

1.1. RECONDITIONNEMENT DU TERRIL DE "CERCO DE SAN TEODORO". MINAS DE ALMADÉN (CIUDAD REAL, ESPAGNE).

CONTEXTE

Minas de Almadén y Arrayanes, S.A. (MAYASA) est une société publique appartenant à Sociedad Estatal de Participaciones Industriales (SEPI), qui gère les mines de mercure dans la région de Almadén (Ciudad Real).

Les activités minières ont commencé ici il y a plus de 2000 ans avec une production équivalant à un tiers de la production mondiale historique.

L'exploitation minière et métallurgique d'Almadén se trouve dans les régions connues sous le nom de Cerco de San Teodoro, près de la zone urbaine et de la route qui relie Almadén à Cordoue. Le site comprend des mines historiques et des mines qui sont restées en activité jusqu'en juillet 2003.

Fidèle à sa politique de réduction de l'impact environnemental causé par son activité, Minas de Almadén a entrepris le projet environnemental le plus important de son histoire : le RECONDITIONNEMENT DU TERRIL DE CERCO DE SAN TEODORO.



TERRIL DE CERCO SAN TEODORO MAI 2005. Photo de Paisajes Españoles

Pendant des siècles, le terril de Cerco de San Teodoro a été une décharge pour les résidus stériles provenant des activités d'exploitation minière et les scories de procédés métallurgiques, pour une masse de 3,5 millions de tonnes et une superficie de 10 hectares.

ACTION

Pour décider quel modèle de réhabilitation il fallait adopter, un certain nombre d'études ont été réalisées sur le terril et la zone environnante. Un bilan de ces études a conclu que **les matériaux déversés sur le terril étaient dangereux en raison de leur teneur en mercure** et que la perméabilité du substrat sous-jacent était faible, sans aucune fracture ni aucun changement lithologique perceptible qui pouvaient constituer des voies de drainage préférentiels.

Compte tenu de ces informations, il a été décidé de procéder à la remise en état du terril via encapsulation in-situ pour garantir l'étanchéité de la partie supérieure du terril, empêchant ainsi un nouveau remplissage, et ce pour minimiser les effets sur les eaux souterraines et de surface, et pour réduire la dispersion des matériaux déversés sur le terril qui peuvent affecter les sols environnants.

La remise en état du terril de Cerco de San Teodoro a été entreprise de 2005 à 2008 et a coûté près de 9 millions d'euros.

En plus des tâches environnementales mentionnées ci-dessus, la remise en état du terril de Cerco de San Teodoro a transformé le complexe minier et métallurgique en un espace social et culturel ouvert au public : Parc des mines d'Almadén (www.parqueminerodealmaden.es).

MÉTHODOLOGIE UTILISÉE

Le terril se trouve dans la partie orientale de la zone urbaine et est surélevé par rapport au relief environnant, la base est bien définie, limitée au sud par la route de Cordoue, à l'ouest par d'autres propriétés, et au nord par le chemin de la Virgen del Castillo.

Les matériaux sont empilés sur un terril en dehors du Cerco de San Teodoro, qui s'étend au sud-est et nord-ouest, autour du site minier, et sur un second terril à l'intérieur du Cerco dans la zone sud-ouest.

Les études caractérisant le terril et ses environs ont donné les informations suivantes :

MATÉRIAUX DE COMPOSITION

- Vieux déchets de métallurgie
- Déchets actuels de métallurgie
- Déchets miniers
- Autres

EFFETS ENVIRONNEMENTAUX

- Risques hydrologiques
- Risques atmosphériques
- Utilisation des terres
- Effets sur la vie végétale et animale, processus géophysiques-morphologie et paysage-infiltration

Le plan d'action suivant a été élaboré afin de répondre aux objectifs fixés :

- a) Conformation du terril réaménagement de pentes et des crêtes

- b) Fermeture du terril
- c) Installation d'un système de collecte, de circulation et d'évacuation d'eau
- d) Restauration végétale

A) Conformation du terril

L'objectif de cette étape est le remodelage du terril pour améliorer sa stabilité et l'intégrer aux paysages environnant. Pour ce faire, les matériaux ont été déplacés d'une section du tas vers une autre pour réduire la pente des flancs, ce qui permettra la pose ultérieure d'un ensemble géosynthétique pour sceller le terril.



RÉAMÉNAGEMENT DU TERRIL DE CERCO DE SAN TEODORO MARS 2006 Photo de Paisajes Españoles

B) Fermeture du terril

Le but était d'empêcher l'eau d'entrer dans le terril, et donc de prévenir la formation de lixiviats, la dispersion des matériaux grâce à une isolation physique et thermique et empêcher l'évaporation du mercure sur toute la surface du tas. Un ensemble géosynthétique constitué de 5 couches a été installé.

L'ensemble d'étanchéité comprend : une couche de géotextile, une couche de couverture de bentonite, une couche de polyéthylène haute densité, une couche de géocomposite de drainage, et enfin une couche de géogrille de renfort, ou géocellules, en fonction de l'inclinaison des pentes après le remodelage.



TERRIL DE CERCO DE SAN TEODORO MARS 2007

Les géosynthétiques ont différentes fonctions :

GÉOTEXTILE : La couche de géotextile empêche la formation de trous.

COUVERTURE DE BENTONITE : Cette couche imperméabilise la surface, réduisant la formation des lixiviats et la migration des gaz.

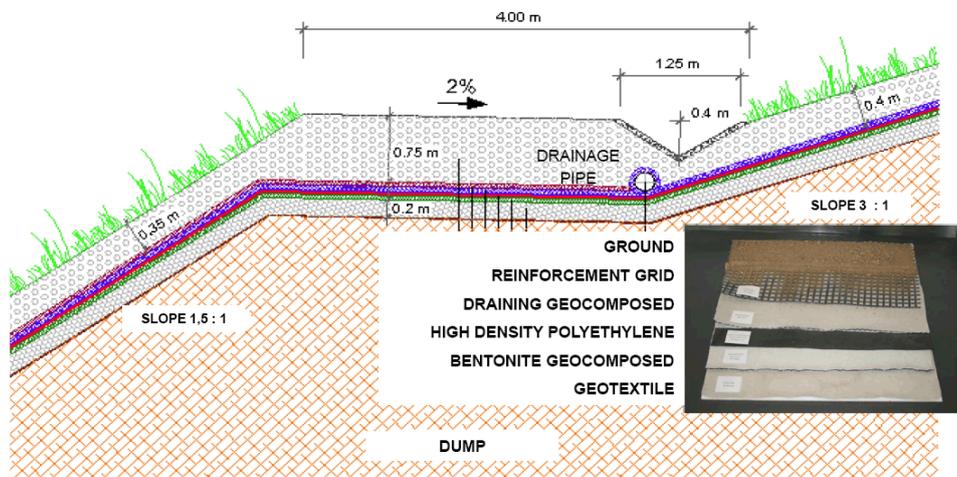
POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ : Correspond à la principale couche de l'ensemble géosynthétique, car elle garantit que la zone est isolée de manière totale et imperméable.

GÉOCOMPOSITE DE DRAINAGE : Cette couche amène l'eau, sépare et filtre la terre sur laquelle est posée le géocomposite.

GÉOGRILLE DE RENFORT SOUPLE 80 kN/m : L'installation de cette couche améliore la stabilité de la terre sur la surface de la plupart des pentes du terril.

