



La terre est une richesse
Nous lui redonnons toute sa valeur

Régénérons vos sols

Pour le site,
une nouvelle vie

Pour vous,
de nouvelles
opportunités

POLLUTEC
2016

Régénérons vos sols

Des experts spécialisés
dans la réhabilitation
des sites pollués

Des solutions adaptées
à tous types de pollution
et tous secteurs d'activité

Une dépollution des sols
effectuée sur site ou
dans des centres spécialisés

L'innovation pour leitmotiv
et la sécurité pour priorité

La gestion des composés mercuriels : retours d'expériences

Pollutec 2016 – 01/12/2016

La gestion des composés mercuriels : retours d'expériences



Pollutec 2016 – 01/12/2016

Colin HENOT – Responsable QHSE / Julien CHIBLEUR – Responsable Travaux

Jérémie LEPLAT – Responsable Technique National

1. Le mercure : un composé complexe
2. Approche HSE d'un chantier « mercure »
3. Un chantier « mercure » : la réalité du terrain
4. Modalités de gestion d'une pollution mercurielle dans les sols
5. Conclusions



Biogénie

1. Le mercure : un composé complexe

POLLUTEC
2016

Dans l'environnement, le mercure se présente sous différentes formes :




- Différentes formes chimiques :
 - Hg^0 ou Hg (0) = mercure élémentaire
 - Hg^+ ou Hg (I)
 - Hg^{2+} ou Hg (II)

- Différentes formes géochimiques et degré d'oxydation et complexé :
 - Inorganique avec degrés 0, I ou II
 - Organiques avec degrés I ou II

Valence	Dénomination	Formule chimique
0	Mercure élémentaire	Hg^0
II	Ion mercurique libre	Hg^{2+}
II	Chlorocomplexes	HgCl^+ , HgCl_2 , HgCl_3^-
II	Hydroxocomplexes	$\text{Hg}(\text{OH})^+$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$
II	Thiocomplexes	HgSR , CH_3HgSR
II	Monométhylmercure	CH_3HgCl
II	Diméthylmercure	CH_3HgCl_2
II	Sulfure de mercure	HgS
II	Sélénure de mercure	HgSe
II	Complexes fulviques et humiques	

Source BRGM – Journées Techniques BRGM – 2013

Les formes principalement rencontrées sur les sites industriels et liées à une activité anthropique sont :

	Composé	Etat physique	Solubilité µg/L	T °C	Conc° vapeur saturante mg/m ³
	Hg ⁰ mercure métal	liquide	20-60	0	2
				20	13,2
				30	29,5
				40	62,4
	HgCl ₂ chlorure mercurique	Solide cristallisé	600-700	11	0,28
				23	0,81
	HgS sulfure mercurique	Solide cristallisé	0,01	20	0

→ Mobile (vers eau/air) : **volatil**
 → Biodisponible en phase vapeur

→ Peu volatil / mobile vers eau
 → Changement de forme en milieu réducteur

→ Stable / non mobile / non volatil
 → Peu biodisponible

Source BRGM – Journées Techniques BRGM - 2013

En phase d'études / investigations, sont recherchés

- Mercure total sur lixiviats (critères ISDI)
 - Mercure total sur brut - éventuellement
 - Méthyl-Mercure rarement pour identification part organique / inorganique
- Etude historique pour aide à la décision

Cette recherche est primordiale pour appréhender :

- **Risques sur site pour les travailleurs**
- **Risques pour usage futur**

Retours d'expérience :

- Découverte de teneurs conséquentes dans l'air ambiant sur un site qui ne présentait qu'au premier abord que des concentrations ponctuelles significatives en Hg Total ;
- Peu de laboratoires standards réalisent une spéciation ;
- Difficulté de cartographie des teneurs.





