(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
20 janvier 2011 (20.01.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/006890 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/64 (2006.01) *B01J 20/16* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/060057

(22) Date de dépôt international :
13 juillet 2010 (13.07.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2009/0426 13 juillet 2009 (13.07.2009) BE
61/332,256 7 mai 2010 (07.05.2010) US

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT** [BE/BE]; rue Charles Dubois 28, B-1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve (BE). **UNIVERSITE DE LIEGE** [BE/BE]; Avenue Pré-Aily 4, B-4031 Angleur (BE).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BRASSEUR, Alain** [BE/BE]; Rue Henri Dunant, 28, B-4460 Grâce-Hollogne (BE). **PIRARD, Jean-Paul** [BE/BE]; Rue de Gaillarmont, 68, B-4032 Liège (BE). **LAUDET, Alain** [BE/BE]; Rue Théodore Baron 28, Boîte 4, B-5000 Namur (BE).

(74) Mandataires : **CLAEYS, Pierre** et al.; Gevers & Vander Haeghen, Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2011/006890 A1

(54) Title : SOLID MINERAL COMPOSITION, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE THEREOF FOR REDUCING HEAVY METALS IN FLUE GAS

(54) Titre : COMPOSITION SOLIDE MINERALE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION EN ABATTEMENT DE METAUX LOURDS DES GAZ DE FUMEES

(57) Abstract : The invention relates to a solid mineral composition of heavy metals, in particular mercury, in flue gas, to a method for preparing such a solid mineral compound and to the use thereof for reducing heavy metals, in particular mercury, in flue gas, by placing the flue gas in contact with the solid mineral composition.

(57) Abrégé : 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 Ia composition minérale solide.

"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 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. Par les termes "métaux lourds", on entend principalement les métaux ayant une densité supérieure à 5000 kg/m^3, 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 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 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 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 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 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;

- 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 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 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 dopage éventuel de composés minéraux ainsi qu'à leur effet sur l'abttement 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. 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.

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.

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,

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'halloysite 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.

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 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 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 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, 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, $CaCl_2$, $CaBr_2$ ou CaI_2, $MgCl_2$, $MgBr_2$ ou MgI_2, ou encore NH_4Cl, NH_4Br ou NH_4I 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°, 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 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 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 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 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 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 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...) 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 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, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2, $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2, NH_4Cl, NH_4Br ou NH_4I ou leurs mélanges.

D'autres formes de réalisation du procédé suivant 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 Hg°, présents dans les gaz 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 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 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 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.

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.

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) 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 (Hg°), avec un débit total de 2,8 10^{-6} Nm³/s traverse ce lit. Un détecteur VM-3000 de *Mercury Instruments* permet de mesurer le taux de mercure métallique, à la sortie du réacteur. Préalablement à son arrivée au niveau du détecteur, le gaz traverse une solution de $SnCl_2$, 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 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.

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 (µg 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 (µg 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 (µg 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 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 (µg Hg)/ g d'halloysite dopée.

Exemple 6

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 composition. La capacité d'abattement du mercure mesurée est égale à 447 (µg 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 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 (µg Hg)/ g d'halloysite dopée.

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_4I
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

On répète l'exemple 2 en imprégnant 4 échantillons d'halloysite analogue à celle de l'exemple comparatif par pulvérisation avec des solutions de $MgBr_2$ 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 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.

Exemple 9 : Influence de la température du réacteur

L'exemple 2 est reproduit mais avec solution à 27 % en poids de *$CaBr_2$* par rapport au poids de la solution aqueuse. La quantité de $CaBr_2$ déposée sur l'halloysite après séchage est de 1,2 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. On réalise une courbe 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. 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 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 Nm^3/h 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 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 $\mu g/Nm^3$ en amont et
- 13 $\mu g/Nm^3$ 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 Nm^3/h 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.

REVENDICATIONS

1. Composition d'abattement de métaux lourds dans les gaz de fumées comprenant un composé minéral, de préférence non fonctionnalisé, dopé 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 et dérivés.

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, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2, $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2, NH_4Cl, NH_4Br ou NH_4I ou leurs mélanges.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé minéral est sous forme pulvérulente et présente un d_{90} 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 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.

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

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.

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.

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.

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.

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, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2, $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2, NH_4Cl, NH_4Br ou NH_4I ou leurs mélanges.

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 Hg° dans les gaz de fumées.

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

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/060057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/64 B01J20/16
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/267343 A1 (K.E. FORRESTER) 22 November 2007 (2007-11-22) claims 1-9	1-19
X	US 2008/028932 A1 (J.J. BIERMANN, N. VOOGT) 7 February 2008 (2008-02-07) paragraphs [0009] - [0015], [0031]; claims 1-6	1-19
X	WO 2007/053786 A (E.J. RADWAY) 10 May 2007 (2007-05-10) paragraphs [0027], [0028], [0039] - [0043], [0088], [0089]; claims 1-15	1-19
X	US 6 582 497 B1 (MERCK&CO., INC.) 24 June 2003 (2003-06-24) claims 1-13	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 September 2010	08/10/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Luethe, Herbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/060057

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007267343 A1	22-11-2007	NONE	
US 2008028932 A1	07-02-2008	AT 389447 T	15-04-2008
		CA 2438867 A1	01-08-2002
		DE 60225668 T2	23-04-2009
		DK 1357999 T3	21-07-2008
		EP 1357999 A1	05-11-2003
		ES 2304134 T3	16-09-2008
		JP 2004524955 T	19-08-2004
		WO 02058823 A1	01-08-2002
		NL 1017206 C2	29-07-2002
		NZ 527151 A	30-06-2006
		PT 1357999 E	25-06-2008
		US 2003103882 A1	05-06-2003
WO 2007053786 A	10-05-2007	CA 2628198 A1	10-05-2007
US 6582497 B1	24-06-2003	AU 6819801 A	24-12-2001
		WO 0195997 A1	20-12-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2010/060057

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01D53/64 B01J20/16
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B01D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2007/267343 A1 (K.E. FORRESTER) 22 novembre 2007 (2007-11-22) revendications 1-9	1-19
X	US 2008/028932 A1 (J.J. BIERMANN, N. VOOGT) 7 février 2008 (2008-02-07) alinéas [0009] - [0015], [0031]; revendications 1-6	1-19
X	WO 2007/053786 A (E.J. RADWAY) 10 mai 2007 (2007-05-10) alinéas [0027], [0028], [0039] - [0043], [0088], [0089]; revendications 1-15	1-19
X	US 6 582 497 B1 (MERCK&CO., INC.) 24 juin 2003 (2003-06-24) revendications 1-13	1-19

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 septembre 2010	08/10/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Luethe, Herbert

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2010/060057

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007267343 A1	22-11-2007	AUCUN	
US 2008028932 A1	07-02-2008	AT 389447 T	15-04-2008
		CA 2438867 A1	01-08-2002
		DE 60225668 T2	23-04-2009
		DK 1357999 T3	21-07-2008
		EP 1357999 A1	05-11-2003
		ES 2304134 T3	16-09-2008
		JP 2004524955 T	19-08-2004
		WO 02058823 A1	01-08-2002
		NL 1017206 C2	29-07-2002
		NZ 527151 A	30-06-2006
		PT 1357999 E	25-06-2008
		US 2003103882 A1	05-06-2003
WO 2007053786 A	10-05-2007	CA 2628198 A1	10-05-2007
US 6582497 B1	24-06-2003	AU 6819801 A	24-12-2001
		WO 0195997 A1	20-12-2001