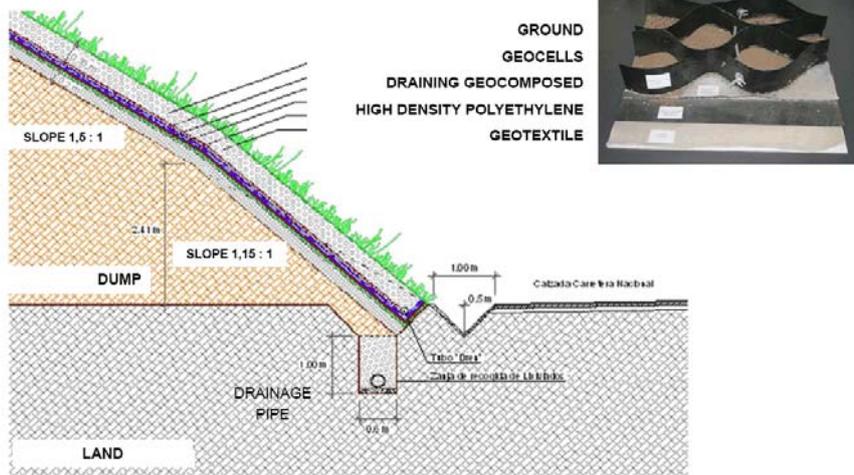
GÉOCELLULES : Les géocellules de drainage sont faites de bandes de polyéthylène haute densité, mises en place pour stabiliser la terre sur les pentes les plus raides.

Les schémas ci-dessous montrent la répartition de l'ensemble géosynthétique, selon la pente.



SEALING SURFACE SCHEME

LOW INCLINATION SLOPE



SEALING SURFACE SCHEME

HIGH INCLINATION SLOPE

C) Installation d'un système de collecte, de circulation et d'évacuation d'eau

Cette étape de l'assainissement vise à prévenir l'érosion qui pourrait affecter la stabilité du terril. Un système de collecte, de circulation et d'évacuation d'eau a été installé, en creusant des fossés, des drains et des canaux qui recueillent les eaux de ruissellement et empêchent l'érosion, qui aurait une incidence sur la stabilité des pentes.

D) Restauration végétale

Cette action vise à restaurer la vie végétale sur la surface réhabilitée et à intégrer le terril dans le paysage environnant. Pour ce faire, 50 cm de terre ont été ajoutés à la surface, soit

un total de 180 000 m³, avant l'ensemencement hydraulique mécanique d'une superficie de 16 ha, pour aider à la régénération végétale.



TERRIL DE CERCO SAN TEODORO JANVIER 2008. Photo de Paisajes Españoles

ÉVALUATION DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Les travaux de reconditionnement ont été achevés en 2008, et les résultats les plus évidents observés ont été :

- L'intégration du terril dans le paysage.
- L'élimination de la dispersion des déchets dans les environs immédiats.
- Des niveaux acceptables d'évaporation du mercure dans l'atmosphère.
- La formation de lixiviats est presque nulle, sans influence sur les cours d'eau ou les eaux souterraines à proximité.

Le contrôle de qualité au cours des travaux, ainsi que les aspects environnementaux significatifs identifiés pour le projet, ont été réalisés conformément au plan de surveillance environnementale (PSE) conçu pour le projet de reconditionnement.

Le suivi post-achèvement établi dans le PSE est toujours en cours.

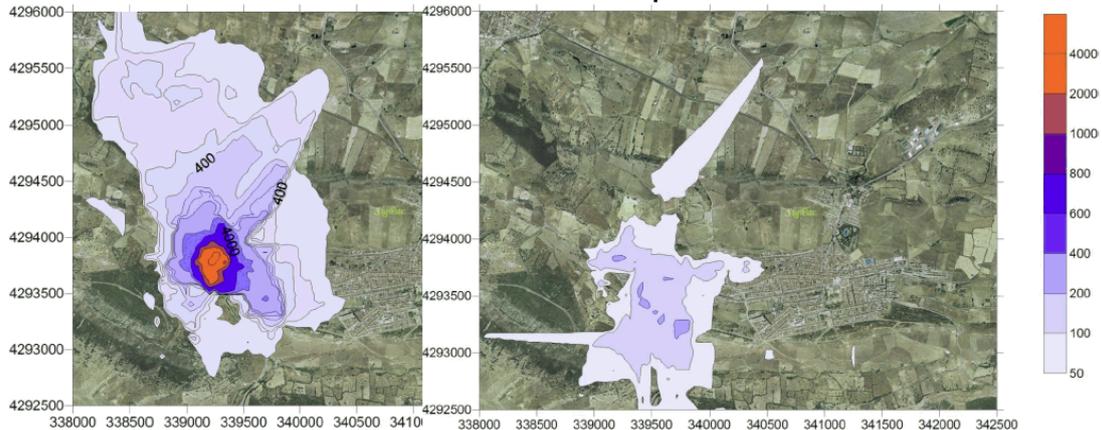
À ce jour, le résultat le plus fiable observé est la baisse des niveaux de mercure dans l'air, comme on peut le voir dans les chiffres ci-dessous, tirés de l'étude des émissions atmosphériques prises pendant et après les travaux de remise en état.



RESTORATION OF THE WASTE HEAP IN THE SAN TEODORO ENCLOSURE

The first results:

Emission to the atmosphere



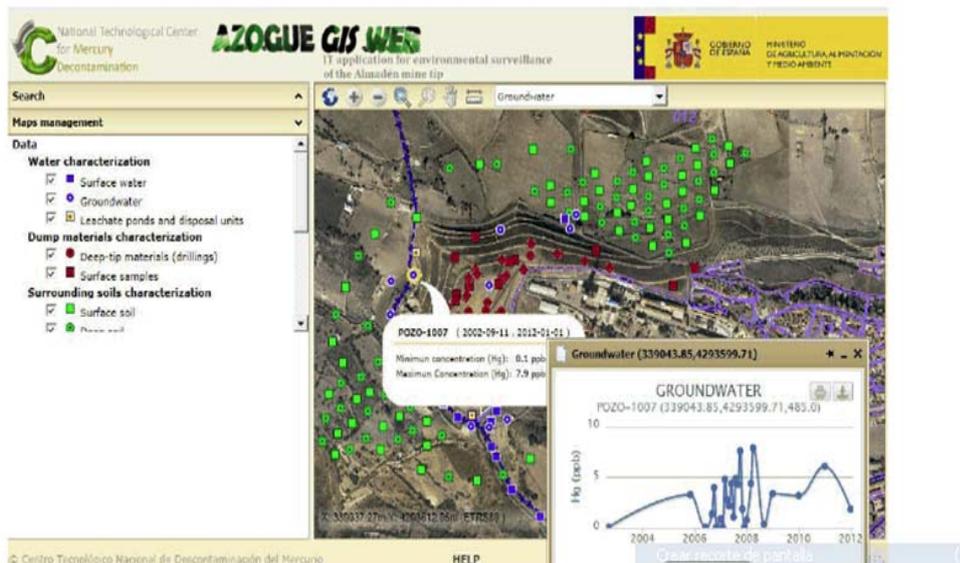
Test in the air during the works (ng/m3)

Test in the air after the works (ng/m3)

Source: Dr Pablo Higuera (UCLM)

En ce qui concerne la qualité de l'eau, bien que dans certaines eaux de surface, une amélioration notable ait été observée, davantage de temps est nécessaire avant que des résultats plus significatifs soient obtenus.

Le développement des données analytiques sur ces eaux peut être vu sur le site web du centre technologique national pour la décontamination en mercure : <http://www.ctndm.es/proyectos/1-in.php> (Application logicielle pour la surveillance de l'environnement du terril des mines d'Almadén), où les données obtenues sont publiées chaque mois dans la section du PSE, qui comprend la collecte d'échantillons mensuels à un certain nombre de points d'eaux en surface et sous terre, autour du terril.