Biogénie

2. Approche HSE d'un chantier « mercure »

POLLUTEC
2016

Intoxication au mercure : Hydrargisme

- Toxique et écotoxique
- Cible et voies d'intoxication dépendant des composés
 - Voie respiratoire favorisée par la volatilité selon les formes
- **Forme organique (méthylmercure) :**
 - Très toxique en cas d'ingestion
 - Très toxique par inhalation
 - Mutagène
 - Cancérogène
 - Reprotoxique : altération de la fertilité
- **Forme élémentaire (Hg^0) :**
 - Toxicité en cas d'exposition chronique
 - Très toxique par inhalation
 - Reprotoxique : atteinte au développement du fœtus
 - Absorption significative par voie cutanée
- **Forme inorganique (chlorure de mercure, sulfure de mercure) :**
 - Très toxique en cas d'ingestion
 - Corrosif
 - Mutagène
 - Reprotoxique : atteinte de la fertilité



- Protection collective (environnement, voisinage)
 - Abattement des poussières
 - Barrière physique
- Protections personnelles
 - Protection respiratoire
 - Combinaisons et chaussons jetables
- Point de vigilance :
 - Valeur limite d'exposition professionnelle
 - Concentration maximale admissible (recommandation INRS – ed6106)



Procédures opérationnelles – Retours d'expérience

- **Conditions météorologique**
 - ↗ T° = plus de volatilité du mercure
 - Vents = plus de dispersion de la pollution

- **Zonage chantier**
 - Type amiante → séparation vestiaire propre/vestiaire sale

- **Gestion des déchets**
 - Combinaison jetables
 - Cartouches usagées

- **Gestion des eaux usées**

- **Procédure d'arrêt**
 - Seuil d'arrêt pour exposition professionnelle
 - Seuil d'arrêt pour voisinage



Les outils de monitoring en fonction des fractions de mercure :

- Fraction solide (poussières)
 - Collecteur
 - Pompe de prélèvement
- Fraction gazeuse
 - Badge individuel
 - Appareil de mesure (Lumex / Jerome)



- Biométrie (dosage sanguin)



→ Sujets particulièrement sensibles à l'exposition :

- *Femmes enceintes / Enfants / Présentant des déficiences rénales*

The background features a light gray topographic map with contour lines. Overlaid on this are five stylized eyes, each with a dark blue pupil, a light blue iris, and a green sclera. The eyes are arranged in a cluster, with the largest one at the bottom left and others of varying sizes around it.

Biogénie

3. Un chantier « mercure » : la réalité du terrain

POLLUTEC
2016

→ Importance d'une identification en amont des travaux :

- Lixivable ?
- Volatil ?

→ Précaution HSE et gestion totalement différente selon la forme de Hg



D'où l'importance d'apporter une attention particulière à :

- L'étude historique : *avoir connaissance de l'utilisation potentielle ;*
- La méthode d'échantillonnage : *réalisation de carottages sous gaines / pelle mécanique ;*
- La présence de microgouttelettes (délimitation verticale et horizontale)
- La réalisation de test de spéciation (Hg total, MéthylHg et Hg°), dans l'idéal

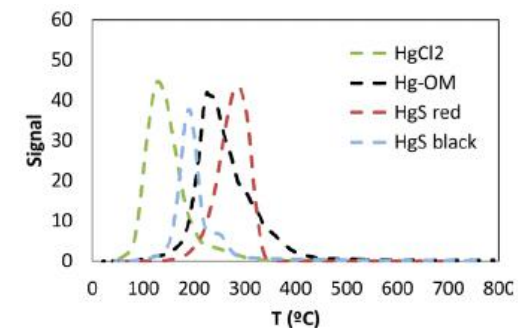
Stratégie :

- Prélèver sous gaine à la géoprobe ;
- Cibler les zones concentrées / très impactées ;
- Sélectionner des échantillons à analyser en fonction de la lithologie (*granulométrie, couleur, aspect...*).



Principe de la spéciation :

- Chauffe des échantillons ;
- Thermo-desorption / quantification au spectromètre (*méthodologie Biester and Scholz 1996*)



En phase chantier :

- Extensions souvent plus importantes
 - Absence d'indices organoleptiques
 - Répartition liées aux poussières
- Limiter les poussières pour éviter les contaminations croisées
- Évaluer et canaliser les forts dégazages en phase terrassement
- Découvertes de produit pur





Biogénie

4. Modalités de gestion d'une pollution mercurielle dans les sols

POLLUTEC
2016



Principales technologies de depollution des sols impactés par du mercure

POLLUTEC
2016

Différentes technologies dépendant :

- Type de mercure : volatilité ou non, mobilité ou non ?
- Contexte d'intervention :
 - Objectifs de réhabilitation / sensibilité du site et de son environnement / usage futur du site
- Présence de produit pur :
 - Collecte / ségrégation et réduction de volume

Sur site/in situ :

- Supprimer le risque de volatilisation
- Supprimer le risque de lixiviation
- Confiner la pollution
- Extraction



Stabilisation / solidification
Désorption thermique

Lavage de sols

Hors site :

