capacité d'abattement du mercure mesurée est égale à 1940 ($\mu\text{g Hg}$)/ g d'halloysite dopée.

25

Tableau 2 - Synthèse des essais en laboratoire - Halloysite

Exemple	comparatif	1	2	3	4	5	6	7
Additif	aucun	KBr	KBr	MgCl ₂	MgBr ₂	CaCl ₂	CaBr ₂	NH ₄ I
Solution de départ	-	10 %	27 %	27 %	27 %	27 %	27 %	9 %
Mode de dopage	-	Trempage	Pulv.	Pulv.	Pulv.	Pulv.	Pulv.	Pulv.
Humidité après imprégnation	-	50 %	20 %	15 %	15 %	17 %	15 %	16 %
Température de séchage	-	75°C	150°C	150°C	150°C	150°C	150°C	150°C
Taux d'additif imprégné	-	10 %	6 %	6 %	6 %	6 %	6.5 %	2 %
Abattement mercure (µg Hg/g)	40	486	198	326	3140	215	447	1940

Exemple 8 : effet de la concentration de la solution dopante

5 On répète l'exemple 2 en imprégnant 4 échantillons d'halloysite analogue à celle de l'exemple comparatif par pulvérisation avec des solutions de MgBr₂ de concentration valant respectivement 5 %, 9 %, 27 %, 35 % afin d'obtenir une teneur en additif déposé de, respectivement, 1 %, 2 %, 6 % et 10 %. L'halloysite imprégnée est placée dans un réacteur maintenu à une température fixe de 130°C. La 10 capacité d'abattement du mercure est respectivement de 509, 905, 3140, 3980 (µg Hg)/ g d'halloysite dans les conditions de l'essai. On observe donc un accroissement significatif de l'abattement de mercure pour une concentration croissante en halogénure de l'halloysite dopée.

15 Exemple 9 : Influence de la température du réacteur

L'exemple 2 est reproduit mais avec solution à 27 % en poids de CaBr₂ par rapport au poids de la solution aqueuse. La quantité de CaBr₂ déposée sur l'halloysite après séchage est de 1,2 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. On réalise une courbe 20 de percée à des températures fixes de 130°C, 200°C, 250°C et 300°C. La capacité d'abattement du mercure mesurée est respectivement égale à 367, 829, 926 et 848 (µg Hg)/ g d'halloysite dopée dans les conditions de l'essai. Ces résultats démontrent l'utilisation avantageuse des compositions dopées selon l'invention, notamment entre 200°C et 300°C.

Exemple 10 : échelle industrielle

Selon l'invention, on dope de l'halloysite analogue à celle de l'exemple comparatif par pulvérisation dans un mélangeur industriel.

5 A cette fin, on pulvérise une solution aqueuse d'une teneur de 25 % en poids de KBr par rapport au poids de la solution aqueuse. Le débit d'halloysite dopée, humide à 18 %, est de 200 kg/h. Cette dernière est désagglomérée et séchée dans un broyeur/sécheur à cage (*cage mill*), à l'aide de gaz chauds à environ 400-450°C et un temps de séjour tel que
10 les gaz sortent du broyeur/sécheur à environ 150°C. On obtient une halloysite selon l'invention, séchée et à 10 % en poids de KBr poids par rapport au poids de la composition.

On utilise l'halloysite ainsi dopée dans une ligne de traitement de fumées présentant un débit d'environ 150 000 Nm³/h
15 issues du recyclage de métaux non ferreux. L'halloysite dopée est dosée au moyen d'une vis et injectée de manière pneumatique dans le courant gazeux à 170°C à raison de 60 kg/h, puis collectée dans un filtre à manches, notamment avec les poussières de combustion.

On a mesuré les concentrations en mercure en amont du
20 point d'injection de l'halloysite dopée et en aval du filtre à manches par absorption atomique (MERCEM de Sick-Maihak). Les concentrations mesurées, normalisées sur gaz secs et rapportées à 20 % d'oxygène sont de :

- 87 µg/Nm³ en amont et
- 25 - 13 µg/Nm³ en aval. Ce résultat témoigne d'un taux d'abattement en mercure de 85 %.

Exemple 11 : échelle industrielle

On utilise l'halloysite dopée de l'exemple 11 dans une ligne de traitement de fumées présentant un débit d'environ 20 000 Nm³/h
30 issues du recyclage de métaux non ferreux. L'halloysite dopée est dosée au moyen d'une vis et injectée de manière pneumatique dans le

courant gazeux à 70°C à raison de 30 kg/h, puis collectée dans un filtre à manches, notamment avec les poussières de combustion.