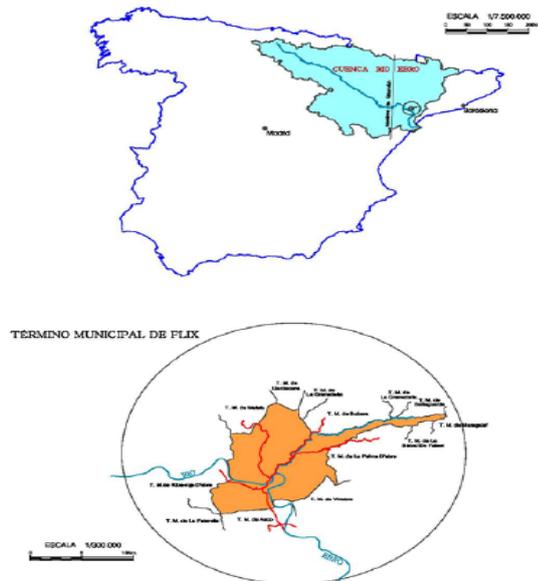
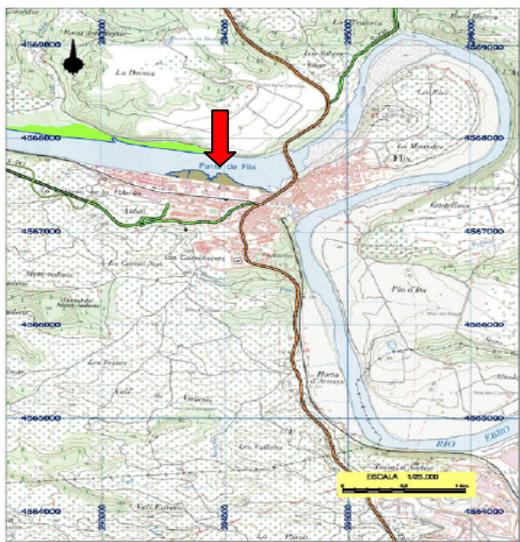
<http://www.ctndm.es/proyectos/1-in.php>

9. DÉCONTAMINATION DU BARAGE DE FLIX (Tarragone, Espagne).

Auteurs : Marc Pujols, chef de projet, et Gracia Ballesteros, directeur adjoint du département Ingénierie et Construction. **ACUAMED**

SOMMAIRE

Le barrage de Flix, situé dans le tronçon inférieur de l'Èbre, conserve dans son bassin quelques centaines de milliers de mètres cubes de boues principalement déversées par une usine chimique située sur la rive droite. Cette boue est le produit résiduel des opérations de l'usine, et se compose de deux éléments chimiques inertes. Il existe trois principaux groupes de contaminants organochlorés : (avec les polluants organiques persistants comme le DDT et les BPC), les métaux lourds (mercure principalement) et les radionucléides.



La concentration des contaminants dans la boue est relativement élevée, et ils peuvent être potentiellement transférés dans l'eau. En fait, une telle transmission a effectivement eu lieu, comme indiqué dans le registre des épisodes spécifiques dans lesquels les limites de tolérance des composants agressifs contenus dans l'écosystème ont été dépassées.

À la lumière de cette situation, le ministère espagnol de l'Environnement a décidé de lancer un processus de conception, d'analyse, de développement, de comparaison et finalement de sélection des moyens grâce auxquels on arriverait à corriger et à prévenir ou à atténuer la transmission de ces éléments toxiques dans l'environnement.

En conséquence, la société d'État Aguas de las Cuenas Mediterraneas, S. A. (ACUAMED) s'est vu confier le projet de l'élimination de la pollution chimique du réservoir à Flix.

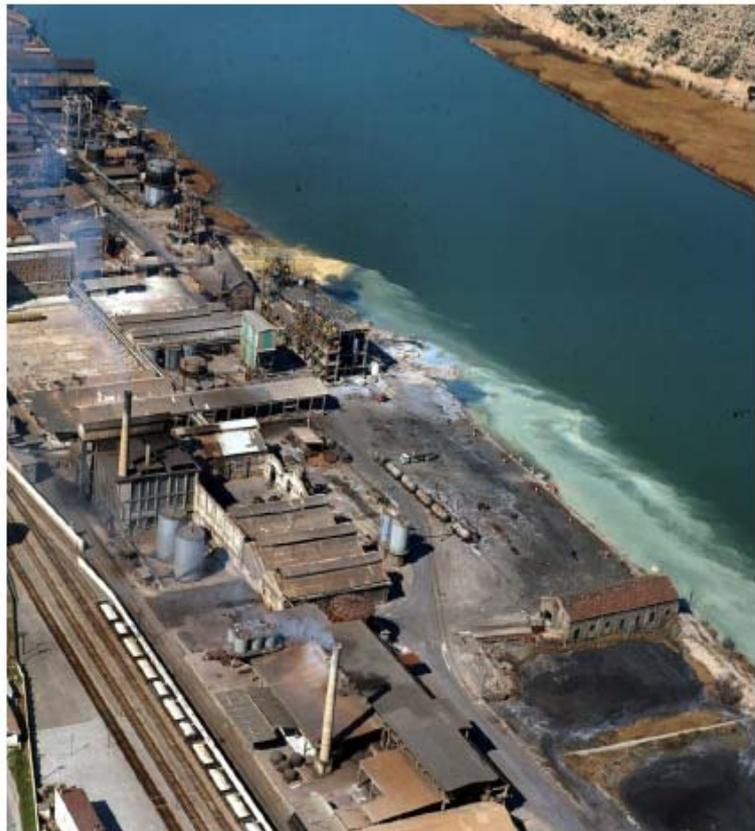
CONTEXTE

L'accumulation d'un dumping historique peut conduire à des situations qui rendent les écosystèmes vulnérables en raison de phénomènes naturels - inondations, vents ou changements brusques de température. Un tel scénario rappelle la situation du réservoir de Flix.

La production de produits chimiques sur les rives de la rivière a commencé à la fin du XIXe siècle, et depuis lors, le genre de substances produites n'a cessé de se diversifier, en fonction des progrès technologiques et de la demande.

Les procédés initiaux étaient basés sur le chlore et la soude caustique, obtenus à partir de la matière première de chlorure de sodium, par un procédé électrolytique à l'aide de mercure. Plus récemment, l'apatite a été introduite en quantités énormes comme matière première pour produire du phosphate di-calcique. L'apatite contient naturellement un pourcentage de radionucléides, qui, au cours du processus de production, sont physiquement déversés. En plus de cela, il faut aussi prendre en considération le fait que certains des contaminants trouvés dans la boue proviennent également du courant naturel en amont de l'usine.

En outre, la morphologie de l'Èbre a considérablement changé au cours du siècle passé. Chaque fois qu'un barrage est construit sur une rivière, la conséquence immédiate est que la réserve d'eau créée augmente la sédimentation, et donc les réservoirs ont tendance à s'encrasser. Le réservoir de Flix ne fait pas exception. La force érosive et le courant naturel de l'Èbre dans cette région ont été réduits après la construction du barrage. Jusque-là, une grande partie des volumes qui avaient été rejetés de l'usine avaient été emportés en aval, mais après la construction du barrage, la majorité des matières déversées sont restées dans le bassin du réservoir.



Par conséquent, il y a trois facteurs de base qui expliquent la sédimentation historique du réservoir de Flix : les polluants de l'usine, la sédimentation des solides résultant du courant de la rivière en amont, et le contrôle du système hydraulique ; et chacun d'eux trouve son origine dans l'intervention humaine.



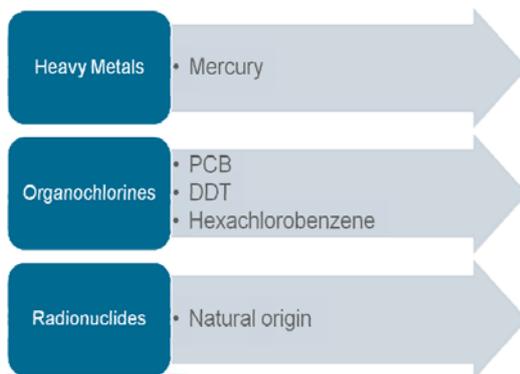
À la lumière de toutes ces données préliminaires, la recherche de solutions a été lancée, afin d'éviter tout risque permanent ou périodique de contamination.