- Gestion multi filière

Excavation / Elimination Hors Site

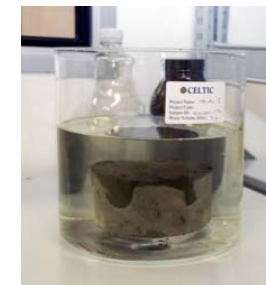
Définition / Objectifs :

- La stabilisation : réduire la disponibilité des contaminants en modifiant leur forme chimique : réduction solubilité ; par exemple la création d'un composé moins soluble, en formant des complexes stables (immobilisation chimique) – cas du lait de chaux utilisé sur produit pur ;
- La solidification : créer une masse solide avec une réduction de la perméabilité associée, réduisant ainsi le risque de mobilisation des contaminants (immobilisation physique) ;
- Des essais de S/S sont nécessaires en amont par la réalisation de mélanges intimes des sols pollués, des matériaux liants (ciments) et des additifs pour produire un matériau homogène et qui se durcit. Une étude de faisabilité en laboratoire interne est réalisée afin de définir/confirmer les additifs nécessaires et les quantités (taux - ratios) auxquels ils pourraient être utilisés.



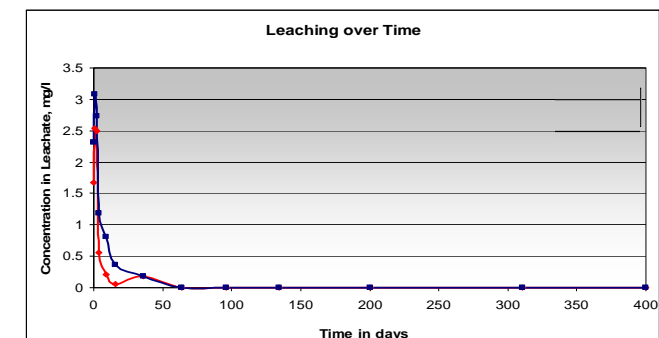
Retour d'expérience S/S Mercure:

- BIOGENIE a réalisé des essais sur des sols présentant des teneurs élevées en Hg adsorbés (jusque 2.000 mg/kg et des teneurs sur lixiviat entre 2 et 10 mg/l)
- Les essais ont été menés dans 2 objectifs :
 - Stabiliser les matériaux en vue d'un enfouissement en casier d'ISDD Stabilisé
 - Stabiliser les matériaux en vue d'une remise en remblaiement sur site dans une alvéole spécifique constituée.
- Les résultats de ces essais ont permis de stabiliser les matériaux physiquement assurant :
 - Stabilisation du matériau conforme aux attentes avec une bonne tenue (résistance,
 - Diminution de la lixiviation du mercure $\ll 2$ mg/l – essais de type « tank tests »



Limites de la méthode :

- Contraintes liées à la réutilisation future du site
- Concentration en Hg sur brut inchangées

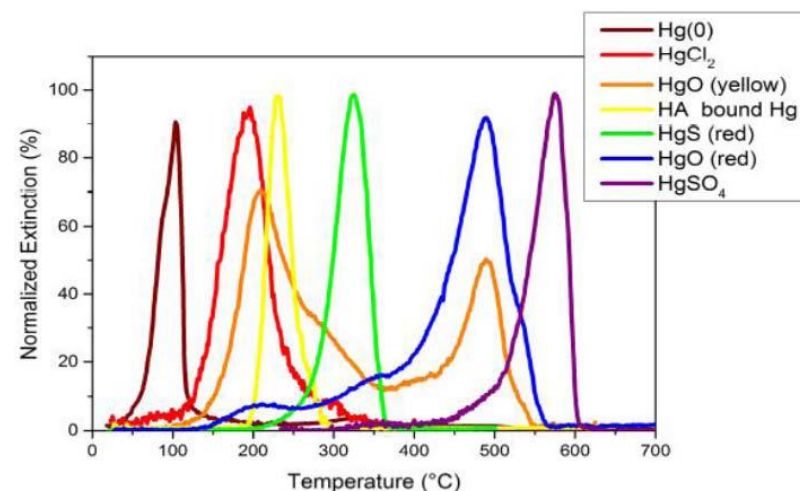


Définition / objectifs

- Le traitement thermique sur site ou in situ, consiste à volatiliser les composés polluants (désorption) par un réhaussement thermique des matériaux à traiter.
- La chaleur peut être générée de différentes manières (injection de vapeur, chauffage par résistances électriques, brûleurs au gaz...) en fonction des conditions d'intervention et des températures ciblées.
- Les polluants volatilisés sont récupérés (mise en dépression) et traités sur site et/ou hors site (produits purs).
- Cette technologie est réputée et éprouvée pour la gestion de fortes concentrations (zones sources) et traitement de zones difficilement accessibles aux technologies d'extraction physiques des polluants, notamment sous bâtiments. Il s'agit également d'une solution radicale.