On a mesuré les concentrations en mercure en amont du point d'injection de l'halloysite dopée et en aval du filtre à manches par absorption atomique. Les concentrations mesurées, normalisées sur gaz sec et rapportées à 21 % d'oxygène sont de :

- 450 µg/Nm³ en amont et

- 30 µg/Nm³ en aval. Ce résultat est inférieur à la réglementation en vigueur de 50 µg/Nm³ et témoigne d'un taux d'abattement en mercure de 93 %.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

REVENDEICATIONS

1. Composition solide d'abattement de métaux lourds dans les gaz de fumées comprenant un composé minéral, de préférence non fonctionnalisé, dopé par un sel d'halogénure, c'est-à-dire dont la surface accessible auxdits gaz de fumées est partiellement ou complètement couverte par un sel d'halogénure, ledit composé minéral étant choisi dans le groupe constitué de l'halloysite, des carbonates ou hydroxydes de calcium ou magnésium, et des carbonates de sodium ainsi que de leurs mélanges.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit sel d'halogénure est un sel d'halogénure inorganique.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit composé minéral est de préférence choisi dans le groupe constitué de l'halloysite, de la chaux éteinte, de la dolomie et du calcaire ainsi que de leurs mélanges.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ledit sel d'halogénure est présent en une quantité sur base sèche allant de 0,5 % à 20 % en poids, de préférence de 1 % à 15 % en poids et en particulier de 1,5 % à 10 % en poids de sel d'halogénure sur la base du poids de la composition.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit sel d'halogénure est un halogénure alcalin, un halogénure alcalino-terreux ou analogue, de préférence choisi dans le groupe constitué de NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, MgCl₂, MgBr₂, MgI₂, NH₄Cl, NH₄Br ou NH₄I ou leurs mélanges.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé minéral est sous forme pulvérulente et présente un d₉₀ inférieur à 1 mm et en particulier une taille de particules comprise entre 1 µm et 1 mm.
7. Procédé de préparation d'une composition d'abattement des minéraux lourds dans les gaz de fumées comprenant les étapes de :

- alimentation d'un composé minéral choisi dans le groupe constitué de l'halloysite, des carbonates ou hydroxydes de calcium ou magnésium et des carbonates de sodium ainsi que de leurs mélanges,
- 5 - alimentation en un sel d'halogénure, et
- mise en contact dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure avec formation d'un composé minéral dopé au sel d'halogénure.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ladite mise en contact dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure est
10 réalisée sous agitation.

9. Procédé selon la revendication 7 ou la revendication 8, dans lequel ledit composé minéral alimenté présente une humidité comprise entre 0,1 et 100 g/kg, avantageusement entre 2 et 90 g/kg.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à
15 9, dans lequel ladite mise en contact est effectuée à température ambiante.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à
10, dans lequel ledit sel d'halogénure est sous forme liquide, en phase aqueuse.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans lequel ladite étape de mise en contact dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure est une pulvérisation dudit sel d'halogénure sur ledit composé minéral.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans lequel ladite étape de mise en contact, dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure est un trempage dudit composé minéral dans ledit sel d'halogénure en phase liquide.

30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel ledit sel d'halogénure en phase liquide est une solution aqueuse ou non, présentant une teneur en sel d'halogénure comprise

entre 1 % et la saturation en sel de la solution, notamment entre 1 % et 35 %, de préférence entre 5 % et 27 % en poids par rapport au poids total de ladite solution.

5 15. Procédé selon l'une des revendications 7 à 14, comprenant en outre une étape de séchage et de désagglomération dudit composé minéral dopé au sel d'halogénure, de préférence à une température comprise entre 60 et 200°C, en particulier entre 75 et 170°C.

10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 15, dans lequel ledit sel d'halogénure est un halogénure alcalin, un halogénure alcalino-terreux ou analogue, de préférence choisi dans le groupe constitué de NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, MgCl₂, MgBr₂, MgI₂, NH₄Cl, NH₄Br ou NH₄I ou leurs mélanges.

15 17. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour l'abattement des métaux lourds, de préférence à l'état gazeux, en particulier de mercure et tout particulièrement de mercure métallique Hg⁰ dans les gaz de fumées.

20 18. Utilisation selon la revendication 17 avec une autre matière solide, en particulier en mélange avec un agent basique tel que de la chaux.

25 19. Utilisation selon la revendication 17 ou 18, dans laquelle ledit composé minéral dopé est mis en contact avec les gaz de fumées à une température allant de 70 à 350°C, notamment entre 110 et 300°C et de préférence entre 120 et 250°C.