PROCESSUS GÉNÉRANT DES DÉCHETS

Les matériaux qu'on retrouve sur la rive du réservoir à côté de l'usine proviennent principalement de l'activité de l'usine. Les processus qui ont produit ou causé la majorité de ces matériaux qui ont été ou qui se sont déposés sur cette rive sont les suivants :

- a) **La combustion du charbon.**
- b) **La dissolution du sel.**
- c) **Le trichloroéthylène.**
- d) **Le perchloroéthylène et le tétrachlorure de carbone.**
- e) **Le phosphate dicalcique.**

PROCESSUS POTENTIELLEMENT POLLUANTS



Comme mentionné précédemment, les contaminants appartiennent à trois groupes principaux : les radionucléides, les matières organiques et les métaux lourds (mercure principalement).

Compte tenu de la variété des opérations effectuées à l'usine, en plus de ceux déjà mentionnés, il peut y en avoir d'autres en rapport avec des procédés de chloration, comme le DDT (1945-1975), les PCB (1959-1987),

l'hexachlorobenzène, et des sous-produits de réactions diverses.

Principaux contaminants

SOLUTIONS ENVISAGÉES

Les études menées ont établi que les solutions possibles pouvaient être classées en deux groupes selon que les déchets sont finalement conservés dans le réservoir (solutions in-situ) ou, au contraire, recueillis et placés à un autre endroit (solutions ex-situ).

Les éléments clés qui définissent la solution optimale au sein de chaque groupe sont :

- solution in-situ : créer un espace de travail, traiter les déchets et protéger le site contre l'érosion fluviale.
- solution ex-situ : créer un espace de travail, éliminer les déchets et les traiter puis les transporter vers une zone de déversement.

SOLUTION ADOPTÉE

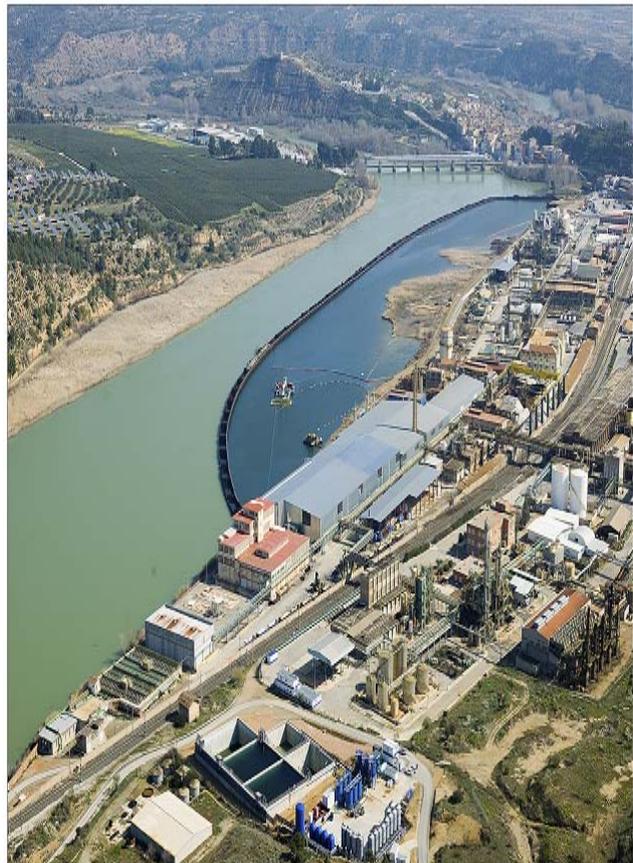
La Commission de surveillance formée par divers organismes gouvernementaux, y compris la Confédération hydrographique de l'Èbre, le ministère de l'Environnement, le Gouvernement de la Catalogne, la municipalité de Flix, le Conseil national de recherches espagnol, le Consortium pour la protection du delta de l'Èbre (CEPIDE) et le promoteur du projet (ACUAMED), après avoir étudié toutes les réponses reçues de la part de plus de 80 organisations consultées pour étudier les possibilités, incluant la possibilité de 'ne rien faire', a décidé que la solution ex-situ était l'alternative la plus sécuritaire pour l'environnement, car elle réduisait réellement le niveau de polluants et qu'elle offrait plus de garanties.¹

Lors de la conception et de la planification des activités, une série de mesures correctives pour minimiser l'impact sur la faune a été examinée, car une réserve naturelle est située en amont non loin du site en question, avec des prairies inondées et diverses espèces animales, comme l'aigle royal, le héron impérial et la loutre.

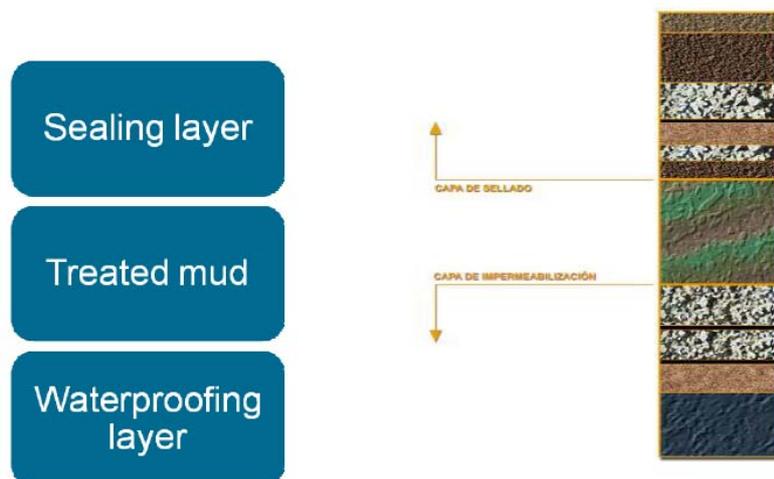
Les travaux à réaliser peuvent être classés comme suit :

LES TRAVAUX PRÉLIMINAIRES

¹ BOE (Journal officiel espagnol), résolution du 25 octobre 2006, du Secrétariat général pour la prévention de la pollution et le changement climatique, formulant une déclaration des incidences environnementales sur l'évaluation du projet de suppression de la pollution chimique du réservoir de Flix (Tarragone).



- La construction d'une double paroi de palplanches de 1300 m de long, renfermant un espace de travail sur la rive droite du réservoir pour isoler la boue de la rivière contaminée, qui doit être construite avant la manipulation de la boue contaminée de façon significative (cette paroi est un élément commun des deux solutions proposées). L'objectif principal est de créer une zone protégée (eau calme), indépendante de l'eau qui coule de l'Èbre, de sorte que lors des opérations (pendant les travaux à l'intérieur du réservoir), la rivière puisse s'écouler à travers un canal sur la rive gauche du réservoir. En cas d'incident durant le processus, la zone de travail restera confinée et n'enverra aucune pollution en aval.
- La construction d'un mur de soutènement en pieux sécants de 1100 m de longueur sur la rive droite du réservoir, afin d'éviter le risque de glissement de terrain de la rive en raison de l'élimination des déchets, et de faire obstacle à tout écoulement souterrain de l'usine dans la rivière.
- La construction d'un égout intercepteur pour les déchets existants à l'usine.
- La construction, à l'intérieur de l'enceinte de l'usine, de divers bâtiments industriels pour abriter l'installation de traitement du matériau extrait et de l'eau, ainsi que des centres de collecte.
- La construction de **sept puits** pour l'approvisionnement en eau des villes situées en aval. L'utilisation est exclusivement réservée aux cas d'urgence.
- L'adéquation et l'étanchéité d'une décharge de classe II à El Raco de la Pubilla, respectant des critères exigeants allant au-delà des critères requis par la législation en vigueur.