Objectifs :

Supprimer tout risque de présence de composés volatiles Hg^0 et/ou instable $HgCl_2$

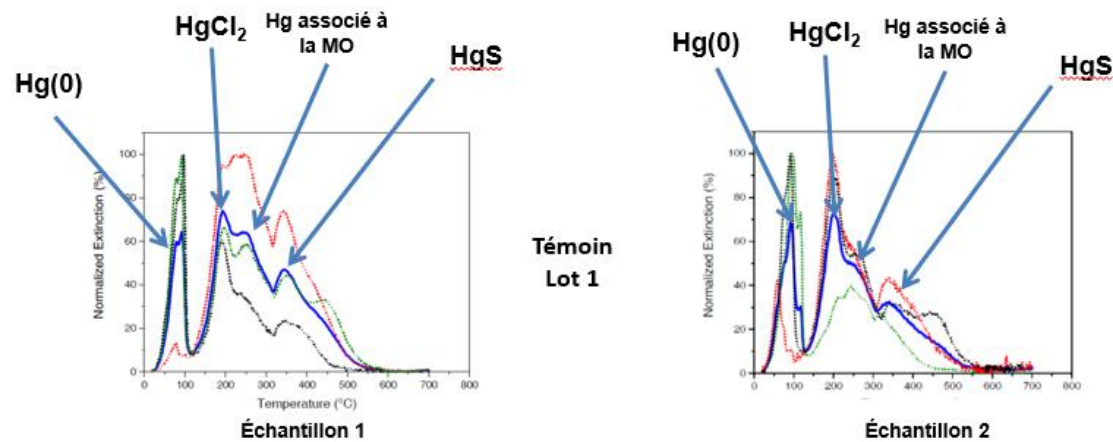


Limites de la méthode :

- Contraintes locales : bâtiments, réseaux etc...
- Concentrations en Hg sur brut résiduelles bien que plus de volatil

Retour d'expériences :

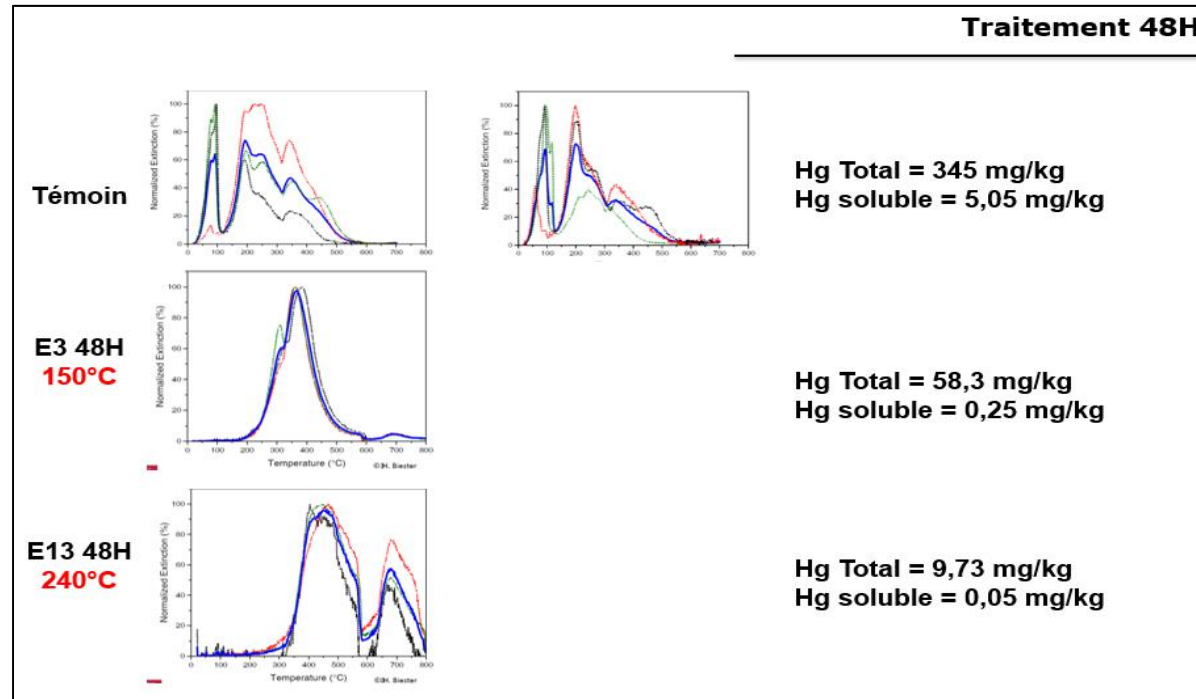
Essais de cinétique de désorption thermique avec analyses spéciation