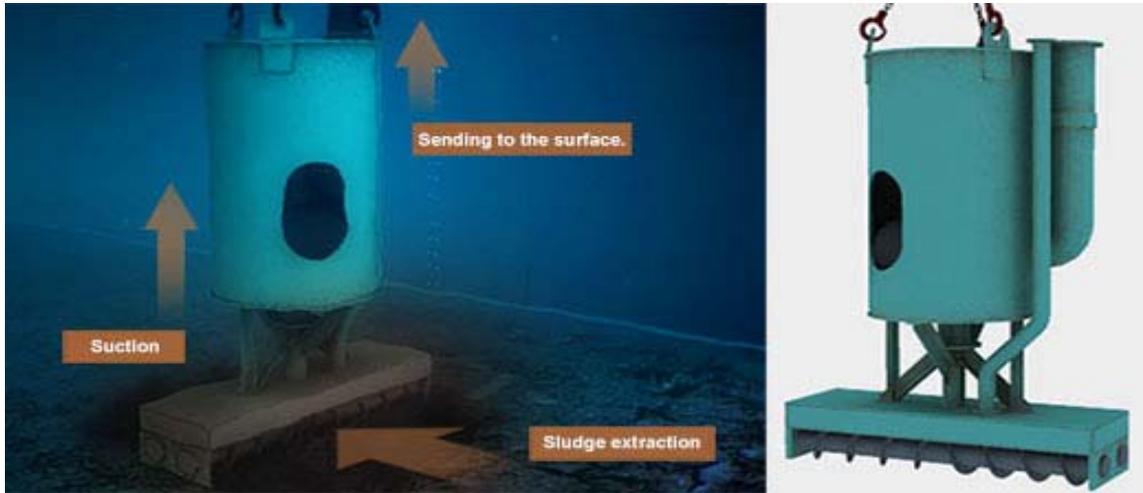


Section transversale de la zone de remplissage

TRAVAUX DE PRODUCTION

Après la construction du site, l'enlèvement des déchets peut se poursuivre

L'élimination de la fraction de boue immergée se fera à l'aide de dragues d'aspiration écologiques, qui opéreront entourées de rideaux en plastique flottant. Cela permettrait de



minimiser la perturbation des contaminants et de créer une dépression dans la zone de dragage, où l'eau sera facilement conservée. Ce système est complété par la mise en place d'une petite pompe qui peut fonctionner lorsque la drague s'arrête. Pour éviter la perturbation des contaminants, le dragage doit être nécessairement faible.

Une fois retiré, le matériel doit être soumis à un certain type de traitement, dont l'objectif (dans la solution ex-situ) est de parvenir à des conditions de déchets qui lui permettent d'être admis pour un confinement définitif dans la zone de déversement fournie.

Le traitement consiste à :

- La **classification de la taille des sols**, en utilisant des tamis et des hydrocyclones, suivie par le **séchage** de toutes les matières extraites, avec des bassins de décantation et des filtres de presse.
- La fraction solide sera classée en fonction de ses concentrations en contaminants, en envoyant des fractions propres directement dans la zone de remplissage, et en traitant spécifiquement ces fractions qui seraient rejetées dans la zone de déversement. Après avoir étudié toutes les possibilités, les traitements choisis (alternatif ou séquentielle) sont les suivants :

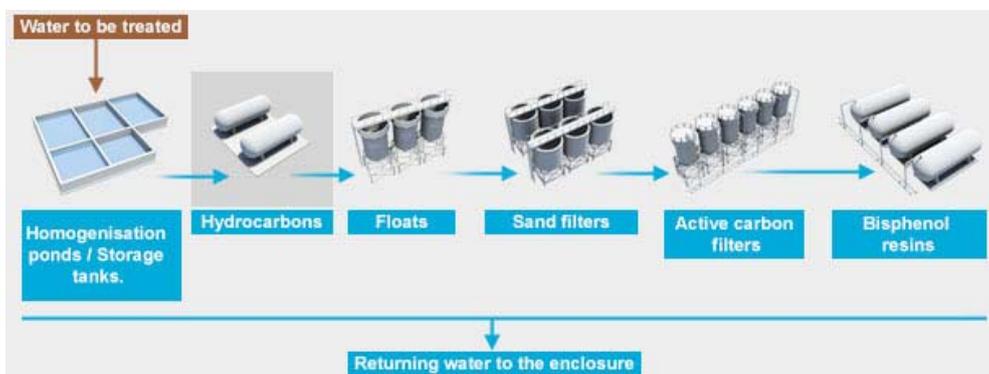
- **La désorption thermique** (Vs les composés organiques) : Le matériau est introduit dans le four de désorption à moins de 350°C afin d'éviter l'évaporation du mercure.

Les gaz issus du four de désorption vont dans un four d'oxydation thermique où ils sont chauffés à nouveau, cette fois à 1100°C. Après cela, la température est refroidie rapidement à moins de 200°C pour éviter la formation de dioxines. Le gaz issu du four d'oxydation thermique passe à travers un filtre en tissu pour recueillir les particules en suspension.

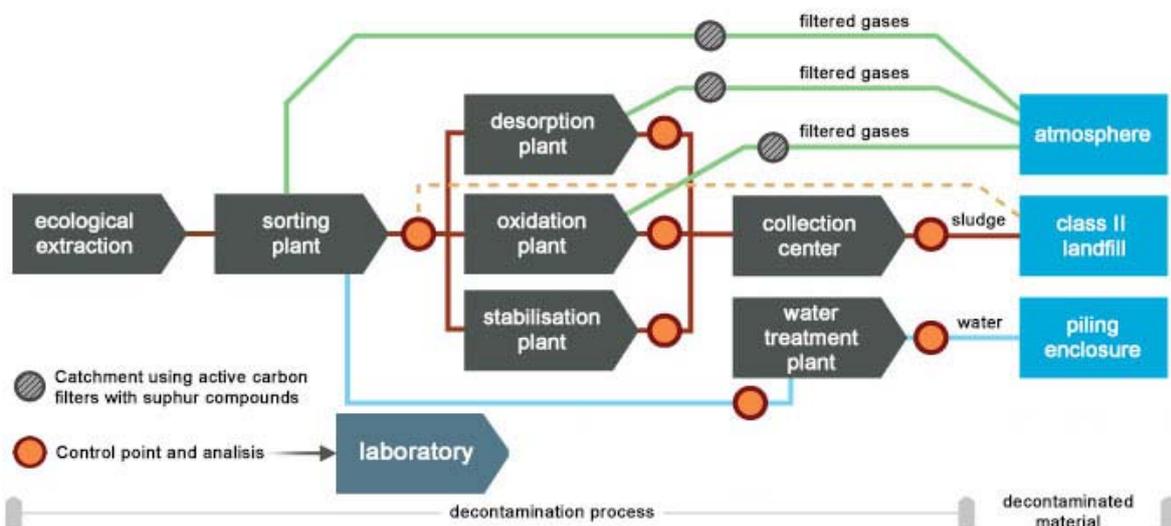
- **L'oxydation** : Si les principaux contaminants des boues déshydratées sont des composés volatils dans des concentrations modérées, ils sont oxydés dans la

cuve de mélange par l'addition de réactifs et d'eau. Après le mélange, le matériau passe dans les réservoirs de réaction. Deux heures plus tard, on obtient un composé inerte qui est insoluble dans l'eau et prêt à être transporté sur le site d'enfouissement.

- **La stabilisation** (Vs les métaux lourds) : Si la boue a de fortes concentrations en mercure et en autres métaux lourds, ils sont traités dans l'unité de stabilisation. En passant par des trémies, la boue est mélangée avec de l'eau, du ciment et des additifs spécifiques pour stabiliser le mercure et éviter sa présence dans le lessivage possible de la boue.
- L'**Eau** est envoyée vers une **station de traitement (STEP)**, dont la capacité est d'environ une centaine de litres par seconde.



Le schéma ci-dessous met en évidence l'importance cruciale des contrôles de contamination à la fin de chaque processus, avant d'approuver la continuation de la chaîne de décontamination. Des consignes de sécurité strictes sont également suivies lors de la manipulation des matériaux, pour éviter tout impact sur les personnes ou l'environnement.



Après le traitement, le matériel sera transporté par camion dans une décharge de classe II (type de décharge conçue pour les résidus qui ne sont ni toxiques ni inertes.)

TRAVAUX DE DÉMANTÈLEMENT

- Fermeture du site d'enfouissement.
- Démantèlement du mur de palplanches.
- Démontage des incepteurs d'eau de surface et repositionnement de la décharge vers le réservoir pour que l'eau de pluie s'écoule.
- Élimination des éléments mobiles et mécaniques de la station de traitement.
- Démantèlement de l'installation et des éléments fixes qui s'y trouvent.
- Renforcement avec des gravats contre la paroi du pieu, le long de la zone où l'extraction de matériau a pris place, à côté de la paroi de protection sécante.

MESURES DE SÉCURITÉ

La santé et la sécurité des personnes, de l'eau et des écosystèmes sont les priorités de ce projet, dont l'objectif est de contrer plus d'un siècle de déversement de déchets et de produits chimiques dans le réservoir de Flix.

Par conséquent, les mesures de sécurité comprennent la mise en place de rideaux en plastique flottant et de la double paroi de palplanches comme déjà souligné, ainsi qu'un contrôle de qualité intensif quotidien de l'eau, en amont et en aval, tant à l'extérieur qu'à l'intérieur de la zone.



Points de contrôle quotidiens de la qualité de l'eau

Ces tests, ainsi que l'analyse du matériel de dragage, sont réalisés dans le laboratoire «sur place», ce où sont présents les équipements suivants :

- Chromatographie en phase gazeuse couplée la spectrométrie de masse.
- Chromatographie ionique avec détection de conductivité.
- Fluorescence atomique.
- Spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans le visible et l'ultraviolet.
- Spectroscopie d'émission induite par le plasma.
- Système d'électrodes sélectives.
- Compteur de rayonnement Alpha avec des détecteurs de soufre zinc.



à

- Compteur de rayonnement Bêta en utilisant un détecteur proportionnel à l'écoulement de gaz.
- Compteur de rayonnement gamma à l'aide de iodure de sodium et d'un détecteur de germanium.

COÛT DU PROJET

Le coût total est estimé à environ 192 M€, avec la répartition suivante des principaux éléments :

Station d'épuration	50 M€
Conditionnement de la zone de déversement	38 M€
Palplanches	21 M€
Mur	15 M€
Dragage	12 M€
Autres	56 M€
Total	192 M€

2. LE DÉMANTÈLEMENT SÛR D'UNE USINE CHLORE-ALCALI À CATHODES DE MERCURE : L'expérience de Solvay et du démantèlement d'une usine d'électrolyse au mercure

AUTEUR : Antonio Caprino. Directeur de Production - Département Électrolyse. SOLVAY IBERICA, MARTORELL.

Le démantèlement d'une usine chlore-alcali à cathodes de mercure est potentiellement l'un des processus les plus susceptibles de provoquer un rejet majeur de mercure dans l'environnement. Cela implique une série d'étapes qui requièrent une planification minutieuse. La quantité et la composition des déchets générés peuvent varier considérablement : gants, scories, équipements de production et conteneurs.

Voici les étapes à suivre dans le démantèlement d'usine chlore-alcali à cathodes de mercure, avec un accent particulier sur les précautions à prendre pour assurer la santé et la sécurité humaine et pour prévenir la contamination de l'environnement, basées sur des brochures d'Euro Chlor sur le démantèlement et l'expérience de Solvay dans ce domaine.

1. Introduction

Au 20^e siècle, l'électrolyse au mercure était couramment utilisée dans la production de chlore à travers le monde, mais l'utilisation du mercure et l'avènement des nouvelles technologies ont contribué à ce que cette technique devienne aujourd'hui largement obsolète. En effet, aucune usine d'électrolyse utilisant cette technique n'a été construite depuis les années 1960.

Étant donné le défi que doit relever le secteur en ce qui concerne le changement de technologie, Euro Chlor (une organisation qui regroupe les fabricants de chlore plupart des pays européens) a entrepris volontairement de cesser la production de chlore à base de mercure en Europe en 2020.

Dans la région méditerranéenne, aucune usine employant du mercure ne devrait être en service en 2020².

Au niveau mondial, un processus similaire est utilisé : en 2002 il y avait 92 usines à base de mercure, alors qu'en 2011, seules 53 étaient toujours en activité. Le PNUE a conclu un accord en 2013 (Convention de Minamata sur le mercure), en vertu de laquelle les usines chlore-alcali à cathodes de mercure cesseront d'opérer entre 2025 et 2035 dans les pays qui ratifient la convention.

Compte tenu de cette situation, il semble approprié d'établir un document de bonnes pratiques à suivre lors de la mise hors service de ces installations.

² Obligation légale du "Plan régional pour la réduction des apports de mercure dans le cadre de la mise en œuvre de l'article 15 du Protocole tellurique". PNUE PAM, 2012.

2. Le cas de Solvay

Solvay est un des principaux producteurs mondiaux de chlore avec 13 usines de production et plus de 2 millions de tonnes de chlore produites par an. Quatre de ces usines utilisent encore la technologie reposant sur le mercure. Entre 2006 et 2011, il y a eu 3 conversions du Hg vers les cellules de la membrane :

2006 à Rosignano, Italie

2007 à Bussi, Italie

2009 à Santo André, Brésil

Deux changements seront achevés en 2013 : Lillo (Belgique), et Tavaux (France).

Sur la base de ces expériences, on donne une explication sur la façon dont le démantèlement d'une usine à cathodes de mercure est géré pendant le processus de changement technologique. Les documents de référence seront cités, avec l'équipe en charge du processus et le détail des opérations à mener au niveau local, le tout basé sur les derniers cas à Rosignano et à Santo André. Enfin, les principaux enseignements tirés de ces processus sont résumés dans une liste de bonnes pratiques à prendre en considération.

2.1 Gestion du processus de démantèlement

2.1.1 Documents de référence

Euro Chlor Env Prot 3, **Lignes directrices pour le démantèlement des usines chlore-alcali à cathodes de mercure.**

Euro Chlor Env Prot 19, **Lignes directrices pour la préparation d'un espace de stockage permanent du mercure métallique au dessus du sol ou dans les mines souterraines.**

Documents locaux, tels que : SHD (Syndicat des Halogènes et Dérivés) France - "**Protocole pour le démantèlement d'une unité d'électrolyse à cathode de mercure**", documents propres à la société (procédures internes, horaires, plans d'action...)

2.1.2 Organisation

Pour entreprendre le processus de démantèlement requis, il a été décidé de mettre sur pied une équipe pour définir comment ces processus devaient être gérés au niveau des différents sites du groupe.

L'équipe était composée d'experts en processus et de spécialistes SSE (Sécurité, Santé et Environnement) qui ont défini le processus et sa portée, et ont créé une base de données techniques sur l'équipement contaminé par le mercure et le traitement recommandé.

L'équipe comprenait également des experts en passation des marchés pour assurer une bonne gestion économique au cours de la période d'investissement.

2.1.3 Les phases du processus d'exploitation

2.1.3.1 Phase 1 : préparation et planification

Une estimation doit être faite sur les déchets contaminés à traiter, y compris la quantité et la concentration de mercure prévues.

De même, il faut décider quels équipements peuvent continuer à fonctionner pendant le processus de mise hors service pour empêcher les travailleurs d'être exposés au mercure et la contamination de l'environnement. Il s'agit normalement d'épuration des gaz et des installations de traitement des eaux usées.

La quantité de matière contaminée à traiter varie entre 1000 et 6000 t par usine (hors bâtiments), une liste non exhaustive est donnée ci-dessous à titre d'exemple :

- Acier au carbone et autres métaux tels que le cuivre et l'aluminium
- Mercure
- Graphite et carbone actif
- Polyester renforcé et non renforcé en PVC, résines de polyester, autres matières plastiques
- Revêtements (ébonite, néoprène et butyl)
- Joints fabriqués à partir de matériaux divers
- Sable et argile
- Équipement électrique
- Béton, briques, moellons
- Autres

Cette liste est utilisée pour définir le traitement de chaque type de déchets, ou s'ils doivent être envoyés à la décharge. Le traitement de chaque type de déchets est décidé en fonction de la description dans la base de données préparée par l'équipe centrale et les dispositions de la législation de chaque pays.