T = 100 à 260 C sur 12 à 168h



Résultats :



- Disparition du mercure métallique dès 150 °C ;
- Disparition de la plupart des espèces (HgCl₂ et Hg lié à la matière organique) dès 240 °C ;
- Forme résiduelle présente au sein des échantillons : HgS (Sulfure de mercure)

➔ efficacité de la désorption thermique sur les échantillons testés
 ➔ permet de supprimer les formes mobiles du Hg

Le terrassement doit être opéré avec la plus grande rigueur : pas d'indice organoleptique excepté quand mise en évidence de phase libre.

En cas d'une fraction volatile, l'usage d'un LUMEX ou JEROME est très utile



Retour d'expérience :

La maîtrise des poussières est primordiales :

- Base vie / sas / EPI
- Lavage des camions
- Contrôle et monitoring
- Rabattage poussières



La **préparation des matériaux** par criblage est envisageable si les matériaux si prêtent mais doit être faite sous contrôle et collecte des vapeurs, avec une filtration adaptée (*substrat soufré*).

Si criblage insuffisant : lavage de sols...



La collecte d'une phase libre

- Microgoutelletes / lentilles
 - agglomération en « flaques »
 - Fluide et donc difficilement extractible



Retours d'expérience

- Nécessite une méthodologie de récupération minutieuse :
 - *Faible efficacité des système de pompage (pompe péristaltique)*
 - Extraction par aspiration sous vide
 - Ségrégation sur plaque vibrante avec tamisage (shaker table)
 - Collecte locale « à la petite cuillère »
 - Aspiration à la seringue

- Stockage en contenants spécifiques :
flacons ou bonbonne adaptés



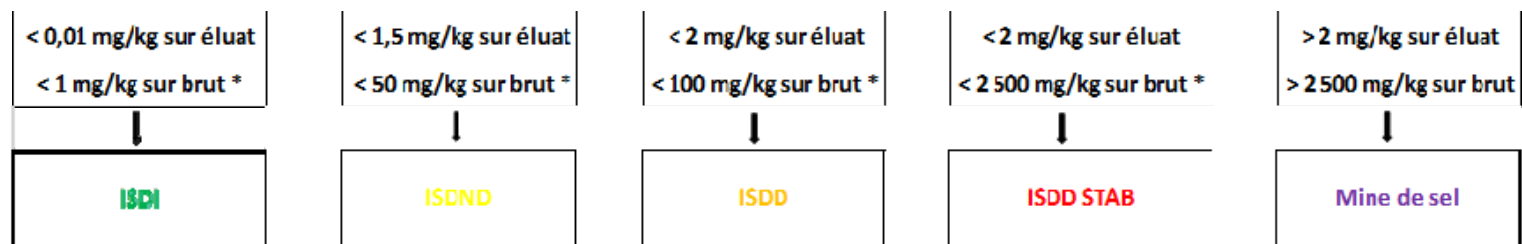
Chantier REX : Collecte et valorisation de 230 kg de Hg liquide
Soit environ 20 litres ($d=13,5 \text{ g/cm}^3$)

L'orientation multifilière est directement dépendante des concentrations **sur brut** **ET sur lixiviat** des teneurs en mercure mesurées.

Gestion des sols avec teneurs adsorbées :

Les critères d'acceptation dépendent directement des arrêtés préfectoraux des centres, des anciennes valeurs guides (FNADE) et des capacités de gestion des matériaux.