Un point important à garder à l'esprit est que, au début du processus, les récipients métalliques appropriés doivent être mis à disposition pour stocker temporairement le mercure métallique en provenance des électrolyseurs.

Ensuite, un appel d'offres peut être lancé entre les entrepreneurs et un plan détaillé du processus est élaboré. Ce plan doit inclure d'informer les autorités que tous les aspects de déchets ont été envisagés, y compris le traitement, le contrôle environnemental durant le processus de démantèlement et de tout ce qui concerne la protection du personnel impliqué.

Enfin, le nombre de travailleurs requis doit être défini, à la fois les salariés et les travailleurs indépendants, les équipements de protection, la biosurveillance et le contrôle environnemental.

2.1.3.2 Phase 2 : Les opérations

Cette section est divisée en trois étapes.

La première étape, appelée "Santé de base et prescriptions en matière de sécurité" ; elle comprend les opérations suivantes :

- Vidange des installations contenant du Hg métallique et des fluides de procédés.
- Nettoyage minutieux et confinement des différentes cellules contaminées, et, si nécessaire, immersion dans l'eau, pour éviter les émissions de mercure dans l'atmosphère.
- Démontage de l'équipement contaminé (par exemple, anodes, panneaux cellulaires, etc.)

Ce travail doit être effectué par du personnel qualifié, généralement le même que lorsque l'usine était en opération.

Dans **la deuxième étape**, l'équipement contaminé par le mercure est démonté et subit un traitement approprié selon le plan établi. Seul le matériel qui doit rester opérationnel pour des raisons SHE n'est pas démantelé. Ce travail peut être effectué par des sous-traitants s'il n'y a pas assez de personnel permanent.

Enfin, dans **la troisième étape**, le reste du matériel est démonté (par exemple l'équipement de contrôle, les unités de traitement, etc.) Ce travail est fait principalement par des sous-traitants.

3. Photos de l'étude de cas

Voici quelques photos de l'étude de cas qui illustrent les étapes décrites.





Confinement cellulaire (relié à l'unité de traitement de l'air)



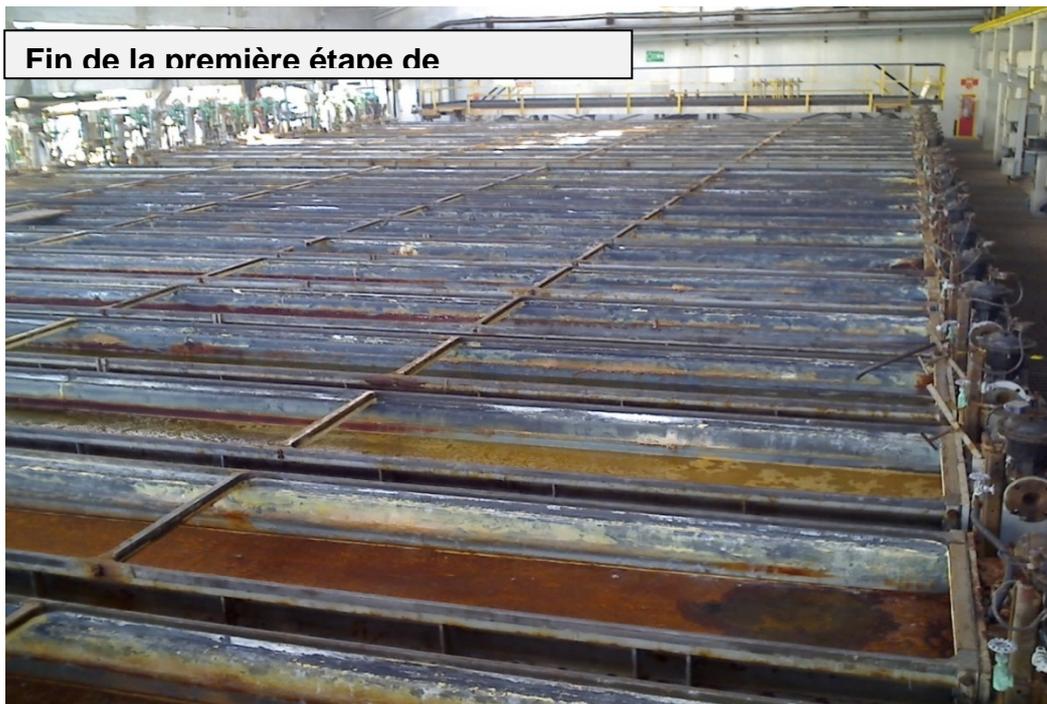
**Zone de travail connectée à l'unité de traitement des effluents,
régulièrement arrosés avec de l'eau**

Plancher de la salle de cellule réaulièrement



Première étape des opérations





4. Les bonnes pratiques apprises

Le démantèlement d'une usine *chlure-alkali à cathodes de mercure* doit être gérée comme un projet spécifique.

- Par une équipe à plein temps.
- Le projet doit être planifié soigneusement en suivant la documentation disponible et selon les spécificités de chaque usine.
- Un certain nombre de choses doivent être définies dans la phase initiale :
 - Comment éteindre la salle des cellules (en une fois ou en plusieurs sections)
 - Quelles cellules devraient rester opérationnelles pour des raisons SHE.

- Énumération des cellules contaminées et des types de déchets avec le traitement correspondant, qui servira en informant les autorités et dans l'élaboration de demandes de la part des sous-traitants.
- La protection des travailleurs et de l'environnement est un aspect crucial. Avant le début des travaux, l'équipement de protection à utiliser, les cellules qui doivent rester opérationnelles pour garantir une exposition minimale, la surveillance de l'environnement et de l'eau et la biosurveillance doivent être déterminés.
- Le personnel doit être qualifié et expérimenté, en particulier les personnes en charge de la vidange des circuits et du démantèlement des cellules contaminées dans la première étape.

Enfin, pour assurer le succès du processus, les éléments suivants sont essentiels :

- Une équipe enthousiaste d'hommes et de femmes engagés dans le projet, en mesure de proposer des solutions innovantes qui améliorent les procédures actuelles.
- Des indicateurs de progrès pour le contrôle et le suivi du projet.

5- Traitement sécuritaire des déchets issus du démantèlement d'une usine de chlore-alcali

Le tableau ci-dessous montre certaines formes de traitement recommandé pour les déchets contenant du mercure dans l'industrie du chlore-alcali, selon le document de référence MTD.

3

Type de déchets	Caractéristiques	Quantités typiques (g/t Cl ₂)	Teneur en Hg avant traitement (µg/kg)	Traitement	Mercure Hg final (mg/kg)
Boues de saumure	Déchets inorganiques	Jusqu'à 20 000, en fonction de la qualité du sel	<0,150	Décharge suivant la stabilisation	
Boues issues du traitement des effluents	Charbon actif	50-400	10-50	Distillation/décharge suivant la stabilisation	Hg récupéré / <10 dans les déchets
Boues de carbone à partir de filtration	Charbon actif	20-50	150-500	Distillation/décharge suivant la stabilisation	Hg récupéré / 20-200 dans les déchets
Filtres d'émission de gaz	Charbon actif	10-20	100-200	Traitement chimique Décharge suivant la stabilisation	Hg récupéré / 20-200 dans les déchets
Boues provenant des réservoirs de stockage, des		Peut contenir de grandes quantités	Haute teneur en Hg en général	Distillation	Hg récupéré

³ Commission européenne (2001) : La prévention intégrée de la pollution (IPPC) - Document de référence sur les meilleures techniques disponibles dans l'industrie de la fabrication du chlore-alcali. http://ec.europa.eu/comm/environment/ippc/brefs/cak_bref_1201.pdf.

Revêtement en caoutchouc	Variable		Variable	Bain acide, cryogénique et/ou incinération de lavage	300
Matériaux recouverts de métal	Contamination de surface		En général, <0,1%	Chaleur, coupe et lavage ou cryogénique	
Parties du bâtiment en acier et en fer		Quantités variables	Inhomogène En général, <0,1%	Bain acide/vendu en tant que déchet	<5-10
Déchets de construction en béton et		Quantités variables	Inhomogène / En général, <0,1%	Enfouissement des déchets dangereux ou d'autres déchets en	>10 /<10

Le tableau ci-dessous montre les déchets typiques générés suite à la mise hors service d'une usine de chlore-alcali et leurs traitements possibles pour la récupération du mercure ⁴

Contamination de matériaux typique			Traitement possible			
Matériaux	Pourcentage typique de Hg w/w	État physique	Traitement physique /mécanique	Lavage à l'eau	Lavage chimique	Autoclavage
Les boues provenant des réservoirs de stockage et des puits	10 - 30	Solide humide				
Boues de bassins de décantation, drains, etc.	2 - 80	Solide humide				
Charbon sulfuré ou iodé provenant de la purification de l'hydrogène	10 – 20	Solide sec				
Carbone provenant de filtres de soude	Plus de 40	Solide humide				
Graphite de décomposeurs	2	Solide poreux				
Caoutchouc/emballage	Variable	Variable				
Brique/béton	0,01 – 0,1	Solide sec				
Composants cellulaires de Hg (anodes, parois latérales, tuyaux...)	Variable	Contamination inhomogène				
Acier (cellules, décomposeurs, ferraille, condenseurs H ₂ , pompes, tuyaux...)	0,001 – 1	Solide avec contamination de surface				
Matériel plastique	<0,1	Solide avec contamination de surface				
Conducteurs en cuivre	0,04	Solide avec contamination de surface				(Pour feuilles souples)
Joint de cellule (couches de béton)	0,01					
Asphalte	1 - 20	Contamination inhomogène				
Béton et sous-sol	Variable	Contamination inhomogène				
Bois	Variable	Contamination				
Sol	Variable	Contamination inhomogène				

⁴ Démantèlement d'usines de **chlore-alcali à cathodes de mercure** 5e édition. Septembre 2009, Euro Chlor

Isolation thermique	0,03	Contamination	Aucun traitement avant déversement
Déchets d'autoclavage	< 0,1 – 0,1	Solide sec poreux	
Sols en bois	0,05 – 0,08	Contamination inhomogène	

3. STABILISATION DES SOLS CONTAMINÉS AUX MÉTAUX LOURDS AVEC DE L'OXYDE DE MAGNÉSIUM FAIBLEMENT CONCENTRÉ

Le traitement de stabilisation avec un produit chimique pH-tampon est une option à considérer lorsque la meilleure solution envisagée consiste à supprimer un sol contaminé par des métaux lourds, sans processus de décontamination, et à le déplacer vers un site d'enfouissement approprié ou une cellule de sécurité. Ce processus de stabilisation chimique minimise la solubilité des métaux lourds.

De la chaux, ou un mélange de ciment et de chaux, sont l'agent tampon habituellement utilisé pour de nombreux types de déchets, mais avec des valeurs de pH élevées obtenues avec de la chaux - un alcali fort -, les lixiviats recueillis dans la décharge peuvent contenir des concentrations élevées de métaux lourds, en raison la redissolution des hydroxydes métalliques formés précédemment.

Si du mercure est présent dans le sol, la possibilité de formation de méthylmercure, ou sa complexation avec la matière organique, comme l'acide humique, doit être examinée attentivement. Dans ce cas, l'agent de stabilisation ne serait pas efficace et l'utilisation d'un agent tampon ne serait pas conseillée.

Les hydroxydes de métaux lourds les plus courants atteignent leur solubilité minimale à un pH compris entre 8 et 10. Dans la stabilisation chimique des sols pollués par des métaux lourds, il doit être utilisé avec un produit alcalin à équilibre de solubilité à cet intervalle de pH, et qui a également un prix compétitif par rapport à la chaux.

L'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$ peut être le candidat le plus approprié, car il a un impact minimal sur l'environnement, il est de faible solubilité et son équilibre pH au contact de l'eau est près de 9,5. Cependant, l'hydroxyde de magnésium naturel (Brucite) n'est guère réactif, et l'hydroxyde sur le marché coûte dix fois plus cher que l'oxyde de calcium ou l'hydroxyde. L'agent le plus abordable est l'oxyde de magnésium faiblement concentré (MgO), qui peut être utilisé en tant qu'agent stabilisant et qui est obtenu à partir de la calcination de la magnésite minérale.

Voici ci-dessous la description de quelques exemples de stabilisation des sols contaminés par des métaux lourds à l'aide de MgO faiblement concentré :

- 1- En 1998, Inabonos S.A. (une société du Groupe Roullier) a entrepris le nettoyage et la décontamination d'une parcelle de 74 408 m² dans un ancien site de Lodosa (Navarre, Espagne), en déplaçant le sol contaminé dans une cellule de sécurité, avec l'objectif de construire un nouveau lotissement.

Le procédé provoquant la contamination était la production d'acide sulfurique à partir de la pyrite. Les déchets générés contenaient des oxydes de fer et des métaux lourds

tels que le cuivre, l'arsenic, le cadmium, le cobalt, le plomb, le nickel, l'étain, le sélénium, le tellure, le zinc et l'antimoine. Après des études de laboratoire, 120 000 m³ de sols pollués extraits du site ont été stabilisés.

La stabilisation est un processus graduel, alternant des couches de terre, d'environ 0,5 m d'épaisseur, avec des couches d'hydrate - obtenu à partir de la calcination de magnésite naturelle et produite et commercialisée par la société Magnesitas Navarras S.A. Cette couche agit comme un lit filtrant par rapport aux couches supérieures. Le pourcentage de stabilisateur ajouté était d'environ 5-6% en poids de la terre contaminée déversée dans la cellule de sécurité. Après le déversement et la stabilisation, la cellule de sécurité a été fermée.

Ainsi, les lixiviats prélevés dans les conduits de la cellule de sécurité peuvent être déversés dans les cours d'eau naturels sans subir de traitement préalable.⁵, à l'exception des effluents à forte teneur en sulfate.

- 2- Dans une ville côtière à proximité de Barcelone, la stabilisation ex situ de 12,5 hectares contenant des cendres de pyrite calcinée avec des minéraux de pyrite, avec une forte concentration de soufre d'une ancienne usine d'engrais minéraux, a été réalisée en utilisant 10% d'oxyde de magnésium faiblement concentré. L'objectif final de ce traitement était de déplacer le sol stabilisé dans une décharge de contrôle de classe II.⁶
- 3- Sur la côte est espagnole, une étude pré-pilote de stabilisation in situ des sols contaminés par le déversement incontrôlé d'une ancienne usine d'engrais a été entreprise avec de l'oxyde de magnésium. La zone traitée couvrait 200 m² et faisait 2 m de profondeur. Les agents stabilisants ont été ajoutés par injection et le sol contaminé homogénéisé à l'aide d'un motoculteur.

Les résultats obtenus montrent que les lixiviats des échantillons stabilisés avec de l'oxyde de magnésium faiblement concentré ont un pH compris entre 9,5 et 10,5, ce qui correspond à l'intervalle optimal pour réduire au minimum la solubilité des métaux lourds.⁷

⁵ José María Chimenos et al. 'Utilización de Magnesita para la estabilización de tierras contaminadas.' *Residuos* 55 (2000) 69-72; 'Control de las aguas de lixiviado de una celda de seguridad de tierras contaminadas estabilizadas con óxido de magnesio de baja ley.' *Residuos* 68 (2002) 44-49).

⁶ José María Chimenos et al. 'Suelos contaminados con metales pesados. Estabilización con óxido de magnesio. Ensayos ex situ - in situ.' *Residuos* 14 (2004) 52-68; 'MgO faiblement concentré utilisé pour stabiliser les métaux lourds dans les sols fortement contaminés.' *Chemosphere* 56 (2004) 481-491.

⁷ José María Chimenos et al. 'Suelos contaminados con metales pesados. Estabilización con óxido de magnesio. Ensayos ex situ - in situ.' *Residuos* 14 (2004) 52-68).