Clé de répartition « type » pour mercure adsorbé :



(*) Valeurs dépendant des critères d'acceptation des centres concernés

REX : dans certains centres, comme les mines de sels, un refus peut intervenir pour une raison annexe, sensible pour l'installation : humidité/champignon

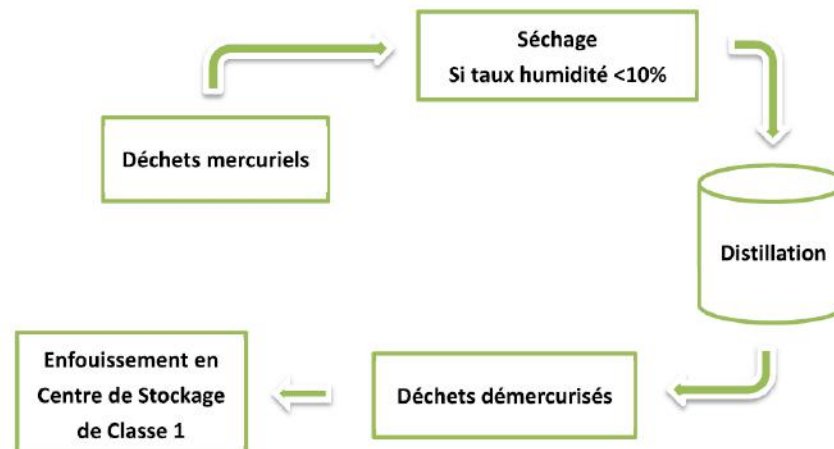
Gestion des produits purs :

Les produits purs, une fois collectés doivent être conditionnés dans des flacons adaptés en verre ou métallique mais spécifique.

Dès lors que le mercure est visible (gouttelettes, flaques,...), celui-ci doit faire l'objet d'une gestion spécifique vers une filière de recyclage. Nettoyé et purifié ce dernier est ensuite revendu.

- Mercure Liquide : VALORISATION
- Déchets Démercurisés : ENFOUISSEMENT en ISDD

En France, Hg Industries au Mans et BATREC (VEOLIA) en Suisse .



Transport France - ADR

Les terres (ou produits) présentant des teneurs en mercure significatives et relevant d'un enfouissement (ISDD Stab/mine de sel) doivent être transportés en semi remorque sous la réglementation ADR.

Le conditionnement de ces matériaux peut être également être réalisé en big-bag adaptés ou mis en fût.

Retour d'expérience

Contenants UN refusé (*défaut de certificat*) bien que commande auprès d'un fournisseur principal.



Transport ADR – Mine de sel

En raison du caractère spécifique du stockage le conditionnement pour mine de sel :

- Pas de produit pur
- Absence de dégazage depuis le fût (contrôle) : ajout CA soufré
- Transport transfrontalier, assurances et cautions...

REX :

L'utilisation de charbon actif soufré + humidité + fût en acier : corrosion liée à la génération de d'acide sulfurique : adaptation de la mise en fût nécessaire.

BIOGENIE a évacué plus de 1.000 fûts de terres fortement impactés (> 2.000 mg/kg Hg).





Biogénie

5. Conclusions

POLLUTEC
2016

- **Le mercure : un composé connu de tous mais qui reste mal connu ou mal abordé : études, approches , spéciation...**
- **La gestion d'un chantier avec contamination mercure :**
 - **Précautions et préparation**
 - **Capacité d'adaptation**
 - **Monitoring et haut niveau d'exigence QHSE**
 - **Management / gestion de déchets**

Pour aller plus loin : snowmannetwork.com (ImaHg) ; rapports BRGM ; INERIS...

POLLUTEC 2016

BIOGENIE EUROPE

SOLutions IDF Sud
Chemin de Braseux
91540 ECHARCON – BP 69
Tél : +33.1.64.56.78.00.

SOLutions IDF Nord
Port de Bruyères-sur-Oise
Chemin du Jacloret
95820 Bruyères-sur-Oise
Tél : +33. 1.34.70.64.60.

SOLutions Rhône-Alpes
355 en Belle Lièvre - RD 77
01500 CHATEAU-GAILLARD
Tél : +33.4.74.46.35.80.



SITES ET SOLS POLLUÉS
NF X 31-620-3
INGENIERIE DES TRAVAUX
DE REHABILITATION

www.lne.fr



SITES ET SOLS POLLUÉS
NF X 31-620-4
EXECUTION DES TRAVAUX
DE REHABILITATION



<http://www.biogenie-europe.fr/>



Biogénie



Une division d'EnGlobe Corp